

# PROGRES RECENTS DANS L'ETUDE DES RESONANCES VIBRATIONNELLES

G. AMAT

*Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire, Faculté des Sciences de Paris, France*

## INTRODUCTION

Avant de décrire l'effet des résonances vibrationnelles dans le cas de quelques molécules simples, nous allons d'abord rappeler très brièvement ce qu'on entend par résonance et plus particulièrement par résonance vibrationnelle.

Considérons les différentes vibrations normales d'une molécule polyatomique: à une vibration non dégénérée on associera un nombre quantique  $v_n$ , à une vibration doublement dégénérée on associera deux nombres quantiques  $v_t$  et  $l_t$ . Soit  $H$  l'hamiltonien de vibration-rotation de cette molécule, il peut être développé en série par rapport aux coordonnées normales sous la forme suivante:

$$H = H_0 + H_1 + H_2 + \dots \quad (1)$$

où  $H_0$  est une somme de deux termes

$$H_0 = H_{0v} + H_{0r} \quad (2)$$

$H_{0v}$  et  $H_{0r}$  correspondant respectivement à l'énergie d'un ensemble d'oscillateurs harmoniques et à l'énergie d'un rotateur rigide. Les états propres de  $H_{0v}$  sont définis par les divers nombres quantiques vibrationnels:

$$\langle \dots v_n v_n' \dots v_t l_t v_t' l_t' \dots \rangle \quad (3)$$

Les valeurs propres de  $H_{0v}$ :

$$E_v^0 = \langle vl | H_{0v} | vl \rangle \quad (4)$$

qui constituent l'approximation d'ordre zéro pour l'énergie de vibration de la molécule sont données par la formule suivante:

$$\begin{aligned} \frac{E_v^0}{hc} &= \sum_n \omega_n (v_n + \frac{1}{2}) + \sum_t \omega_t (v_t + 1) \\ &= \sum_s \omega_s \left( v_s + \frac{d_s}{2} \right) \end{aligned} \quad (5)$$

où les indices  $n$  et  $t$  sont respectivement associés aux vibrations non dégénérées et aux vibrations doublement dégénérées, où  $d_s$  désigne le degré de dégénérescence de la vibration  $s$  et où les  $\omega$  sont exprimés en  $\text{cm}^{-1}$ .

Si on utilise maintenant l'hamiltonien  $H$  au lieu de l'hamiltonien  $H_0$ , la partie vibrationnelle de la valeur propre, c'est-à-dire l'énergie de vibration, peut être écrite sous la forme suivante:

$$\begin{aligned}
 \frac{E_v}{hc} &= \sum_s \omega_s \left( v_s + \frac{d_s}{2} \right) && E_v^0 \\
 &+ \left. \begin{aligned} &\sum_{\substack{s \leq s' \\ s' \leq s'}} x_{ss'} \left( v_s + \frac{d_s}{2} \right) \left( v_{s'} + \frac{d_{s'}}{2} \right) \\ &+ \sum_{\substack{l \leq l' \\ l' \leq l}} x_{ll'} l_l l_{l'} \end{aligned} \right\} E_v^{(2)} \\
 &+ \dots\dots\dots E_v^{(n)}
 \end{aligned} \tag{6}$$

Ce résultat est obtenu au terme d'un calcul de perturbation et il importe de bien comprendre sa signification. Le *Tableau 1* résume les différents types

Tableau 1

$\langle vl H_n vl \rangle$	$\xrightarrow{\hspace{2cm}}$	$E^{(2)}, E^{(4)} \dots$
$\langle vl H_n v + \Delta v, l \rangle$	$\left. \begin{array}{l} \xrightarrow{\hspace{1cm}} \\ \xrightarrow{\hspace{1cm}} \\ \xrightarrow{\hspace{1cm}} \end{array} \right\}$	$E_v^0 \neq E_v^0 + \Delta v \xrightarrow{\hspace{1cm}}$
$\langle vl H_n v + \Delta v, l + \Delta l \rangle$		$E_v^0 \simeq E_v^0 + \Delta v \xrightarrow{\hspace{1cm}}$
$\langle vl H_n v, l + \Delta l \rangle$		$\xrightarrow{\hspace{1cm}}$
		résonances accidentelles résonances essentielles

d'éléments matriciels du terme  $H_n$  dans le développement (1) de l'hamiltonien, le symbole  $v$  est écrit pour l'ensemble des nombres quantiques  $v_s$ , le symbole  $l$  pour l'ensemble des nombres quantiques  $l_t$ . Les termes  $E^{(2)}, E^{(4)} \dots$  dans le développement de l'énergie de vibration (6), proviennent soit d'éléments matriciels totalement diagonaux, soit d'éléments matriciels non diagonaux en  $v$ , mais l'influence de ces derniers ne peut être traitée par une méthode de perturbation que si les niveaux qu'ils couplent possèdent des énergies suffisamment différentes:

$$E_v^0 \neq E_v^0 + \Delta v \tag{7}$$

Lorsque ce n'est pas le cas on ne peut plus exprimer l'énergie de vibration sous la forme d'un développement du type (6), on dit que l'on est en présence d'une résonance accidentelle. Par ailleurs, il faut tenir compte des éléments diagonaux en  $v$  mais non diagonaux en  $l$ ; ces éléments couplent toujours des niveaux possédant des énergies très peu différentes, puisque  $E_v^0$  ne dépend pas des  $l_t$ : leur influence donne lieu à ce qu'on appelle des résonances essentielles.

Le *Tableau 2* fait l'inventaire des différentes résonances rotationnelles ou vibrationnelles possibles dans une molécule<sup>1</sup>; on y retrouve les deux types de résonances que nous venons de décrire et qui constituent les résonances vibrationnelles caractérisées par le fait que l'élément de couplage ne dépend pas des nombres quantiques rotationnels  $J, K, M$ .

Il résulte de ce que nous venons de dire qu'une résonance se produira lorsque, d'une part, deux niveaux se trouveront avoir des énergies très voisines et que, d'autre part, il existera, entre ces deux niveaux, un couplage

RESONANCES VIBRATIONNELLES

Tableau 2. Resonances

$$\langle v_s \dots l_t \dots JKM | v_s + \Delta v_s \dots l_t + \Delta l_t \dots J, K + \Delta K, M \rangle$$

essentielle $\langle v v \rangle$	rotationnelle	$\begin{cases} \langle K K + \Delta K \rangle \\ \langle K K \rangle \\ \langle K K \rangle \end{cases}$	$\begin{cases} \langle l l \rangle \\ \langle l l + \Delta l \rangle \\ \langle l l + \Delta l \rangle \\ \langle l l + \Delta l \rangle \end{cases}$	type K type l rotationnelle ...
	vibrationnelle	$\langle K K \rangle$	$\langle l l + \Delta l \rangle$	type l vibrationnelle
accidentelle $\langle v v + \Delta v \rangle$	rotationnelle	$\begin{cases} \langle K K \rangle \\ \langle K K + \Delta K \rangle \end{cases}$	$\begin{cases} \langle l l \rangle \\ \langle l l + \Delta l \rangle \\ \langle l l \rangle \\ \langle l l + \Delta l \rangle \end{cases}$	Coriolis
	vibrationnelle	$\langle K K \rangle$	$\begin{cases} \langle l l \rangle \\ \langle l l + \Delta l \rangle \end{cases}$	

$\langle v v \rangle$ : diagonal par rapport à tous les nombres quantiques $v$ $\langle v v + \Delta v \rangle$ : non diagonal par rapport à au moins deux nombres quantiques $v$	rotationnelle: dépend des nombres quantiques rotationnels ( $J, K$ ) vibrationnelle: ne dépend pas des nombres quantiques rotationnels	$\langle l l \rangle$ : diagonal par rapport à tous les nombres quantiques $l_t$ $\langle l l + \Delta l \rangle$ : non diagonal par rapport à au moins un nombre quantique $l_t$
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

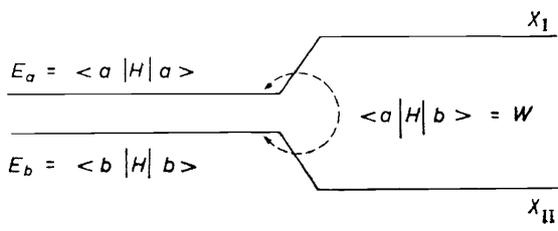


Figure 1

par l'intermédiaire d'un élément de matrice non nul de l'hamiltonien. Cette situation est représentée schématiquement sur la Figure 1. Les valeurs de l'énergie des deux niveaux en résonance,  $X_I$  et  $X_{II}$  sont les valeurs propres de la matrice.

$$\begin{Bmatrix} E_a & W \\ W & E_b \end{Bmatrix}$$

Ce sont donc les racines de l'équation séculaire

$$\begin{vmatrix} E_a - X & W \\ W & E_b - X \end{vmatrix} = 0 \tag{8}$$

d'où

$$X = \frac{E_a + E_b}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_a - E_b}{2}\right)^2 + W^2} \tag{9}$$

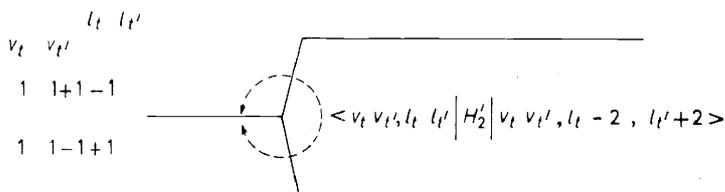


Figure 2

Les résonances essentielles correspondent à une situation normale qui se présente pour toutes les molécules; au contraire une résonance accidentelle ne se produira que si deux niveaux d'énergie de la molécule se trouvent par hasard avoir des valeurs voisines. Nous allons voir cependant que, si l'on se restreint comme nous le faisons à l'étude de résonances vibrationnelles, les résonances accidentelles jouent un rôle beaucoup plus important que les résonances essentielles.

Un exemple de résonance essentielle est donné sur la *Figure 2*: il s'agit du dédoublement vibrationnel du type  $l$  tel qu'on le rencontre dans l'acétylène. Lorsque les deux vibrations doublement dégénérées sont excitées chacune par un quantum ( $v_t = 1, v_{t'} = 1$ ), le nombre quantique  $l = l_t + l_{t'}$  peut être égal à 0 ou  $\pm 2$ . La composante  $l = 0$  comprend deux sous-niveaux qui sont couplés par un élément de l'hamiltonien du second ordre. D'une manière générale les résonances vibrationnelles essentielles (appelées encore résonances vibrationnelles du type  $l$ ) peuvent correspondre à l'un des trois éléments matriciels donnés dans le *Tableau 3* qui résume les résultats obtenus

Tableau 3

Élément matriciel de couplage	Multiplicité de l'axe moléculaire	Type de symétrie des vibrations
$\langle l_t, l_t,   h_2'   l_t \mp 2, l_t, \pm 2 \rangle$	3 4 5 6 7 8 ... $\infty$	$m = m'$
$\langle l_t, l_t,   h_2'   l_t \pm 2, l_t, \pm 2 \rangle$	4 6 8	$m + m' = \frac{N}{2}$
$\langle l_t   h_2'   l_t \pm 4 \rangle$	4 8	$m = \frac{N}{4}$

$$t \in E_m \quad t' \in E_m,$$

par M. L. Grenier-Besson<sup>2</sup>. Le tableau indique à quelles conditions doivent satisfaire la multiplicité  $N$  de l'axe moléculaire et les types de symétrie  $E_m E_{m'}$  des vibrations pour que les éléments matriciels considérés soient différents de zéro. Ces restrictions sont une conséquence de la relation

$$\sum_t \Delta l_t = 0, \pm N, \pm 2N \dots \quad (10)$$

qui est une forme particulière de la condition générale à laquelle doivent satisfaire les éléments matriciels d'un opérateur totalement symétrique<sup>3</sup>.

Il résulte du *Tableau 3* que les résonances vibrationnelles essentielles ne peuvent affecter que deux types de niveaux:

—des niveaux dans lesquels au moins deux vibrations doublement dégénérées sont excitées,

—des niveaux dans lesquels une seule vibration dégénérée est excitée, mais seulement pour les molécules très peu nombreuses possédant un axe de symétrie d'ordre 4,8 ...

On voit en particulier qu'aucune résonance vibrationnelle essentielle ne peut intervenir dans le cas des molécules triatomiques.

La *Figure 3* donne un exemple de résonance vibrationnelle accidentelle: la résonance de Fermi. Cette résonance affecte le niveau  $v_1 = 1$  et le niveau

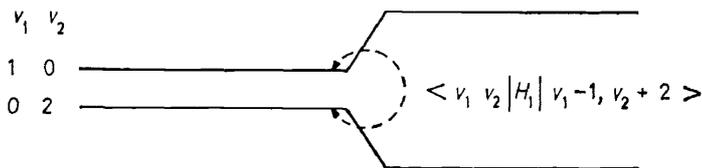


Figure 3

$v_2 = 2$  qui possèdent des énergies voisines dans les molécules pour lesquelles les constantes  $\omega_1$  et  $\omega_2$  intervenant dans l'équation (5) sont telles que

$$\omega_1 \simeq 2\omega_2 \tag{11}$$

Les deux niveaux, représentés sur la *Figure 3*, sont couplés par un élément matriciel non nul de l'hamiltonien du premier ordre. Cette résonance, mise en évidence pour la première fois par Fermi dans le cas de la molécule  $\text{CO}_2$ , affecte donc en particulier les niveaux supérieurs des transitions  $v_1$  et  $2v_2$ . Les caractéristiques de cette résonance accidentelle du premier ordre sont résumées dans la première colonne du *Tableau 4*. Les deux autres colonnes

Tableau 4

1er Ordre	2eme Ordre	3eme Ordre
$\langle vv' v \pm 1, v' \mp 2 \rangle$	$\langle vv' v \pm 2, v' \mp 2 \rangle$	$\langle vv' v \pm 3, v' \mp 2 \rangle$
$q q' q'$	$q q q' q'$	$q q q q' q'$
$H_1$	$h_2'$	$h_3'$
Fermi	Darling et Dennison	Douglas et Sharma
$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{HCN}$
$(v_1, 2v_2)$	$(2v_2, 2v_3)$	$(2v_3, 3v_1)$

donnent des exemples de résonances accidentelles du second ordre et du troisième ordre: la résonance de Darling–Dennison qui affecte les niveaux supérieurs des transitions de  $2v_1$  et de  $2v_3$  de la molécule  $\text{H}_2\text{O}$  et la résonance de Douglas et Sharma qui affecte les niveaux supérieurs des transitions  $2v_3$  et  $3v_1$  de la molécule  $\text{HCN}$ . Les lignes successives du *Tableau 4* indiquent:

—l'ordre de grandeur de la résonance

—la forme de l'élément matriciel de couplage

—le type de l'opérateur  $W$  responsable de la résonance ( $q$  et  $q'$  désignant des coordonnées normales)

—le terme qui contient l'opérateur  $W$  dans le développement de l'hamiltonien  $H$  ou des hamiltoniens transformés  $h'$ ,  $h^\dagger$ .

—les auteurs qui ont décrit ces résonances pour la première fois<sup>5-7</sup>.

—enfin les molécules et les transitions pour lesquelles ces résonances ont été décrites dans les références<sup>5-7</sup>.

Nous allons maintenant étudier comment se manifestent les résonances vibrationnelles en considérant successivement les trois cas suivants:

—une seule résonance accidentelle

—plusieurs résonances accidentelles

—une résonance essentielle et plusieurs résonances accidentelles.

Les molécules  $\text{CO}_2$ ,  $\text{OCS}$  et  $\text{C}_2\text{H}_2$  seront choisies comme exemples pour illustrer ces trois cas.

## PREMIERE PARTIE

### Cas d'une résonance accidentelle unique: application a la molécule de gaz carbonique

En l'absence de résonances l'énergie de vibration d'une molécule triatomique linéaire, comme la molécule  $\text{CO}_2$ , est donnée jusqu'au second ordre par l'équation (6) qui prend la forme suivante:

$$\frac{E_v}{hc} = \omega_1^0 v_1 + \omega_2^0 v_2 + \omega_3^0 v_3 + x_{11} v_1^2 + x_{22} v_2^2 + x_{33} v_3^2 + x_{12} v_1 v_2 + x_{23} v_2 v_3 + x_{13} v_1 v_3 + g_{22} l_2^2 \quad (12)$$

où le coefficient du dernier terme peut encore s'écrire

$$g_{22} = x_{12} l_2 - B \quad (13)$$

$B$  désignant la constante d'inertie de la molécule. Si on représente un état vibrationnel de la molécule par un symbole du type (3), soit ici  $v_1 v_2 l_2 v_3$ , du fait de la résonance de Fermi l'énergie des niveaux  $10^0$  et  $02^0$  est obtenue en cherchant les valeurs propres de la matrice

$$\begin{Bmatrix} E_{(10^0)} & -\frac{k_{122}}{\sqrt{2}} \\ -\frac{k_{122}}{\sqrt{2}} & E_{(0^0 20)} \end{Bmatrix} \quad (14)$$

Plus généralement, les niveaux de vibration vont se trouver groupés en polyades de résonances, les niveaux appartenant à une même polyade possédant des énergies voisines. C'est ainsi que les énergies des niveaux  $11^0$  et  $03^0$  (qui constituent une diade),  $20^0$   $12^0$  et  $04^0$  (qui constituent une triade) seront obtenues en cherchant les valeurs propres des deux matrices.

$$\begin{Bmatrix} E_{(11^0)} & -k_{122} \\ -k_{122} & E_{(03^0)} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} E_{(20^0)} & -k_{122} & 0 \\ -k_{122} & E_{(12^0)} & -2k_{122} \\ 0 & -2k_{122} & E_{(04^0)} \end{Bmatrix} \quad (15)$$

Dans toutes les matrices écrites ci-dessus, les éléments diagonaux sont donnés par la formule (12). Notons que cette formule donne directement non seulement l'énergie de vibration des niveaux qui ne sont pas affectés par la résonance, mais aussi la somme des énergies de vibration des niveaux appartenant à une même polyade de résonance; ceci résulte des propriétés d'une matrice. bien connues de la trace

Le coefficient  $k_{122}$  intervenant dans les éléments non diagonaux des matrices (14) et (15) est le coefficient du terme  $k_{122}q_1(q_{21}^2 + q_{22}^2)$  qui appartient à la partie cubique du potentiel anharmonique développé par rapport aux coordonnées normales. D'une façon plus générale les éléments de couplage apparaissant dans les matrices de résonance sont donnés par la formule suivante:

$$W = \langle v_1 v_2 v_3 | \frac{H}{hc} | v_1 - 1, v_2 + 2, v_3, l_2 \rangle$$

$$= \frac{W_e}{2} [(v_2 + 2)^2 - l_2^2]^{\frac{1}{2}} v_1^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

où

$$W_e = - \frac{k_{122}}{\sqrt{2}} \quad (17)$$

Il résulte de ce qui précède qu'il est possible de déterminer les valeurs d'un certain nombre des coefficients figurant dans l'équation (12) en utilisant

— l'énergie de vibration observée des niveaux qui ne sont pas affectés par la résonance de Fermi

— la somme des énergies de vibration observées pour des niveaux appartenant à une même diade ou triade de résonance.

Cette approche de problème (analyse vibrationnelle linéaire) est résumée dans la *Figure 4* qui indique, d'une part, les niveaux vibrationnels utilisés dans l'analyse et, d'autre part, les constantes qu'il est ainsi possible de déterminer. On voit que sur les dix constantes figurant dans l'équation (12) on peut déterminer par cette méthode six d'entre elles ainsi que trois combinaisons linéaires des quatre constantes restantes. Il est important de noter que, même en considérant des niveaux vibrationnels supplémentaires, il n'est pas possible au moyen d'une telle analyse linéaire d'obtenir la dixième information qui permettrait une connaissance complète des constantes intervenant dans l'équation (12). N'importe quelle combinaison linéaire nouvelle de  $\omega_1^0$ ,  $x_{12}$ ,  $x_{22}$  et  $g_{22}$  peut être utilisée comme paramètre inconnu dont la détermination permettrait d'achever le calcul des dix constantes de l'équation (12). Il est en fait commode de choisir comme inconnue  $x_{12} - 4x_{22}$ .

Si l'on veut aller plus loin il est nécessaire de tenir compte explicitement de la résonance de Fermi, ce qui introduit, outre  $x_{12} - 4x_{22}$ , un second paramètre inconnu:  $k_{122}$ .

La *Figure 5* montre l'influence de la résonance de Fermi sur les deux niveaux  $10^0$  et  $20^0$ . Désignons par  $\Delta$  la différence entre les énergies de vibration de ces deux niveaux calculées en tenant compte de la résonance de Fermi [valeurs propres de la matrice (14)]; désignons par  $\Delta_0$  la différence

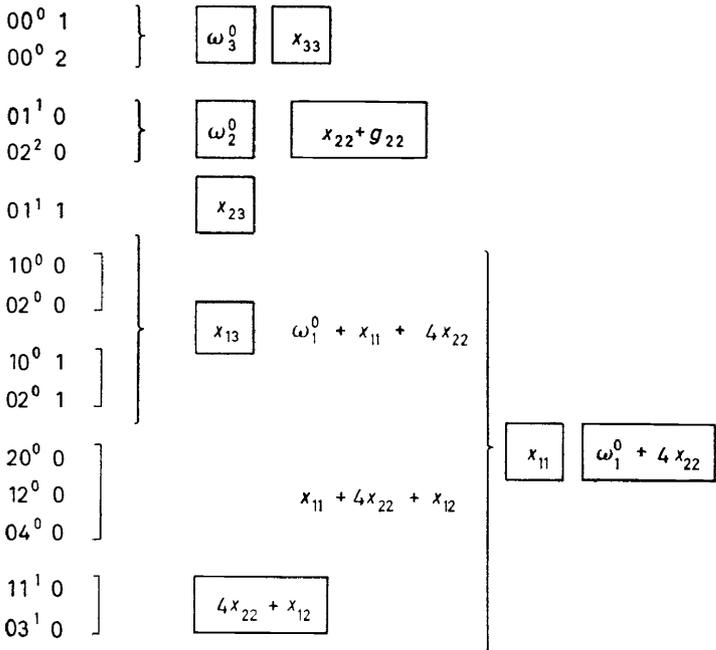


Figure 4

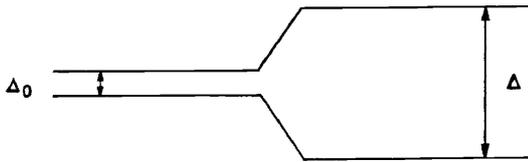


Figure 5

entre les énergies de vibration non perturbées des mêmes niveaux, données par l'équation (12) [éléments matriciels diagonaux de la matrice (14)]. Il est très facile de montrer que  $\Delta$ , qui est connu à partir des spectres, est donné par la relation

$$\Delta^2 = \Delta_0^2 + 4W^2$$

où l'élément matriciel de couplage  $W$  donné par l'équation (16) s'écrit

$$W = W_e = -\frac{k_{122}}{\sqrt{2}} \tag{19}$$

conformément à ce qui est écrit dans la matrice (14). Par ailleurs la différence

$$\Delta_0 = \omega_1^0 - 2\omega_2^0 + x_{11} - 4x_{22} \tag{20}$$

peut être exprimée en fonction des constantes connues qui sont encadrées dans la Figure 4 et en fonction du paramètre inconnu  $x_{12} - 4x_{22}$ ;  $\Delta_0$  apparaît donc comme une fonction linéaire connue de ce paramètre. Par conséquent

l'équation (18) considérée comme une relation entre  $k_{122}$  et  $x_{12} - 4x_{22}$  peut être représentée graphiquement par une ellipse. Cette même équation peut également être utilisée pour d'autres diades de résonance correspondant à des valeurs différentes des nombres quantiques  $v_3$  et  $l_2$ .  $W$  sera donné par l'équation (16) et  $\Delta_0$  pourra dans chaque cas être calculé à partir de l'équation (12). Il devrait donc suffire, pour achever l'analyse vibrationnelle, de dessiner sur un même diagramme les ellipses correspondant aux différentes diades observées dans le spectre, l'intersection de ces ellipses permettant en principe de déterminer  $x_{12} - 4x_{22}$  et  $k_{122}$ .

En fait on s'aperçoit que le problème comporte plusieurs solutions. D'un point de vue algébrique, on peut dire que cette multiplicité des solutions est une caractéristique du "problème séculaire inverse" dans lequel on se propose de déterminer les éléments d'une matrice dont on connaît les valeurs propres. Dans la représentation graphique que nous utilisons cette situation se traduira par le fait que les différentes ellipses que nous venons de définir forment un faisceau (Figure 6). Outre l'incertitude sur le signe de  $k_{122}$  on

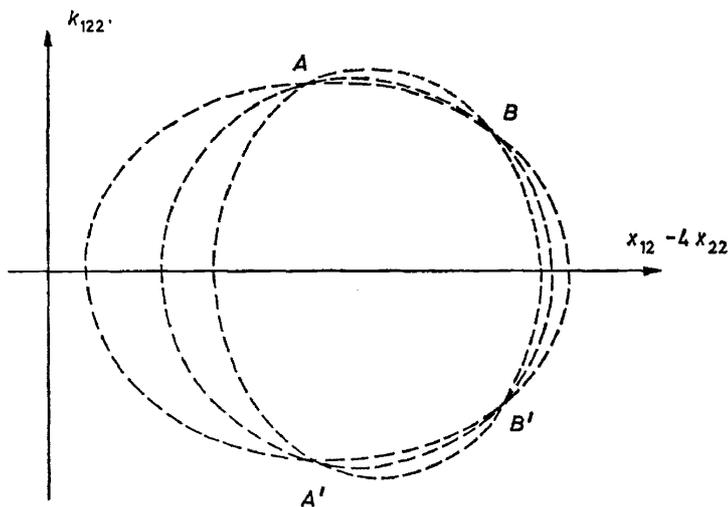


Figure 6

trouve pour  $|k_{122}|$  et  $x_{12} - 4x_{22}$  deux solutions correspondant aux points  $A$  et  $B$  de la Figure 6. Lorsque les points  $A$  et  $B$  sont assez rapprochés, comme c'est le cas pour  $\text{CO}_2$ , si l'on tient compte par surcroît de ce que, compte tenu de termes d'ordre supérieur à deux, les courbes ne sont pas rigoureusement des ellipses, on obtient la situation de la Figure 7 relative à la molécule  $\text{C}^{13}\text{O}_2^{16}$ . Il existe une région assez étendue dans laquelle les courbes sont très rapprochées et presque parallèles les unes aux autres. On n'obtient pas de détermination précise de  $k_{122}$  et de  $x_{12} - 4x_{22}$  mais plutôt une relation entre ces deux paramètres en sorte que le problème comporte encore une inconnue. Cette ambiguïté est illustrée par la Figure 8 qui représente les valeurs observées et les valeurs non perturbées de l'énergie de vibration des deux niveaux de la diade  $10^0_0, 02^0_0$ . On a utilisé pendant de nombreuses

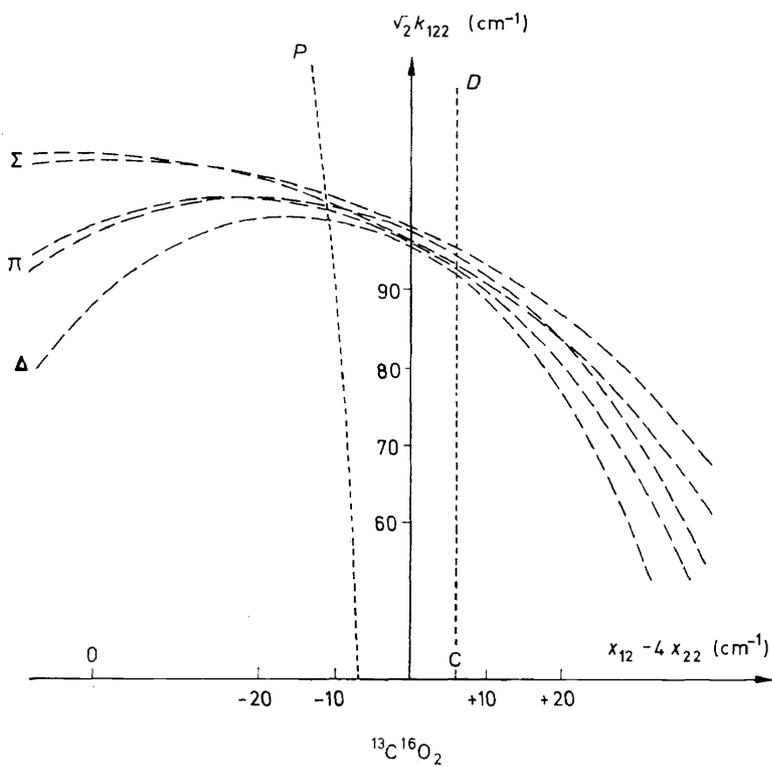


Figure 7

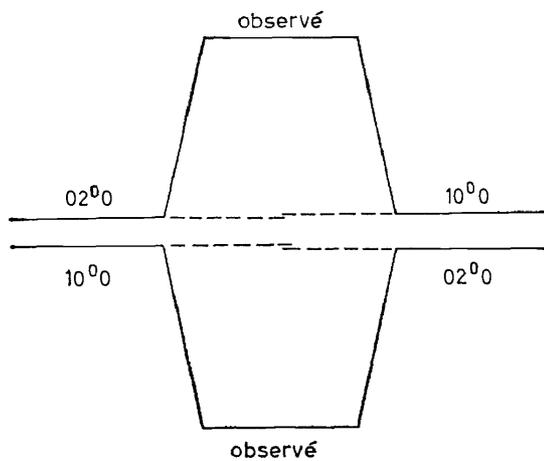


Figure 8

années des valeurs des paramètres vibrationnels qui conduisaient pour les énergies non perturbées à la disposition représentés sur la partie droite de la *Figure 8* ( $E_{10^0_0} > E_{02^0_0}$ ). Depuis deux ans, on a de bonnes raisons de penser<sup>8</sup> que la disposition correcte est celle représentée sur la partie gauche de la figure ( $E_{02^0_0} > E_{10^0_0}$ ).

Pour trouver la réponse correcte il est important de discuter les considérations qui ont été développées pour déterminer la dernière inconnue du problème de l'analyse vibrationnelle. Ces considérations sont de trois types:

- résultats de l'analyse rotationnelle
- mesures d'intensités (compte tenu de l'imprécision de ces mesures, elles ne fournissent qu'un argument qualitatif)
- utilisation de relations théoriques entre les constantes vibrationnelles.

C'est le troisième argument qui fournit la réponse correcte représentée sur la partie gauche de la *Figure 8*. Les deux premiers arguments avaient conduit à la réponse représentés sur la partie droite de la *Figure 8* parce qu'ils étaient utilisés, le premier de façon incomplète, le second de façon erronée.

**(a) Utilisation de relations théoriques entre les constantes vibrationnelles**

Ces relations peuvent être tout d'abord des relations de substitution isotopique. Si l'on considère les deux molécules  $C^{12}O_2^{16}$  et  $C^{13}O_2^{16}$  et que l'on affecte d'un astérisque les constantes vibrationnelles relatives à cette dernière molécule, on peut écrire:

$$\frac{\omega_1^*}{\omega_1} = 1 \tag{21}$$

$$\frac{\omega_2^*}{\omega_2} = \frac{\omega_3^*}{\omega_3} = \frac{k_{122}^*}{k_{122}} = \frac{1 + 2 \frac{m}{M^*}}{1 + 2 \frac{m}{M}} \tag{22}$$

où  $m$ ,  $M$  et  $M^*$  désignent respectivement les masses des noyaux  $O^{16}$ ,  $C^{12}$  et  $C^{13}$ .

Dans le cas des molécules triatomiques symétriques on peut également utiliser une relation qui existe entre les constantes  $x_{22}$ ,  $x_{l_2l_2}$ ,  $k_{122}$ ,  $\omega_1$  et  $\omega_2$ . Cette relation est la suivante:

$$x_{22} + 3x_{l_2l_2} = -\frac{k_{122}^2}{2} \left( \frac{1}{\omega_1} - \frac{1}{2(2\omega_2 + \omega_1)} \right) \tag{23}$$

Compte tenu de l'équation (13), le premier membre de cette relation peut être exprimé en fonction de la constante d'inertie  $B$ , des quantités connues encadrées sur la *Figure 4* et du paramètre inconnu  $x_{12} - 4x_{22}$ . Par ailleurs les constantes  $\omega_1$  et  $\omega_2$  satisfont aux relations suivantes:

$$\omega_1 = \omega_1^0 - x_{11} - x_{12} - \frac{1}{2}x_{13} \tag{24}$$

$$\omega_2 = \omega_2^0 - 2x_{22} - \frac{1}{2}x_{12} - \frac{1}{2}x_{23} \tag{25}$$

Elles peuvent également être exprimées en fonction des quantités connues encadrées sur la *Figure 4*, il en résulte que l'équation (23) considérée comme une relation entre  $k_{122}$  et  $x_{12} - 4x_{22}$ , est l'équation d'une parabole. Cette parabole  $P$  a été tracée sur la *Figure 7*: on voit qu'elle coupe franchement la famille des ellipses relatives à la molécule  $C^{13}O_2^{16}$ , ce qui permet une détermination de  $k_{122}$  et de  $x_{12} - 4x_{22}$ . La théorie incomplète de l'analyse rotationnelle à laquelle nous avons fait allusion ci-dessus conduisait pour ces deux paramètres à des valeurs différentes correspondant, sur la figure, à l'inter section des ellipses avec la droite  $D$ .

On a représenté sur la *Figure 9* les ellipses et la parabole de la *Figure 7* relatives à  $C^{13}O_2^{16}$ , mais aussi les ellipses et la parabole relatives à la molécule

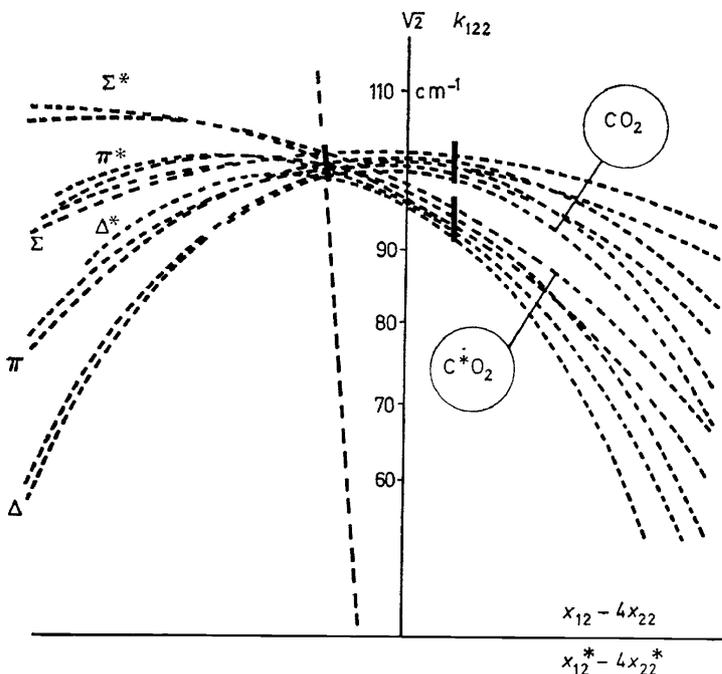


Figure 9

$C^{12}O_2^{16}$ . Sur la *Figure 9* les grandeurs relatives à la molécule  $C^{13}O_2^{16}$  ont été affectées d'un astérisque. Il est à noter que si l'on a porté en abscisses  $x_{12} - 4x_{22}$  pour l'une des molécules et  $x_{12}^* - 4x_{22}^*$  pour l'autre molécule, on a porté en ordonnées pour les deux molécules la constante  $k_{122}$  relative à  $C^{12}O_2^{16}$  [il est très facile de passer de  $k_{122}^*$  à  $k_{122}$  au moyen de la relation (2)]. La *Figure 9* montre donc que l'intersection de la parabole et des ellipses fournit pour les deux molécules  $C^{12}O_2^{16}$  et  $C^{13}O_2^{16}$  des constantes  $k_{122}$  et  $k_{122}^*$  qui satisfont bien à la relation isotopique (22). Au contraire l'utilisation de l'analyse rotationnelle sous sa forme incomplète conduit pour les deux molécules à des valeurs de  $k_{122}$  incompatibles représentées sur la *Figure 9* par les deux segments verticaux se trouvant à droite de l'axe des ordonnées.

**(b) Utilisation de l'analyse rotationnelle**

La résonance de Fermi a pour effet d'écartier les deux niveaux de vibration d'une diade, mais de rapprocher les valeurs des constantes d'inertie des deux niveaux en résonance. On peut le voir sur la *Figure 10* dans laquelle la partie inférieure est relative aux énergies de vibration et la partie supérieure aux constantes d'inertie.

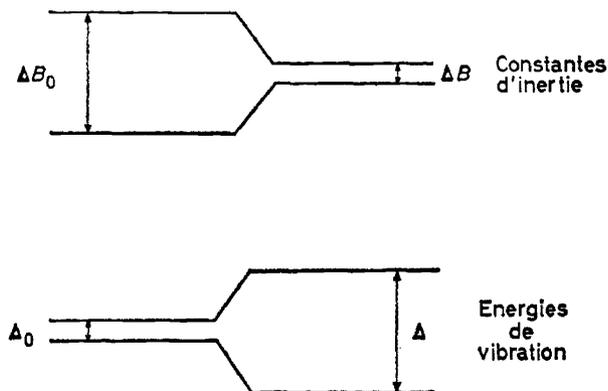


Figure 10

Si on ne tient pas compte de la résonance de Fermi, la constante d'inertie d'un niveau vibrationnel  $v_1v_2^2v_3$  est donnée par la formule :

$$B_0^{v_1v_2v_3} = B_0^{000} - \alpha_1v_1 - \alpha_2v_2 - \alpha_3v_3 \quad (26)$$

$\Delta B_0$ , dans la *Figure 10*, désigne la différence des constantes d'inertie  $B_0$  pour les deux niveaux  $10^00$  et  $02^00$ . L'équation (26) donne directement la valeur de la constante d'inertie pour les niveaux qui ne sont pas perturbés par la résonance de Fermi; elle permet également de calculer la somme des constantes d'inertie pour des niveaux appartenant à une même polyade de résonance. Ceci permet de calculer, à partir de constantes d'inertie observées, les paramètres  $B_0^{000}$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  qui interviennent dans l'équation (26).

La résonance de Fermi donne lieu à un mélange des fonctions d'ondes des états en résonance; il en résulte que les constantes d'inertie  $B$  observées pour les deux niveaux d'une diade seront plus voisines l'une de l'autre que ne l'étaient les constantes non perturbées  $B_0$ . Ceci est illustré sur la *Figure 10* où l'on a désigné par  $\Delta B$  la différence des constantes d'inertie  $B$  qu'on peut calculer en tenant compte de la résonance de Fermi pour les deux niveaux de la diade  $10^00$ ,  $02^00$ .

Les résultats de l'analyse rotationnelle ont été utilisés de la façon suivante pour déterminer la dernière inconnue du problème de l'analyse vibrationnelle :

—on détermine comme nous venons de l'expliquer les valeurs des coefficients intervenant dans l'équation (26), ce qui permet de calculer les constantes d'inertie  $B_0$  pour tous les niveaux et en particulier la différence  $\Delta B_0$  pour les deux niveaux de la diade,

—on montre<sup>9, 10</sup> que les quatre grandeurs représentées sur la *Figure 10* sont liées par la relation :

$$\frac{\Delta B}{\Delta B_0} = \frac{\Delta_0}{\Delta} \quad (27)$$

— à partir de  $\Delta B_0$  calculé comme il vient d'être dit et de  $\Delta B$  et  $\Delta$  mesurés sur les spectres, l'équation (27) permet de calculer  $\Delta_0$

— de  $\Delta_0$  on peut déduire la valeur de  $x_{12} - 4x_{22}$

— cette valeur, correspondant au point *C* de la *Figure 7*, permet d'obtenir  $k_{122}$  en considérant l'intersection de la droite *D* et des ellipses.

Comme nous l'avons dit cette méthode conduit pour les énergies de vibration non perturbées de la diade  $10^0 02^0$  aux valeurs représentées sur la partie droite de la *Figure 8*. La raison pour laquelle elle ne fournit pas les résultats corrects obtenus au moyen de la méthode décrite dans le paragraphe précédent est que la formule (27) cesse d'être valable lorsque la résonance de Fermi est très forte, comme c'est le cas dans la molécule  $\text{CO}_2$ . Il faut alors<sup>8</sup> utiliser, au lieu de l'équation (27), l'équation suivante :

$$\Delta B = \frac{\Delta_0}{\Delta} \Delta B_0 + \frac{4W_e}{\Delta} \delta \quad (28)$$

où  $\delta$  est un coefficient qui exprime la variation du terme de couplage de Fermi avec le nombre quantique rotationnel  $J$  :

$$W_{vJ} = W_e + \lambda_1 v_1 + \lambda_2 (v_2 + 2) + \lambda_3 (v_3 + \frac{1}{2}) + \delta J(J + 1) \quad (29)$$

Ce coefficient  $\delta$  est de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{CO}_2$ .

On peut donc dire que, dans le cas de la molécule de gaz carbonique, l'équation (27) et la *Figure 10* correspondent à une théorie incomplète de l'analyse rotationnelle. Cette théorie a conduit aux résultats erronés représentés sur la partie droite de la *Figure 8*. Une théorie complète de l'analyse rotationnelle décrite par l'équation (28) et la *Figure 11* conduit à des résultats en accord avec ceux de la méthode exposée dans le paragraphe précédent (méthode qui consiste à utiliser des relations théoriques existant entre les constantes vibrationnelles).

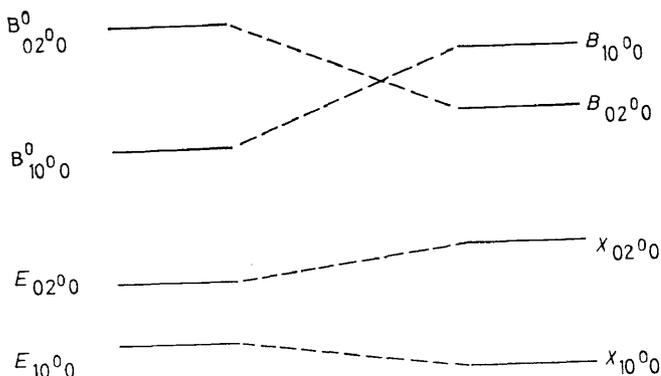


Figure 11

(c) **Considérations sur les intensités**

Considérons les deux bandes  $\nu_1$  et  $2\nu_2$  du gaz carbonique. Ces bandes, inactives en infrarouge, sont observées dans le spectre de diffusion Raman. La bande la plus intense est celle correspondant à la fréquence de vibration la plus élevée, ce qui a suggéré à de nombreux auteurs que le niveau  $10^0$  devait avoir une énergie plus grande que le niveau  $02^0$  puisque l'intensité d'une fondamentale doit être plus grande que celle d'une première harmonique. Cet argument s'accordait donc avec les conclusions de la théorie incomplète de l'analyse rotationnelle évoquée dans le paragraphe précédent pour conduire aux résultats représentés sur la partie droite de la *Figure 8*. L'argument repose en fait sur la proposition suivante: lorsque les niveaux supérieurs de deux transitions sont couplés par une résonance de Fermi qui perturbe leurs positions, la bande perturbée la plus intense est associée à la bande non perturbée la plus intense. Il est facile de voir que cette proposition reflète une idée préconçue assez répandue mais erronée.

Nous allons d'abord considérer le cas d'une résonance exacte, c'est-à-dire le cas où les deux niveaux non perturbés seraient rigoureusement confondus. Si l'une des transitions non perturbées a une intensité négligeable devant celle de l'autre transition, par suite de la résonance de Fermi les deux bandes perturbées sont déplacées en fréquence et elles possèdent des intensités égales [*Figure 12 (a)*]. Si maintenant on suppose que les deux transitions non perturbées ont des intensités égales, l'influence de la résonance de Fermi se traduit encore par un déplacement en fréquence, mais toute l'intensité se

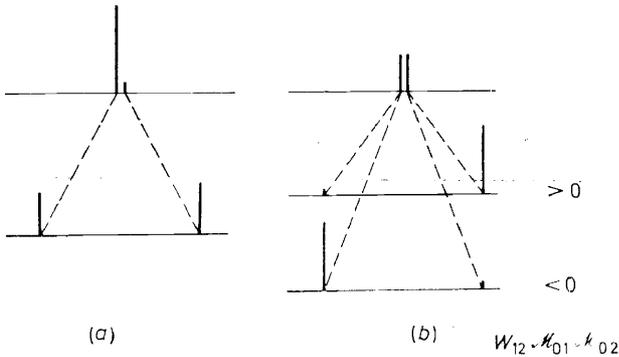


Figure 12

retrouve dans l'une des transitions perturbées, l'autre ayant une intensité nulle [*Figure 12 (b)*]. La transition que l'on observera sera celle correspondant à la fréquence la plus élevée ou celle correspondant à la fréquence la plus basse suivant que la quantité  $W_{12} \cdot \mathcal{M}_{01} \cdot \mathcal{M}_{02}$  sera positive ou négative respectivement.  $W_{12}$  désigne l'élément matriciel de couplage,  $\mathcal{M}_{01}$  et  $\mathcal{M}_{02}$  désignant les moments de transition non perturbés entre le niveau de base 0 et les deux niveaux en résonance de Fermi, 1 et 2.

La *Figure 13* donne un exemple du cas où la résonance n'est pas exacte. Les diagrammes de la première colonne à gauche représentent la position et les intensités des deux transitions non perturbées. Les nombres indiquent le rapport des deux intensités. Dans les deux autres colonnes sont représentées la position et l'intensité des transitions perturbées correspondant aux divers

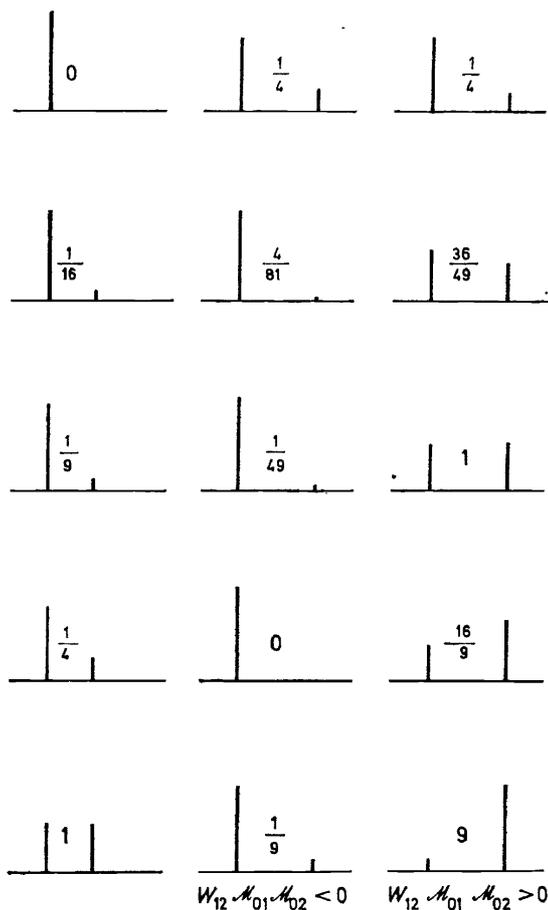


Figure 13

diagrammes non perturbés de la première colonne. Les nombres indiquent maintenant les rapports des intensités des transitions perturbées. Il faut distinguer deux cas suivant le signe de  $W_{12} M_{01} M_{02}$ . Sur la deuxième ligne en partant du bas, on voit clairement en comparant les diagrammes situés dans la première et la troisième colonne que les transitions perturbées peuvent très bien avoir des intensités dont le rapport est inversé par rapport à celui des intensités des transitions non perturbées. Les conséquences de cette situation sont résumées sur la Figure 14. Lorsqu'on observe deux bandes dont les intensités sont schématisées sur le diagramme situé au centre de la figure, on ne peut pas affirmer que la situation non perturbée est du type indiqué dans la partie supérieure de la figure. Il n'est pas du tout impossible que la situation non perturbée soit celle indiquée dans la partie inférieure de la Figure 14, ce qui correspond alors à un renversement des intensités lorsque l'on passe du diagramme non perturbé au diagramme perturbé.

Il apparaît donc que, dans le cas de  $\text{CO}_2$ , c'est abusivement que l'argu-

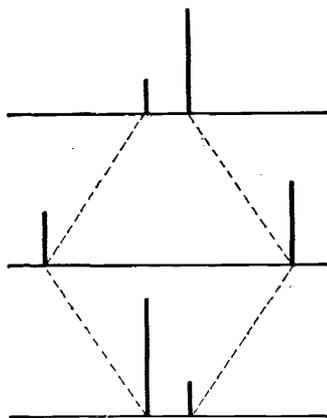


Figure 14

ment des intensités a été utilisé en faveur des conclusions auxquelles avait conduit la théorie incomplète de l'analyse rotationnelle.

En conclusion nous dirons que, pour le gaz carbonique, d'une part l'utilisation de relations théoriques existant entre les constantes vibrationnelles et d'autre part les résultats de l'analyse rotationnelle (lorsqu'on utilise la théorie sous sa forme complète tenant compte de la résonance de Fermi très forte qui caractérise  $\text{CO}_2$ ) permettent d'effectuer une analyse vibrationnelle cohérente de la molécule. Les arguments relatifs aux intensités ne conduisent pas à des conclusions en contradiction avec les précédentes, mais les mesures sont trop imprécises pour que ces arguments puissent être utilisés pour eux-mêmes, indépendamment des autres.

### Corrections du troisième et du quatrième ordre

Dans un calcul effectué jusqu'au second ordre d'approximation l'énergie de vibration du gaz carbonique dépend, nous l'avons vu, de onze constantes :

- trois  $\omega$ , constantes diagonales provenant de l'hamiltonien  $H_{0v}$
- $k_{122}$  qui intervient dans l'élément non diagonal  $\langle v_1 v_2 | v_2 - 1, v_2 + 2 \rangle$  de l'hamiltonien  $H_1$

- trois  $x_{ss}$ , trois  $x_{ss}'$ ,  $g_{22}$ , c'est-à-dire sept constantes diagonales provenant de l'hamiltonien du second ordre.

Si l'on tient compte des corrections du troisième ordre, il faut ajouter à ces constantes les trois paramètres  $\lambda$  intervenant dans les éléments non diagonaux  $\langle u_1 v_2 | v_1 - 1, v_2 + 2 \rangle$  et définis par l'équation (29). Ceci porte à 14 le nombre de paramètres dont dépend l'énergie de vibration. Le calcul montre qu'il n'est pas possible de rendre compte de tous les niveaux de vibration connus du gaz carbonique au moyen de ces 14 paramètres, il faut donc faire intervenir des corrections du quatrième ordre. Malheureusement, les paramètres du quatrième ordre sont au nombre de 14 ce qui a pour effet de doubler le nombre de constantes dont dépend l'énergie de vibration. Ces paramètres du quatrième ordre sont :

- 13 constantes diagonales ( $y_{ss}''', y_{sll}$ ) intervenant dans le premier terme

non écrit de l'équation (6), terme de degré trois par rapport aux nombres quantiques vibrationnels,

—une constante  $u$  intervenant dans un élément de couplage de la forme  $\langle v_1 v_2 | v_1 - 2, v_2 + 4 \rangle$ .

On se trouve donc dans la situation suivante: le nombre et la qualité des résultats expérimentaux exigent que l'on tienne compte pour leur interprétation des corrections du quatrième ordre à l'énergie, mais les résultats de très haute précision n'ont pas été suffisamment nombreux jusqu'ici pour permettre une détermination de toutes les constantes du quatrième ordre. La meilleure solution est dès lors de n'introduire dans le calcul que certaines des constantes du quatrième ordre: celles qui apparaissent comme les plus significatives vis à vis de l'ensemble des niveaux observés. C'est ce qui a été fait par Chedin et Cihla<sup>12</sup> pour  $C^{12} O_2^{16}$  et par Chedin<sup>13</sup> pour  $C^{13} O_2^{16}$ . Ces auteurs ont obtenu un excellent accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées de l'énergie de vibration en utilisant 5 constantes du quatrième ordre ( $\gamma_{111}, \gamma_{122}, \gamma_{133}, \gamma_{211}$  et  $u$ ). Cependant les spectres tout à fait remarquables de l'atmosphère de Vénus récemment obtenus par P. et J. Connes<sup>14</sup> doivent permettre une détermination encore meilleure des constantes vibrationnelles du gaz carbonique.

## DEUXIEME PARTIE

### Cas de plusieurs résonances accidentelles: application a la molécule d'oxysulfure de carbone

La molécule OCS présente une résonance de Fermi entre les niveaux  $10^0$  et  $02^0$ . Cette résonance est moins forte que dans le cas de la molécule  $CO_2$ , mais est de même nature. La *Figure 15* montre diverses polyades de résonance de Fermi de la molécule OCS: les niveaux  $y$  sont caractérisés par les valeurs des trois nombres quantiques  $v_1, v_2, v_3$  (tous les niveaux représentés correspondent à une valeur nulle de  $l_2$ ). Il apparaît clairement sur cette figure, que, outre la résonance de Fermi, il y a possibilité de résonance entre des niveaux appartenant à des polyades de Fermi différentes. Considérons la tétrade  $v_3 = 0$  et la diade  $v_3 = 1$  représentées à la partie supérieure de la *Figure 15*. Les différents couplages possibles entre ces six niveaux sont décrits schématiquement sur la *Figure 16*: outre la résonance de Fermi habituelle caractérisée par une constante de couplage  $W_{122}$ , on peut envisager les trois possibilités suivantes de couplage entre niveaux  $v_3 = 0$  et niveaux  $v_3 = 1$ :

—couplage du premier ordre de la forme:

$\langle v_1 v_2 v_3 | v_1 + 2, v_2, v_3 - 1 \rangle$  caractérisé par une constante  $W_{113}$

—couplage du second ordre de la forme:

$\langle v_1 v_2 v_3 | v_1 + 1, v_2 + 2, v_3 - 1 \rangle$  caractérisé par une constante  $W_{1223}$

—couplage du troisième ordre de la forme:

$\langle v_1 v_2 v_3 | v_1, v_2 + 4, v_3 - 1 \rangle$  caractérisé par une constante  $W_{22223}$ .

Lorsqu'on passe d'un des éléments au suivant dans la liste ci-dessus, la force du couplage diminue d'un ordre de grandeur, mais la *Figure 15* montre que la différence entre les énergies non perturbées du couple de niveaux en résonance diminue également, ce qui a pour effet de rendre la résonance plus forte. Ces deux effets de sens contraire font qu'il est difficile à priori de prévoir lequel des trois couplages sera prédominant.

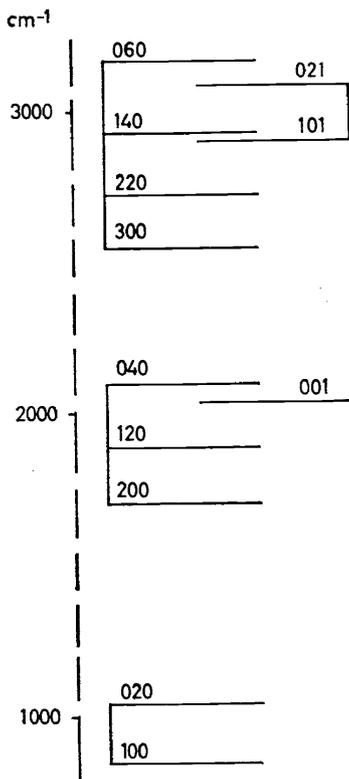


Figure 15

Pour effectuer l'analyse vibrationnelle on sera amené à écrire des équations séculaires dans lesquelles on tiendra compte de tous les couplages représentés sur la Figure 16. Un calcul préliminaire effectué par Cihla<sup>15</sup> a permis d'obtenir un bon accord entre niveaux observés et niveaux calculés.

### TROISIEME PARTIE

#### Cas de plusieurs resonances accidentelles accompagnées d'une resonance essentielle: application a la molécule d'acétylène

Une molécule linéaire tétratomique comme l'acétylène possède deux vibrations doublement dégénérées. Conformément à ce qui a été dit dans l'introduction, on doit alors tenir compte de résonances vibrationnelles essentielles liées à des éléments de la forme:

$\langle l_1 l_1' l_2 \pm 2 l_2' \pm 2 \rangle$ . Ces effets connus sous le nom de 'dédoublings ou résonances vibrationnels du type- $l$ ' ont été discutés en détail dans la référence<sup>16</sup>. Nous n'y reviendrons pas ici.

Il faut également tenir compte de diverses résonances accidentelles, *a priori* plus nombreuses pour une molécule tétratomique que pour une molécule triatomique. L'analyse vibrationnelle conduit donc à des équations séculaires beaucoup plus complexes que dans les deux cas précédents. La

molécule possédant cinq vibrations normales, les éléments de couplage seront de la forme suivante:

$$\langle v_1 v_2 v_3 v_4 l_4 v_4 l_4 | v_1' v_2' v_3' v_5' l_5' v_5' l_5' \rangle \quad (30)$$

Le tableau 5 indique, d'après Cihla<sup>15</sup>, les différentes résonances dont il

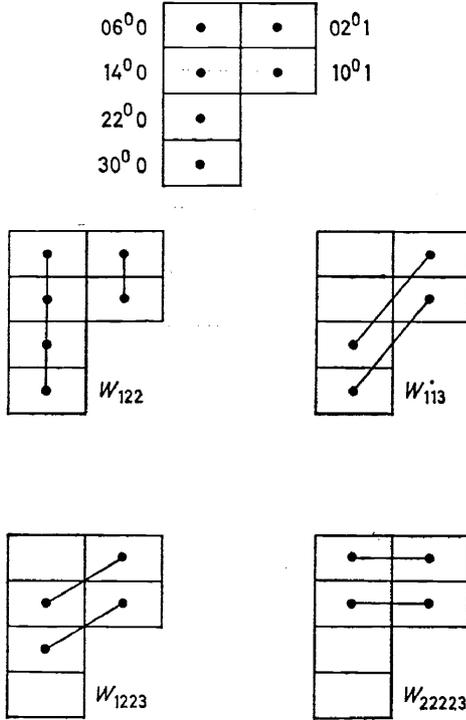


Figure 16

Tableau 5

$V_1'$	$V_2'$	$V_3'$	$V_4'$	$l_4'$	$V_5'$	$l_5'$
$V_1 - 2$		$V_3 + 2$				
			$V_4 - 2$		$V_5 + 2$	
$V_1 - 1$	$V_2 + 1$		$V_4 + 2$			
$V_1 - 1$	$V_2 + 1$				$V_5 + 2$	
	$V_2 + 1$	$V_3 - 1$	$V_4 + 1$	$l_4 \pm 1$	$V_5 + 1$	$l_5 \pm 1$
$V_1 - 1$		$V_3 + 1$	$V_4 + 1$	$l_4 \pm 1$	$V_5 - 1$	$l_5 \pm 1$
$V_1 - 1$		$V_3 + 1$	$V_4 - 1$	$l_4 \pm 1$	$V_5 + 1$	$l_5 \pm 1$
				$l_4 \pm 2$		$l_5 \pm 2$

faut tenir compte dans l'analyse vibrationnelle de l'acétylène. Ce tableau donne les valeurs des nombres quantiques  $v_1' \dots l_5'$  intervenant dans l'élément de matrice (30). La dernière ligne du tableau correspond à la résonance essentielle.

## References

- <sup>1</sup> G. Amat et H. H. Nielsen. *J. Mol. Spectry.* **23**, 359 (1967).
- <sup>2</sup> M. L. Grenier-Besson. *J. Phys. Radium* **25**, 757 (1964).
- <sup>3</sup> G. Amat. *Compt. rend.* **250**, 1439 (1960).
- <sup>4</sup> G. Amat et H. H. Nielsen. *J. Chem. Phys.* **27**, 845 (1957).
- <sup>5</sup> E. Fermi. *Z. Physik* **71**, 250 (1931).
- <sup>6</sup> B. T. Darling et D. M. Dennison. *Phys. Rev.* **57**, 128 (1940).
- <sup>7</sup> A. E. Douglas et D. Sharma. *J. Chem. Phys.* **21**, 448 (1953).
- <sup>8</sup> G. Amat et M. Pimbert. *J. Mol. Spectry.* **16**, 278 (1965).
- <sup>9</sup> K. Narahari Rao et H. H. Nielsen. *Canad J. Phys.* **34**, 1147 (1956).
- <sup>10</sup> C. P. Courtoy. *Ann. Soc. sci. Brux.* **73**, 5 (1959).
- <sup>11</sup> S. Maes. *Cahiers Phys.* **14**, 125 (1960).
- <sup>12</sup> A. Chedin et Z. Cihla. *Cahiers Phys.* **21**, 129 (1967)
- <sup>13</sup> A. Chedin. *Scientific Report*, NR1, Contract AF 61 (052)-911, Office of Aerospace Research, U.S. Air Force.
- <sup>14</sup> P. et J. Connes. Communication privée.
- <sup>15</sup> Z. Cihla. Communication privée.
- <sup>16</sup> G. Amat et H. H. Nielsen. *J. Mol. Spectry.* **2**, 152 (1958).