

LE SPECTRE D'ABSORPTION DE LA MOLÉCULE TeO_2 DANS LA RÉGION DE 5000 Å A 2000 Å

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

RÉSUMÉ

Les spectres d'absorption de la molécule TeO_2 , photographiés par R. Migeotte en 1941 dans la région spectrale 5000-2000 Å, ont été réétudiés à la lumière des nouvelles données relatives à SO_2 et SeO_2 . L'analyse vibrationnelle a permis de mettre en évidence les deux fréquences totalement symétriques ν_1 et ν_2 de l'état fondamental et de trois états électroniques excités.

ABSTRACT

The absorption spectra of the TeO_2 molecule, recorded by R. Migeotte in 1941, have been reinvestigated in the spectral region 5000-2000 Å on the basis of our results concerning SO_2 and SeO_2 . The vibrational analysis has yielded the two symmetrical frequencies ν_1 and ν_2 for three electronic states as well as for the ground state.

1. INTRODUCTION

Les spectres électroniques de la molécule TeO_2 n'ont fait l'objet que de très peu d'études. En 1938, Choong Shin Piaw [1] observe 3 régions d'absorption distinctes formées de bandes discrètes dégradées vers le rouge. La première se manifeste à partir de 3000 Å vers l'ultraviolet, la seconde s'étend de 3000 à 4700 Å, la troisième enfin, nécessitant des températures plus élevées, présente un maximum d'intensité aux environs de 4980 Å. Piaw [1] propose une analyse vibrationnelle pour la région centrale du spectre. Cette analyse n'est cependant pas convaincante, notamment en ce qui concerne l'absence de bandes chaudes et la non observance de la règle de sélection vibrationnelle $\Delta v_3 = 0, 2, 4 \dots$

Au cours des années 1940-41, R. Migeotte [2] étudie le spectre d'absorption, note l'existence de 3 régions d'absorption distinctes et propose, pour la région centrale, les fréquences vibrationnelles suivantes :

$$\nu'_1 = 665 \text{ cm}^{-1}, \nu'_2 = 200 \text{ cm}^{-1} \text{ et } \nu'_1' = 810 \text{ cm}^{-1}.$$

Ces fréquences sont également admises par Duchesne et Rosen [3] en 1947. Dans la partie ultraviolette du spectre, Migeotte [2] signale en outre deux périodicités caractéristiques de 500 et 350 cm^{-1} . Il suggère d'attribuer 500 cm^{-1} à la vibration de valence symétrique de l'état excité et 350 cm^{-1} à la déformation de l'état fondamental.

(*) Chargé de Recherches du Fonds National de la Recherche Scientifique.
Présenté par B. Rosen, le 15 janvier 1970.

Il nous a paru intéressant de réexaminer en détail les spectres, obtenus par Migeotte [2], à la lumière de nos résultats récents relatifs à SO_2 [4] [5] et SeO_2 [6], molécules avec lesquelles TeO_2 présente d'incontestables analogies.

ANALYSE VIBRATIONNELLE

a) Système $\lambda_{\text{max}} = 4900 \text{ \AA}$.

Le spectre d'absorption de la molécule TeO_2 est relativement complexe dans la région de 5400 à 3000 \AA . Quand la température de la cellule d'absorption varie de 900 à 1200° C, on voit nettement le spectre se développer autour de deux centres de gravité, l'un vers 4900 \AA , l'autre vers 3500 \AA . La présence de deux maxima distincts suggère l'existence de deux transitions électroniques indépendantes. Jusqu'à présent, aucune analyse vibrationnelle n'avait été proposée pour la transition de plus grandes longueurs d'onde, qui n'avait jamais été considérée comme un système indépendant.

Le spectrographe Bourghel, utilisé par Migeotte [2], donne une dispersion de 55 $\text{\AA}/\text{mm}$ à 4900 \AA . Cette faible dispersion et le caractère même des têtes de bande entraînent une imprécision de l'ordre de 20 cm^{-1} sur les mesures. Il nous a toutefois été possible de mettre en évidence, dans la région de 5000 \AA , deux périodicités régulières; l'une de 610 cm^{-1} environ, correspondant, selon toute vraisemblance, à la vibration de valence symétrique de l'état électronique excité, l'autre de 150 cm^{-1} rendant compte de la déformation du même état excité (cfr. figure 1).

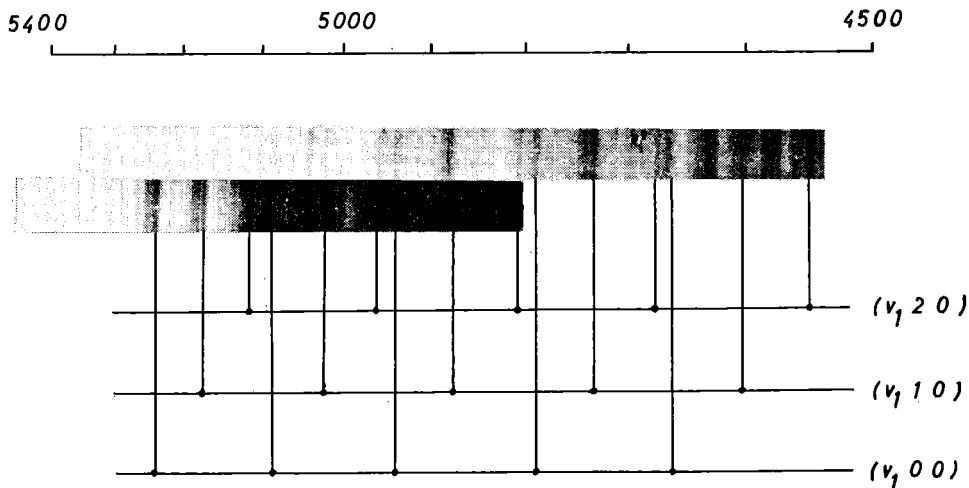


Fig. 1. — Structure vibrationnelle du système $\lambda_{\text{max}} 4900 \text{ \AA}$ de la molécule TeO_2 .

En outre, d'autres séries semblables permettent de mettre en évidence la fréquence de valence symétrique $\nu_1' \simeq 810 \text{ cm}^{-1}$, observée d'autre part par Duchesne et Rosen [3] pour le système $\lambda 3500 \text{ \AA}$.

Le tableau 1 montre le schéma vibrationnel proposé pour l'état électronique supérieur, tandis que le tableau 2 schématise le classement des séries de bandes chaudes.

TABLEAU 1

Schéma vibrationnel du système λ 4900 Å

$v'_1 \backslash v'_2$	0	1	2	3	4	5
0	19133 608 148	19741 609 150	20350 610 149	20960 615 153	21575 605 150	22180 150
1	19281 610 154	19891 608 149	20499 614 147	21113 612 147	21725 605 141	22330 151
2	19435 605	20040 606	20646 614	21260 606	21866 615	22481

TABLEAU 2

Bandes chaudes du système λ 4900 Å

$v'_1 \backslash v''_1$	1	2	3	4	5	6	7
0	19891 608 820	20499 614 816	21113 612 813	21725 605 824	22330 810		
1	19071 612	19683 617 810	20300 601 800	20901 619 801	21520 600 810	22120 595 800	22715 775
2		18873 627	19500 600	20100 610	20710 610	21320 620	21940

b) *Système* $\lambda_{\max} = 3500 \text{ \AA}$.

Pour des températures comprises entre 900 et 1000 °C, un système de bandes dégradées vers le rouge se développe autour d'un centre de gravité situé vers 3500 Å. Pour ces spectres, Migeotte [2] a utilisé un spectrographe à prisme Jobin donnant une dispersion de 15 Å/mm vers 4200 Å. Étant donné le caractère peu marqué des bandes, cela conduit à une imprécision de l'ordre de 10 à 15 cm⁻¹.

Deux périodicités caractéristiques dominent le spectre, comme le montre la figure 2. La première, de 680 cm⁻¹ peut être identifiée à l'élongation symétrique et la seconde de 200 cm⁻¹ à la déformation de l'état électronique supérieur. Ces valeurs ne sont pas très différentes de celles proposées par Migeotte [2]. Le tableau 3 montre le schéma vibrationnel résultant de ces identifications. Ce schéma est en accord partiel avec d'une part les résultats de Choong Shin Piaw [1], avec ceux de Duchesne et Rosen [3] d'autre part.

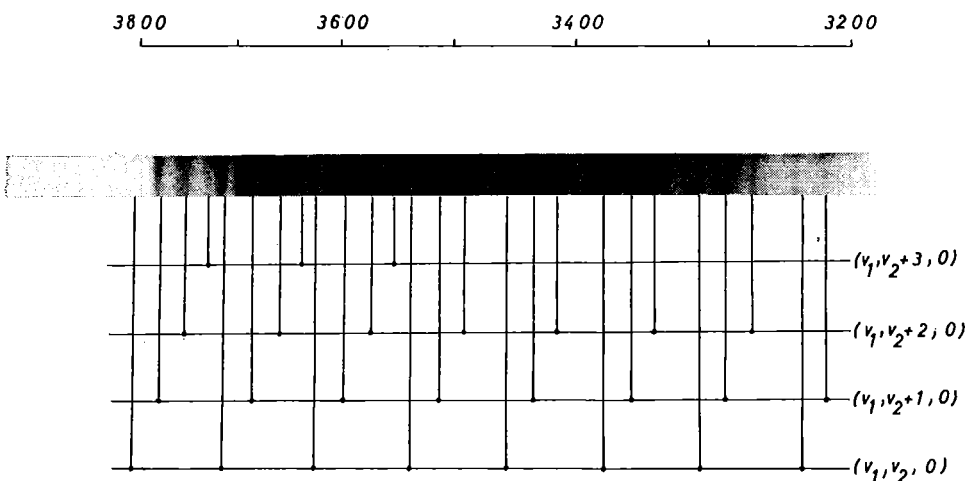


Fig. 2. — Structure vibrationnelle du système $\lambda_{\max} 3500 \text{ \AA}$ de la molécule TeO_2 .

Outre les bandes classées dans le tableau 3, on observe deux périodicités de 810 et 350 cm⁻¹ environ. Pour des températures plus élevées, ces bandes s'étendent loin vers les grandes longueurs d'onde, jusque dans le système $\lambda 4900 \text{ \AA}$ et au delà.

Le tableau 4 reprend les plus caractéristiques de ces bandes chaudes et permet de mettre en évidence les deux fréquences totalement symétriques de l'état fondamental, $\nu_1' \simeq 810 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_2' \simeq 350 \text{ cm}^{-1}$. La fréquence $\nu_1' = 850 \text{ cm}^{-1}$ avait déjà été proposée par Duchesne et Rosen [3].

c) *Système* $\lambda_{\max} = 2500 \text{ \AA}$.

Une douzaine de bandes dégradées vers le rouge apparaissent entre 2650 et 2450 Å. Une seule série de six bandes présente un écart régulier de 500 cm⁻¹ environ, qui pourrait être identifié à l'élongation symétrique de l'état électronique supérieur, comme le suggère Migeotte [2]. Pour les bandes n'appartenant pas à cette série, deux hypothèses également plausibles peuvent être envisagées. L'une d'elles

TABLEAU 3

Schéma vibrationnel du système λ 3500 Å

v_1' / v_2'	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	25618 682 202	26300 675 200	26975 665 200	27640 655 201	28295 648 208	28943 641 212	29584 646 205	30230 203	
1	25820 680 207	26500 675 212	27175 666 214	27841 662 211	28503 652 202	29155 634 199	29789 635 199	30433 614	31047
2	26027 685 188	26712 677 184	27389 663 196	28052 653 198	28705 649	29354 634	29988		
3	26215 681	26896 679	27575 665	28240					

TABLEAU 4
Bandes chaudes du système λ 3500 Å

ν	$(\nu_1\nu_2\nu_3)'$	$\leftarrow (\nu_1\nu_2\nu_3)''$	ΔG
24813	0 0 0	1 0 0	805
25025	0 1 0	1 0 0	795
25245	0 2 0	1 0 0	782
25385	2 0 0	2 0 0	1590
25485	1 0 0	1 0 0	815
25535	1 2 0	1 1 0	1177
25693	1 1 0	1 0 0	807
25905	1 2 0	1 0 0	807
25997	1 2 0	0 2 0	715
26080	1 3 0	1 0 0	816
26180	2 0 0	1 0 0	795
26365	{ 2 1 0	1 0 0	810
	{ 1 2 0	0 1 0	347
26575	2 2 0	1 0 0	814
26675	3 1 0	1 1 0	1166
26822	{ 3 0 0	1 0 0	818
	{ 2 1 0	0 1 0	353
27330	4 1 0	1 1 0	1173
27497	{ 4 0 0	1 0 0	798
	{ 3 1 0	0 1 0	344
27516	5 1 0	2 0 0	1639
27816	5 2 0	1 2 0	1538
27990	4 2 0	0 2 0	715
28145	4 1 0	0 1 0	358
28190	5 2 0	1 1 0	1164

mettrait en évidence un $\Delta G \simeq 160 \text{ cm}^{-1}$ pouvant correspondre à la déformation de l'état supérieur; l'autre faisant intervenir la déformation de l'état normal ($\nu_2'' \simeq 350 \text{ cm}^{-1}$). Ces deux possibilités, qui peuvent d'ailleurs être toutes deux réelles si plusieurs bandes se recouvrent, sont illustrées dans les tableaux 5 et 6.

3. CONCLUSIONS

Comme pour la molécule SeO_2 [6], trois transitions électroniques indépendantes se manifestent dans la région spectrale étudiée. Cette nouvelle étude d'anciens spectres permet de préciser la structure vibrationnelle des 3 états électroniques excités et met en évidence les deux fréquences symétriques de l'état fondamental.

TABLEAU 5

Première hypothèse de classement du système λ 2500 Å

v'_1 v'_2	m	$m + 1$	$m + 2$	$m + 3$	$m + 4$	$m + 5$	$m + 6$
n		38240 500	38740 520	39260 500	39760 500	40260 480	40740
$n + 1$		180	180	140			
$n + 2$		38420 500	38920 480	39400			
		160	140				
	38080 500	38580 480	39060				

TABLEAU 6

Deuxième hypothèse de classement du système λ 2500 Å

v'_1 v'_2	p	$p + 1$	$p + 2$	$p + 3$	$p + 4$	$p + 5$
q	38240 500	38740 520	39260 500	39760 500	40260 480	40740
$q + 1$		320	340	360		
$q + 2$		38420 500	38920 480	39400		
		340	340	340		
	38080 500	38580 480	39060			

Les résultats de l'analyse vibrationnelle sont rassemblés dans le tableau 7.

TABLEAU 7

Fréquences totalement symétriques des 4 états électroniques impliqués dans les 3 transitions étudiées

	ν_1	ν_1
État fondamental	810	350
Syst. λ max 4900	610	150
Syst. λ max 3500	685	210
Syst. λ max 2500	500	(160)

Dans le cas de SeO_2 [6], il avait été possible d'établir une corrélation entre les 3 transitions observées et 3 transitions de SO_2 . Pour SeO_2 , les 3 systèmes sont déplacés vers les grandes longueurs d'onde par rapport aux systèmes correspondants de SO_2 . Il est logique de penser que ce déplacement sera accentué pour une molécule ayant la même structure électronique mais un atome central plus lourd. D'autre part, du point de vue des intensités, le plus faible système de TeO_2 est celui de plus grande longueur d'onde, le plus intense étant situé dans l'ultraviolet. La répartition d'intensité entre les 3 transitions de TeO_2 est donc formellement semblable aux cas de SO_2 et SeO_2 . Il est permis d'en conclure que les systèmes λ 4900, λ 3500 et λ 2500 de TeO_2 correspondent très probablement aux mêmes transitions électroniques que les systèmes λ 4050, λ 2800 et λ 2000 de SeO_2 respectivement.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] CHOONG SHIN PAW, *An. Phys.*, **10**, 191 (1938).
- [2] R. MIGEOTTE, Thèse, Liège (1941).
- [3] J. DUCHESNE et B. ROSEN, *J. Chem. Phys.*, **15**, 631 (1947).
- [4] I. DUBOIS, *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège*, **10**, 777 (1963).
I. DUBOIS, *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège*, **11-12**, 899 (1963).
I. DUBOIS, *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège*, **3-4**, 190 (1964).
- [5] I. DUBOIS, *J. Mol. Structure*, **3**, 269 (1969).
- [6] I. DUBOIS, *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège*, **11-12**, 562 (1968).