

NOUVELLE ÉTUDE DU SYSTÈME α_1 DE LA MOLÉCULE SO_2 . APPLICATION DU PRINCIPE DE FRANCK-CONDON

par IWAN DUBOIS (*) et ARLETTE GRÖTSCH
Institut d'Astrophysique de l'Université de Liège

RÉSUMÉ

L'observation de 4 nouvelles bandes permet d'étendre vers le visible le système α_1 de SO_2 . L'analyse rotationnelle fournit la valeur $(A - \bar{B})' = 1,05 \pm 0,03 \text{ cm}^{-1}$ et établit le caractère perpendiculaire de cette transition. En outre, l'application du principe de FRANCK-CONDON conduit à la géométrie suivante pour l'état excité :

$$\text{S} - \text{O} = 1,526 \text{ \AA}, \quad \text{O}\hat{\text{S}}\text{O} = 109^\circ 8'$$

D'autre part, l'observation de l'absorption continue fixe l'énergie de dissociation à $125,1 \pm 0,6 \text{ kcal}$.

ABSTRACT

Four new vibronic bands have been observed and it is thus possible to extend the α_1 system of SO_2 toward the visible region. The bands are of perpendicular type, and the rotational analysis gives $(A - \bar{B})' = 1,05 \pm 0,03 \text{ cm}^{-1}$. Taking the FRANCK-CONDON principle into account the geometrical structure of the excited state is found to be :

$$\text{S} - \text{O} = 1,526 \text{ \AA}, \quad \text{O}\hat{\text{S}}\text{O} = 109^\circ 8'$$

Furthermore, the observation of a continuous absorption leads to a dissociation energy of $125,1 \pm 0,6 \text{ kcal}$.

I. INTRODUCTION

Le spectre d'absorption de la molécule SO_2 , dans la région spectrale 2500-2000 Å, a fait l'objet de diverses études. DUCHESNE et ROSEN [1] avaient suggéré que plusieurs transitions électroniques

(*) Aspirant du Fonds National de la Recherche Scientifique.
Présenté par B. Rosen, le 17 décembre 1964.

distinctes se manifestent dans cette région. Plus récemment, RIGGS et COON [2] attribuaient toutes les bandes observées à une seule transition. Cependant, l'examen de l'effet isotope [3,4] a permis de montrer que deux transitions au moins sont responsables du spectre observé ; il s'agit des systèmes α_1 et α_2 mis en évidence par DUCHESNE et ROSEN [1]

Le système α_2 a été étudié en détail par l'un des auteurs (I. D.) [4, 5, 6] et nous nous proposons de reprendre ici l'examen du système α_1 . L'analyse vibrationnelle et rotationnelle de ce système a été effectuée à l'aide de spectres obtenus dans le premier ordre d'un réseau de trois mètres de rayon de courbure. D'autre part, une étude des intensités relatives des bandes d'absorption, réalisée à l'aide d'un spectrographe Hilger Médium à optique de quartz, a permis une application quantitative du principe de FRANCK-CONDON et la détermination de la géométrie de l'état excité du système α_1 . Ces derniers résultats sont en accord avec l'analyse rotationnelle d'une part (voir plus loin), avec les prévisions semi-empiriques de WALSH [7] d'autre part.

II. ANALYSE VIBRATIONNELLE

L'analyse vibrationnelle a confirmé le schéma proposé par DUCHESNE et ROSEN [1], avec les fréquences vibrationnelles $\nu_1 \simeq 963 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_2 \simeq 380 \text{ cm}^{-1}$.

Cependant, l'observation de 4 nouvelles bandes permet de prolonger ce système vers le visible et de reporter ainsi l'origine à 41.413 cm^{-1} au lieu de 42.170 cm^{-1} , comme le montre le schéma du tableau I.

Ces quatre nouvelles bandes se présentent sous la forme de doublets, avec la séparation moyenne de 13 cm^{-1} , déterminée par DUCHESNE et ROSEN (*) pour l'ensemble du système.

Signalons d'autre part que certaines de ces bandes avaient été observées par CHOW [8] et par KORNFIELD [9], en émission (cfr Tableau II).

Les irrégularités dans les ΔG pour les premiers niveaux (déjà signalées par DUCHESNE et ROSEN [1]) pourraient être dues à une perturbation.

(*) La structure double des têtes est probablement due à la structure J.

TABLEAU I
Schéma vibrationnel du système α_1

$v_2' \backslash v_1'$	0		1	
0	41.413 41.426		961	— 42.387
		376 376		379
1	41.788 41.802		967 964	42.755 42.766
		382 381		383 382
2	41.170 42.183		968 965	43.138 43.148
		406 406		401 404
3	42.576 42.589		963 963	43.539 43.552
		379 379		380 378
4	42.955 42.968		964 962	43.919 43.930
		377 375		374 376
5	43.332 43.343		961 963	44.293 44.306
		369 370		370 371
6	43.701 43.713		962 964	44.663 44.677
		373 373		369 369
7	44.074 44.086		958 960	45.032 45.046
		372 371		367 367
8	44.446 (44.457)		953 956	45.399 45.413
		352		360
9	(44.798)		961	45.759
	—			—

Remarque : les bandes entre parenthèses ont été mesurées par CHOW [8].

TABLEAU II
Nouvelles bandes du système α_1

ν'_1	ν'_2	ν'_3	ν obs	ν Chow	ν Kornfeld
0	0	0	{ 41.413 41.426	— 41.422	41.411 41.423
0	1	0	{ 41.788 41.802	— 41.802	— —
1	0	0	{ — 41.387	42.366? —	42.367,5? —
1	1	0	{ 42.755 42.766	42.759	42.746

III. ANALYSE ROTATIONNELLE

La dispersion utilisée (5 Å/mm) ne permet pas une analyse complète de la structure fine. Cependant, la structure K est très visible dans la plupart des bandes du système α_1 et la présence d'une branche p permet de conclure qu'il s'agit de bandes perpendiculaires. La figure 1 montre un enregistrement de la bande 1.4.0 à 43.919 cm^{-1} , sur lequel les deux branches r et p de la structure K sont bien apparentes.

Le calcul des constantes $\Delta(A-\bar{B})$ et $(A-\bar{B})'$, dans l'approximation du rotateur quasi-symétrique du type « prolate » conduit aux valeurs suivantes :

$$\Delta(A-\bar{B}) = -0,70 \pm 0,03 \text{ cm}^{-1}$$

$$(A-\bar{B})' = 1,05 \pm 0,03 \text{ cm}^{-1}$$

soit $(A-\bar{B})'' = 1,75 \pm 0,06 \text{ cm}^{-1}$, à comparer à la valeur $1,7085 \text{ cm}^{-1}$ donnée par SHELTON, NIELSEN et FLETCHER [10].

Ces valeurs sont en bon accord avec les résultats de l'analyse partielle de DUCHESNE et ROSEN [1].

La diminution de la constante $(A-\bar{B})$ par rapport à l'état normal traduit une augmentation de la distance de liaison dans l'état excité. Cette augmentation doit être modérée, comme en témoignent d'une part le faible développement des séries vibrationnelles ν'_1 et d'autre part le rapport $\nu''_1/\nu'_1 = 1151/963$.

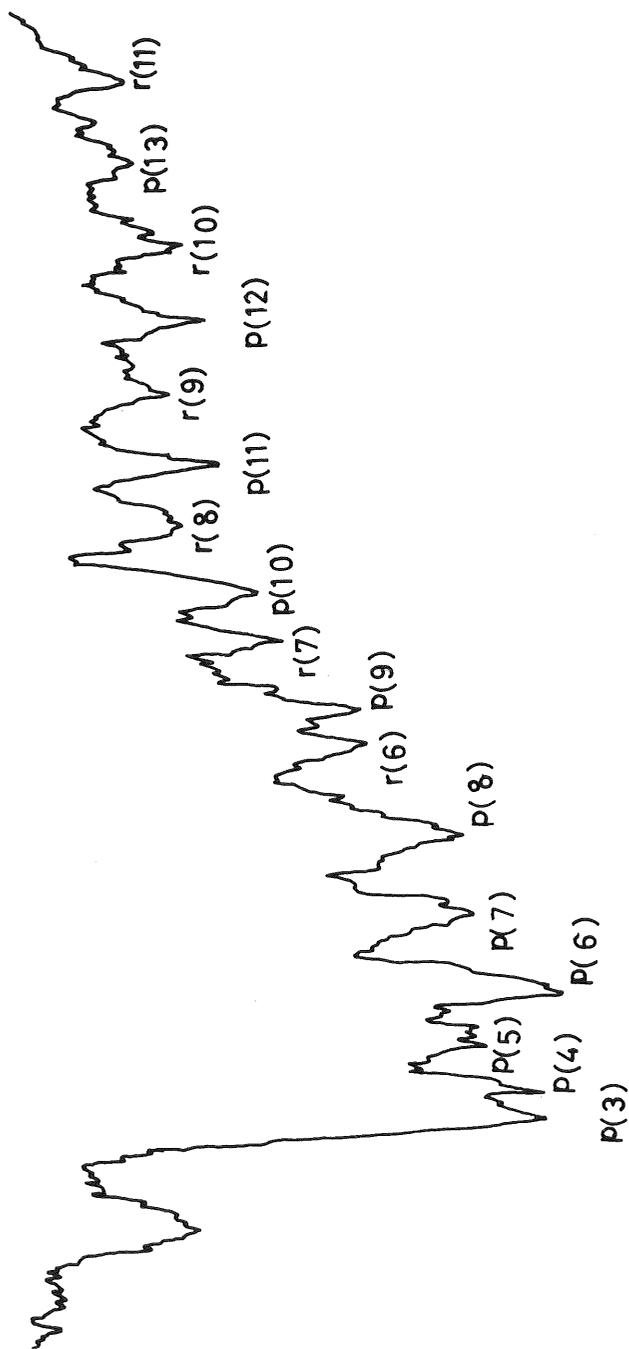


Fig. 1. — Structure rotationnelle de la bande 43.919 cm^{-1} .

IV. PRINCIPE DE FRANCK-CONDON ET GÉOMÉTRIE DE L'ÉTAT EXCITÉ

COON [11] et ses collaborateurs ont récemment mis au point une méthode d'application du principe de FRANCK-CONDON à la détermination de la géométrie des états excités des molécules polyatomiques.

Les données nécessaires à ce calcul sont essentiellement la géométrie de l'état normal, les fréquences totalement symétriques des deux états électroniques en cause et enfin les intensités relatives de quelques bandes caractéristiques.

Les intégrales de recouvrement de CONDON, relatives à ces bandes, peuvent être exprimées en termes de paramètres dépendant des variations de la structure géométrique au cours de la transition. Comme les intensités des bandes d'absorption sont proportionnelles aux carrés de ces intégrales, on peut écrire, pour deux bandes données, de nombres d'onde ν_a et ν_b , et ne différant que par un mode de vibration symétrique :

$$\frac{\varepsilon_a/\nu_a}{\varepsilon_b/\nu_b} = \left[\frac{R_i(\nu_{ia} 0)}{R_i(\nu_{ib} 0)} \right]^2$$

où ε_a et ε_b sont les coefficients d'extinction moléculaire au maximum d'intensité.

Ces relations permettent le calcul de la géométrie de l'état électronique excité.

Nous avons utilisé deux méthodes indépendantes pour la mesure des coefficients d'extinction moléculaire. La première était celle de la photométrie photographique avec calibration à l'aide d'un secteur tournant, la seconde, par enregistrement direct, s'effectuait au moyen d'un photomultiplicateur 1 P 28, recouvert de salicylate de soude, se déplaçant dans le plan focal du spectrographe.

Ces deux techniques donnent des résultats très comparables. La méthode par enregistrement photoélectrique, beaucoup plus rapide, nécessite cependant une source de fond continu très stable.

Le tableau III montre les résultats comparatifs de ces deux procédés, de même que les résultats de COON [11], obtenus par photométrie photographique.

A partir de ces mesures, une première approximation, dans

TABLEAU III
Coefficients d'extinction moléculaire

v'_1	v'_2	v'_3	ϵ_{\max}/ν		
			photométrie photographique	enregistrement photoélectrique	Mesures de Coon [11]
1	0	0	0,55	—	—
1	1	0	—	2,20	—
1	2	0	4,45	3,80	4,40
1	3	0	11,55	11,55	10,00
1	4	0	18,55	18,05	18,20
1	5	0	22,60	—	22,60
1	6	0	21,20	—	—
1	7	0	18,50	—	—
1	8	0	17,55	—	—
0	1	0	0,38	—	—
0	2	0	0,67	1,20	—
0	3	0	—	3,00	2,87
0	4	0	—	4,20	4,40
0	5	0	5,00	4,90	4,88
0	6	0	7,90	8,20	—
0	7	0	14,70	—	—

laquelle les coordonnées normales de l'état excité sont supposées parallèles à celles de l'état fondamental, conduit à la géométrie suivante :

$$S - O = 1,527 \text{ \AA}$$

$$O\hat{S}O = 105^{\circ}16'$$

Partant de ce premier résultat, il est possible de recalculer la géométrie de l'état fondamental en termes des coordonnées de l'état excité. La configuration de l'état normal étant connue indépendamment, il est possible d'en déduire les corrections à apporter à la première approximation de l'état excité. On obtient ainsi la seconde approximation :

$$S - O = 1,526 \text{ \AA}$$

$$O\hat{S}O = 109^{\circ}8'$$

contre $S - O = 1,432 \text{ \AA}$ et $O\hat{S}O = 119^{\circ}32'$ dans l'état fondamental.

A l'aide de ces paramètres géométriques, on peut calculer la constante rotationnelle ($A - \bar{B}$) de l'état excité. On obtient :

$$(A - \bar{B})' = 1,04 \text{ cm}^{-1}$$

alors que l'analyse rotationnelle avait conduit à $(A - \bar{B})' = 1,05 \pm 0,03 \text{ cm}^{-1}$. L'accord entre ces deux valeurs, obtenues indépendamment, montre la validité de cette application du principe de FRANCK-CONDON. Remarquons encore que COON [11], utilisant l'ancien schéma vibrationnel proposé par DUCHESNE et ROSEN [1], avait obtenu

$$S - O = 1,525 \text{ \AA}$$

$$O\hat{S}O = 105^{\circ}44'$$

Il est à remarquer que seule la valeur de l'angle est sensiblement différente. Ceci semble normal puisque seuls les nombres quantiques v_2' relatifs à la déformation ont été modifiés par rapport au schéma utilisé par COON [11].

V. REMARQUE CONCERNANT L'ABSORPTION CONTINUE DANS LA RÉGION 2400-2000 Å

Un spectre d'absorption continu a été observé à diverses reprises en dessous de 2400 Å. MEYERSON, TAYLOR et HANST [12] attribuent ce continuum au superoxyde S-O-O. NORRISH et OLDERSHAW [13] soulèvent également l'hypothèse d'une molécule isomère de SO_2 , sans autre précision. D'autre part, HERMAN [14] et ses collaborateurs montrent que cette absorption semble être due à la photodécomposition de SO_2 en SO et O, avec une limite à $5,5 \pm 0,1 \text{ eV}$, coïncidant avec la limite ultraviolette de l'émission continue de phosphorescence due à la recombinaison de SO_2 . Récemment, WARNECK, MARMO et SULLIVAN [15] ont montré que cette absorption continue devait être effectivement attribuée à la photodécomposition suivante :



Ces derniers auteurs donnent pour limite de l'absorption, $2280 \pm 80 \text{ \AA}$, soit $5,43 \pm 0,2 \text{ eV}$ ou $125,3 \pm 5 \text{ k. cal.}$ pour l'énergie de dissociation.

Au cours des mesures d'intensité, nous avons également observé ce fond continu d'absorption, comme le montre la figure 2.

Les deux enregistrements de la figure 2 montrent que le continuum en question commence entre la bande 1.3.0 (43.539 — 43.552 cm^{-1}) et la bande 1.4.0 (43.919 — 43.930 cm^{-1}) du système α_1 .

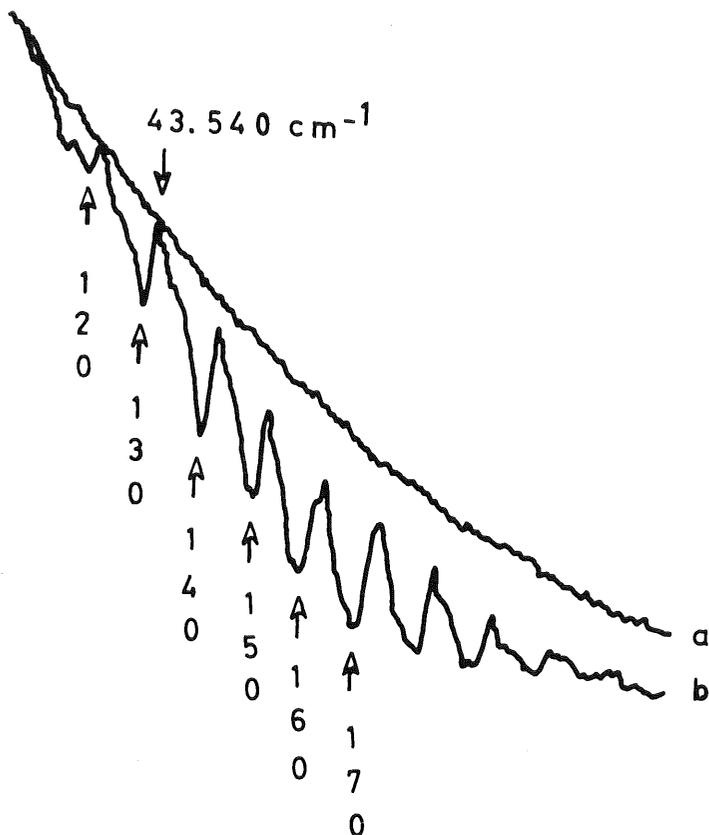


Fig. 2. — Enregistrements du fond continu de H_2 (a) et du spectre d'absorption de SO_2 à 500 μ . Hg de pression (b).

Le spectre a été enregistré dans diverses conditions et cette limite reste constante. Celle-ci se situerait donc à $2285 \pm 10 \text{ \AA}$, ce qui correspond à $5,425 \pm 0,03 \text{ eV}$; on obtient pour l'énergie de dissociation la valeur $D(\text{SO}_2) = 125,1 \pm 0,6 \text{ k. cal.}$ en parfait accord avec la valeur donnée par WARNECK, MARMO et SULLIVAN [15].

VI. CONCLUSIONS

Le tableau IV rassemble les données relatives au système α_1 , comparées à celles de l'état électronique fondamental.

TABLEAU IV
Résultats relatifs au système α_1

	État excité	État normal
$\nu_0(\text{cm}^{-1})$	41.413	—
$\nu_1(\text{cm}^{-1})$	963	1151,74
$\nu_2(\text{cm}^{-1})$	379	519,05
$(A-\bar{B})(\text{cm}^{-1})$	$1,05 \pm 0,03$	1,7085
S—O(Å)	1,526	1,432
OŠO	109°8'	119°32'

La nature du système α_1 a été discutée précédemment ⁽⁶⁾ et il semble bien qu'il puisse être attribué à la transition

$$2b''_1 \leftarrow 3a'_1$$

ou, plus explicitement

$$\dots(a'_1)(b'_2)^2(a''_2)^2(b'_2)^2(a'_1)^2(b''_1), \quad {}^1B_1 \leftarrow \dots(a'_1)^2(b'_2)^2(a''_2)^2(b'_2)^2(a'_1)^2, \quad {}^1A_1.$$

Cette transition est du type perpendiculaire et doit entraîner, d'après WALSH [7], une faible décroissance de l'angle au sommet ainsi qu'une légère augmentation de la distance de liaison. Ces prévisions semi-théoriques s'accordent effectivement aux données de l'expérience.

RÉFÉRENCES

- [1] J. DUCHESNE et B. ROSEN, *J. Chem. Phys.*, **15**, 631 (1947).
- [2] J. W. RIGGS et J. B. COON, *Symp. Mol. Struct. and Spectroscopy* (Columbus, June 1958. AFOSR-TR-58-206, 1959).
- [3] I. DUBOIS et B. ROSEN, *Disc. Farad. Soc.*, **35**, 124 (1963).
- [4] I. DUBOIS, *Bull. Soc. Roy. Sc. Liège*, **10**, 777 (1963).
- [5] I. DUBOIS, *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège*, **11-12**, 899 (1963).
- [6] I. DUBOIS, *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège*, **3-4**, 190 (1964).
- [7] A. D. WALSH, *J. Chem. Soc.*, **2283** (1953).
- [8] TUNG-CHING CHOW, *Phys. Rev.*, **44**, 638 (1938).

- [⁹] G. KORNFELD, *Trans. Farad. Soc.*, **32**, 1487 (1936).
- [¹⁰] R. D. SHELTON, A. H. NIELSEN et W. FLETCHER, *J. Chem. Phys.*, **21**, 2178 (1953).
- [¹¹] J. B. COON, R. E. DE WAMES et C. M. LOYD, *J. Mol. Spectr.*, **8**, 285 (1962).
- [¹²] A. L. MEYERSON, F. R. TAYLOR et P. L. HANST, *J. Chem. Phys.* **26**, 1309 (1957).
- [¹³] R. G. W. NORRISH et G. A. OLDERSHAW, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A249**, 498 (1958).
- [¹⁴] L. HERMAN, J. AKRICHE et H. GRENAT, *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer*, **2**, 215 (1962).
- [¹⁵] P. WARNECK, F. F. MARMO et J. O. SULLIVAN, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1132 (1964).