

LE SPECTRE D'ABSORPTION DE LA MOLÉCULE SeO_2 DANS LA RÉGION 4500-2000 Å

IWAN DUBOIS (*)

Institut d'Astrophysique de l'Université de Liège

RÉSUMÉ

Le spectre d'absorption de la molécule SeO_2 a été réétudié entre 4500 et 2000 Å. L'analyse vibrationnelle des trois transitions observées a permis de mettre en évidence la fréquence $\nu_2' = 405 \text{ cm}^{-1}$ de l'état fondamental et d'apporter quelques précisions relatives aux états excités.

L'application du principe de Franck-Condon a permis en outre d'évaluer la variation des paramètres géométriques pour deux de ces transitions.

ABSTRACT

The absorption spectrum of SeO_2 has been reinvestigated in the region 4500 to 2000 Å. The bending vibration $\nu_2' = 405 \text{ cm}^{-1}$ of the ground state has been observed for the first time and a new vibrational analysis is given for three electronic transitions.

Application of the Franck-Condon principle make it possible to evaluate the variation of the geometrical parameters in two of these transitions.

I. INTRODUCTION

La molécule SeO_2 a fait l'objet de peu d'études spectroscopiques et les résultats recueillis restent assez limités. Même l'état électronique fondamental est très mal connu. L'étude de la diffraction électronique [1] conduit à une distance internucléaire de $1,61 \pm 0,03 \text{ Å}$. Cependant, si cette méthode met bien en évidence la structure angulaire symétrique de la molécule dans son état normal, elle ne permet pas de déterminer l'angle de valence.

Deux études dans l'infrarouge, entre 400 et 4000 cm^{-1} [2] [3], conduisent aux fréquences vibrationnelles suivantes : $\nu_1' \simeq 900 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_3' = 969 \text{ cm}^{-1}$; par contre, la fréquence de déformation ν_2' n'a jamais été observée.

En ce qui concerne les états électroniques excités, trois systèmes ont été observés en absorption entre 5000 et 2000 Å ; ils présentent des maxima d'intensité à 4080, 2700 et 2100 Å.

Système λ 4080 : La première observation de ce système remonte à 1911 [4]. Plusieurs études, entre 1930 et 1950 [5-10], ont permis de mettre en évidence une périodicité de 200 cm^{-1} que Duchesne et Rosen [8] attribuent à la fréquence ν_2' de l'état excité. Ces auteurs observent en outre la fréquence $\nu_1' \simeq 910 \text{ cm}^{-1}$ de l'état normal.

(*) Chargé de Recherches du Fonds National de la Recherche Scientifique.
Présenté par B. Rosen, le 21 novembre 1968.

Système λ 2700 : Un second système électronique apparaît entre 3200 et 2450 Å. Plusieurs auteurs [6] [7] [11], interprètent les bandes observées en termes de trois fréquences de l'état excité, 650, 250 et 790 cm^{-1} . Duchesne et Rosen [12] ne retiennent qu'une périodicité de 665 cm^{-1} correspondant selon eux à la vibration de valence symétrique ν_1' de l'état supérieur. Ils observent en outre la fréquence 910 cm^{-1} de l'état normal.

Système λ 2100 : Ce troisième système est encore moins bien connu. Formé de 11 bandes faibles, il présente, d'après Choong Shin Piaw [7], deux périodicités caractéristiques, 558 et 755 cm^{-1} . L'auteur attribue ces fréquences respectivement à l'état excité et à l'état normal. Cependant, aucune de ces deux valeurs ne peut correspondre à une fréquence vibrationnelle de l'état fondamental.

On peut donc constater que dans l'ensemble, les données spectroscopiques relatives à la molécule SeO_2 sont assez fragmentaires. Nous avons repris l'étude du spectre d'absorption entre 4500 et 1900 Å dans le but d'apporter quelques éclaircissements aux analyses antérieures.

II. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

La cellule d'absorption se compose d'un tube de quartz de 30 cm de long et 3 cm de diamètre, fermé aux extrémités par deux fenêtres de quartz suprasil soudées. Ce tube est muni d'un appendice latéral de 10 cm de long et 1 cm de diamètre. Après plusieurs distillations sous vide, la cellule est scellée et le SeO_2 amené dans l'appendice par chauffage.

Afin de pouvoir varier indépendamment pression et température de la vapeur, nous avons réalisé deux fours électriques indépendants. Le premier construit autour du tube latéral, détermine la pression ; il permet d'atteindre une température de 300° C, soit une tension de vapeur de 450 mm Hg. Le second, englobant toute la cellule, permet de chauffer la vapeur jusqu'à 600° C.

Le spectre a été photographié dans le premier ordre d'un réseau de trois mètres de rayon de courbure en montage de Pashen-Runge.

La fente d'entrée est fixée de manière à travailler à incidence normale. Dans ces conditions, le spectre couvre la région de 4500 à 1000 Å avec une dispersion de 5 Å/mm pour un réseau de 600 traits par mm.

III. ANALYSE VIBRATIONNELLE

Système 4080 Å. L'observation de ce système, dans les conditions expérimentales décrites ci-dessus, nécessite une tension de vapeur de 40 mm Hg environ. Pour des pressions supérieures, on voit nettement le spectre se développer vers les grandes et vers les courtes longueurs d'onde autour d'un centre de gravité situé vers 4050 Å.

Les têtes de bandes sont mal définies, probablement par suite de la structure isotopique, et l'imprécision des mesures est de l'ordre de 15 cm^{-1} . La périodicité de 200 cm^{-1} , mise en évidence par Duchesne et Rosen [8], est très caractéristique. Une série de bandes intenses, distantes d'environ 200 cm^{-1} domine notamment tout le spectre (cfr. figure 1). Deux autres séries semblables, mais plus faibles, se situent à 650 cm^{-1} vers le violet par rapport à la série intense. Cette nouvelle périodicité semble devoir être identifiée à la fréquence de valence symétrique ν_1' de l'état excité.

D'autres séries, moins caractéristiques toutefois, sont également observées à 900 cm^{-1} du côté rouge, écart correspondant à la vibration ν_1'' de l'état normal.

Les bandes appartenant aux trois séries caractéristiques sont classées dans le tableau 1. La distribution d'intensité vibrationnelle semble tout à fait normale. En admettant ce classement vibrationnel, nous sommes amenés à fixer les constantes de l'état électronique excité comme suit :

$$\nu_0 \simeq 21650 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega_1^0 \simeq 655 \text{ cm}^{-1}, \omega_2^0 \simeq 220 \text{ cm}^{-1}$$

TABLEAU 1

Schéma vibrationnel du système λ_{max} 4050 Å de la molécule SeO_2

$\nu_2' \backslash \nu_1'$	0	1	2
0			22964
			203
1		22516	651 23167
		210	203
2		22726	644 23370
		204	200
3		22930	640 23570
		200	202
4		23130	642 23772
		200	200
5	22671	659 23330	642 23972
	209	205	201
6	22880	655 23535	638 24173
	208	200	197
7	23088	647 23735	635 24370
	206	194	201
8	23294	635 23929	642 24571
	198	199	194
9	23492	638 24130	635 24765
	195	195	179
10	23687	637 24324	620 24944
	193	180	186
11	23880	623 24503	627 25130
	186	190	
12	24066	627 24693	
	182	185	
13	24248	627 24875	
	188	180	
14	24436	619 25055	
	184	180	
15	24620	615 25235	
	180	175	
16	24800	610 25410	

L'analyse proposée diffère sensiblement des analyses précédentes, et permet de conclure à une augmentation de la distance Se-O aussi bien qu'à une variation appréciable de l'angle des liaisons lors de l'excitation. Nous avons déjà signalé l'observation de la fréquence $\nu_1'' = 900 \text{ cm}^{-1}$. En outre, 4 bandes non identifiées se situent à environ 405 cm^{-1} du côté rouge de 4 bandes intenses ; cet écart pourrait correspondre à la fréquence de déformation ν_2' de l'état normal.

Plusieurs bandes chaudes échappent à l'observation directe par suite de nombreux recouvrements. Il est par exemple facile de voir que les bandes $(\nu_1, \nu_2, 0)' \leftarrow (0, 1, 0)''$ sont partiellement masquées par la progression $(\nu_1, \nu_2 - 2, 0)' \leftarrow (0, 0, 0)''$. Les bandes chaudes de ce système, observées avec certitude font l'objet du tableau 2.

Signalons enfin que les bandes observées en émission par Haranath et Sivaramamurty [13], et classées dans deux systèmes électroniques distincts, coïncident, aux erreurs de mesure près, avec les bandes du système $\lambda_{\text{max}} = 4050 \text{ \AA}$ dans la région 22500 à 25000 cm^{-1} .

Système 2700 \AA : Le second système apparaît entre 3400 et 2300 \AA avec un centre de gravité vers 2800 \AA. L'absorption peut être observée pour des tensions de vapeur comprises entre 25 et 35 mm Hg, notablement inférieures à celle que nécessite l'observation du système précédent.

TABLEAU 2
Bandes chaudes du système $\lambda_{\text{max}} 4050 \text{ \AA}$

ν	$(\nu_1\nu_2\nu_3)' \leftarrow (\nu_1\nu_2\nu_3)''$	$\Delta G''$	
22778	0 10 0	1 0 0	909
22829	1 7 0	1 0 0	905
23020	1 8 0	1 0 0	909
23226	1 9 0	1 0 0	904
23283	0 10 0	0 1 0	404
23441	1 10 0	1 0 0	883
23481	0 11 0	0 1 0	400
23607	1 11 0	1 0 0	896
23674	2 8 0	1 0 0	897
23715	1 9 0	0 1 0	415
23807	1 12 0	1 0 0	886
23866	2 9 0	1 0 0	899
23915	1 10 0	0 1 0	409
23990	1 13 0	1 0 0	885

Les bandes, dégradées vers le rouge, sont relativement nettes, ce qui permet d'atteindre une précision de l'ordre de 5 à 10 cm^{-1} pour la mesure des têtes. La structure vibrationnelle de ce système semble à première vue extrêmement complexe (cfr. figure 2). La principale caractéristique est une périodicité comprise entre 270 et 250 cm^{-1} qui, selon toute vraisemblance, doit être identifiée à la fréquence de déformation de l'état supérieur. D'autres périodicités peuvent également être observées, notamment 650 et 790 cm^{-1} , déjà signalées par Choung Shin Piaw [7] et par Asundi [11]. En outre, les périodicités 900 et 400 cm^{-1} se manifestent clairement

TABLEAU 3

Schéma vibrationnel du système λ_{\max} 2800 Å de la molécule SeO_2

v'_1 / v'_2		0	1	2	3	4	5	6	7						
0	33230 270	790 270	34020 270	785 265	34805 265	785 260	35590 260	785 255	36375 255	785 255	37160 255	770 245	37930 250	765 245	38695 245
1	33500 265	790 265	34290 260	780 260	35070 260	780 255	35850 255	780 250	36630 250	785 245	37415 245	765 240	38180 240	760 240	38940 240
2	33765	785	34550	780	35330	775	36105	780	36680	780	37660	760	38420	760	39180
3			35580	775	36355	765	37120	770	37890						

TABLEAU 4. — Bandes chaudes du système λ_{\max} 2800 Å

ν	$(\nu_1\nu_2\nu_3)'$	$\leftarrow (\nu_1\nu_2\nu_3)''$	$\Delta G''$
31180	2 0 0	4 0 0	3625
31540	0 2 0	2 1 0	2225
31685	0 1 0	2 0 0	1815
31945	0 2 0	2 0 0	1820
32080	2 0 0	3 0 0	2725
32190	0 1 0	1 1 0	1310
32450	0 0 0	0 2 0	780
32500	3 2 0	4 0 0	3605
32590	0 1 0	1 0 0	910
32755	0 2 0	0 1 0	410
32850	{ 0 0 0	0 1 0	380
	{ 0 2 0	1 0 0	915
32990	2 0 0	2 0 0	1815
33095	{ 0 1 0	0 1 0	405
	{ 1 0 0	1 0 0	925
33395	{ 0 2 0	0 1 0	370
	{ 3 2 0	3 0 0	2710
33895	{ 1 1 0	0 1 0	395
	{ 2 0 0	1 0 0	910
34160	{ 1 3 0	0 1 0	390
	{ 2 1 0	1 0 0	910
34295	3 2 0	2 0 0	1810
34415	{ 2 0 0	0 1 0	390
	{ 2 2 0	1 0 0	915
34635	1 2 0	1 0 0	915
34670	{ 2 1 0	0 1 0	400
	{ 2 3 0	1 0 0	910
34940	{ 2 2 0	0 1 0	390
	{ 3 1 0	1 0 0	910
35230	{ 3 0 0	0 1 0	400
	{ 3 2 0	1 0 0	915
35450	{ 3 1 0	0 1 0	400
	{ 3 3 0	1 0 0	905
35720	{ 3 2 0	0 1 0	385
	{ 4 1 0	1 0 0	910
35970	{ 4 0 0	0 1 0	405
	{ 4 2 0	1 0 0	910
36220	{ 4 1 0	0 1 0	410
	{ 4 3 0	1 0 0	900
36255	5 0 0	1 0 0	905
36510	5 1 0	1 0 0	905
36755	{ 5 0 0	0 1 0	405
	{ 5 2 0	1 0 0	905
37020	{ 5 1 0	0 1 0	395
	{ 6 0 0	1 0 0	910
37270	{ 5 2 0	0 1 0	390
	{ 6 1 0	1 0 0	910
37525	{ 6 0 0	0 1 0	405
	{ 6 2 0	1 0 0	895
37780	{ 6 1 0	0 1 0	400
	{ 7 0 0	1 0 0	915

dans le spectre, comme pour le système précédent. Une des valeurs 650 ou 790 cm^{-1} doit correspondre à la fréquence de valence symétrique de l'état excité. Un examen détaillé semble montrer que la valeur 790 cm^{-1} doit être retenue pour cette fréquence, alors que la périodicité 650 cm^{-1} n'apparaît qu'accidentellement par suite des combinaisons $650 + 250 = 900 = \nu_1'$ et $650 - 250 = 400 = \nu_2'$.

Le schéma vibrationnel admis fait l'objet du tableau 3 où sont reprises les valeurs arrondies à 5 cm^{-1} des têtes de bandes. La régularité des écarts $\Delta G'$ de ce schéma justifie le calcul de plusieurs constantes vibrationnelles ; la méthode des moindres carrés conduit, pour l'état excité, aux valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} \nu_0 &= 33.227,3 \text{ cm}^{-1} \\ \omega_1^0 &= 796,7 \text{ cm}^{-1} \quad \omega_2^0 = 272,4 \text{ cm}^{-1} \\ x_{11} &= -2,3 \text{ cm}^{-1} \quad x_{22} = -3,5 \text{ cm}^{-1} \quad x_{12} = -3,1 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Il faut remarquer que la signification physique des constantes d'anharmonicité ainsi déterminées, peut être assez limitée. La diminution des $\Delta G'$ successifs peut refléter les variations de la structure isotopique et non exclusivement un effet d'anharmonicité.

D'après les valeurs des fréquences ν_1' et ν_2' , il faut s'attendre à ce que les deux paramètres géométriques Se-O et $\widehat{\text{OSeO}}$ varient au cours de la transition.

Les bandes chaudes les plus caractéristiques sont reprises au tableau 4 avec les $\Delta G''$ correspondants. Ceux-ci permettent de confirmer les deux fréquences vibrationnelles symétriques de l'état normal.

$$\nu_1' = 910 \text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad \nu_2' = 405 \text{ cm}^{-1}$$

Système 2100 Å. Le troisième système électronique de SeO_2 se manifeste entre 2200 et 1900 Å, son maximum d'intensité se situant vers 2100 Å. Ce système est le plus intense des trois systèmes connus et peut être observé pour une tension de vapeur de l'ordre de 10 mm Hg. Il se compose d'une trentaine de bandes à tête bien marquée, dégradées vers le rouge.

On observe dans le spectre les périodicités suivantes : 600, 750, 265, 350, 400 et 910 cm^{-1} . Les deux dernières correspondent aux fréquences symétriques de l'état fondamental, déjà observées pour les deux autres systèmes. Tout semble d'autre part montrer que 600 et 265 cm^{-1} correspondent respectivement aux fréquences de

TABLEAU 5

Schéma vibrationnel du système λ_{max} 2100 Å de la molécule SeO_2

ν_2' \ ν_1'	0	1	2	3	4	5	
0	45360 265	600 260	45960 598	46558 597	47155 595	47750 580	48330 235
1	45625 260	595 255	46220 590	46810 590	47400 585	47985 580	48565 235
2	45885 255	590	46475 585	47060 580	47640 580	48220 580	48800
3	46140						

valence symétrique et de déformation de l'état électronique excité ; tandis que 750 et 350 cm^{-1} résultent de la combinaison des autres fréquences.

La région spectrale de ce système se situe malheureusement à la limite de transparence du quartz de la cellule d'absorption et une nouvelle étude serait utile pour une éventuelle confirmation de cette analyse. Signalons que celle-ci permet d'expliquer la totalité des bandes observées dans cette région.

Le schéma vibrationnel admis est donné au tableau 5. Les valeurs des fréquences vibrationnelles de l'état supérieur, comparées à celles de l'état fondamental, suggèrent des variations assez marquées des deux paramètres géométriques au cours de l'excitation.

La répartition de l'intensité vibrationnelle n'est pas très régulière par suite des nombreux recouvrements. On peut constater par exemple que les bandes chaudes $(v_1, v_2, 0)' \leftarrow (1, 0, 0)''$ se superposent pratiquement aux bandes de la progression $(v_1 + 2, v_2 - 1, 0)' \leftarrow (0, 0, 0)''$. De même, les bandes $(v_1, v_2, 0)' \leftarrow (0, 1, 0)''$ se recouvrent partiellement avec les bandes $(v_1 + 2, v_2 - 3, 0)' \leftarrow (0, 0, 0)''$. Plusieurs bandes chaudes sont cependant observées sans ambiguïté (voir tableau 6).

TABLEAU 6

Bandes chaudes du système λ_{max} 2100 Å

ν	$(v_1 v_2 v_3)' \leftarrow (v_1 v_2 v_3)''$	$\Delta G''$
45555	{ 1 0 0 0 1 0	405
	{ 1 2 0 1 0 0	920
45720	0 3 0 0 1 0	420
45910	2 1 0 1 0 0	900
46070	1 2 0 0 1 0	405
46110	3 1 0 1 1 0	1290
46330	3 2 0 1 1 0	1310
46660	{ 2 2 0 0 1 0	400
	{ 4 1 0 1 1 0	1325
46850	4 0 0 1 0 0	900
47015	3 1 0 0 1 0	385
47230	3 2 0 0 1 0	410
47570	4 1 0 0 1 0	415
47900	5 2 0 1 0 0	900

IV. APPLICATION DU PRINCIPE DE FRANCK-CONDON

En vue d'estimer les variations des paramètres géométriques au cours des transitions observées, nous avons utilisé la méthode de Coon [14] basée sur l'application du principe de Franck-Condon.

Cette méthode nécessite la connaissance des coefficients d'extinction moléculaire de quelques bandes caractéristiques. Ces coefficients ont été déterminés par calibration des plaques photographiques, pour les systèmes 4050 et 2800 Å de la molécule SeO_2 . En ce qui concerne le système 2100 Å, la calibration n'a pas été possible par suite du peu d'intensité du fond continu dans la partie ultra-violette du spectre.

Les seules solutions acceptables conduisent finalement aux résultats suivants :

$$\begin{aligned} \text{système } 4050 \text{ \AA} & \left\{ \begin{array}{l} \Delta (\text{Se} - \text{O}) = + 0.113 \text{ \AA} \\ \Delta (\widehat{\text{OSeO}}) = - 13^{\circ}51' \end{array} \right. \\ \text{système } 2800 \text{ \AA} & \left\{ \begin{array}{l} \Delta (\text{Se} - \text{O}) = + 0.097 \text{ \AA} \\ \Delta (\widehat{\text{OSeO}}) = - 10^{\circ}21' \end{array} \right. \end{aligned}$$

V. DISCUSSION

Cette nouvelle étude des spectres d'absorption de la molécule SeO_2 apporte quelques éléments importants ; elle permet, d'une part, de mettre en évidence pour la première fois, la fréquence de déformation $\nu_2^* = 405 \text{ cm}^{-1}$ de l'état fondamental,

TABLEAU 7

Corrélations entre les trois molécules SO_2 , SeO_2 et TeO_2

Transition (*)	SO_2	SeO_2	TeO_2
$\tilde{\text{X}} \leftarrow \tilde{\text{X}}$	$\lambda_{\text{max}} 2900$ [17] (4,2 eV) $\Delta r = + 0.1 \text{ \AA}$ $\Delta \theta = - 13^{\circ}20'$ $\frac{\Delta r}{r''} = 0.0698$ $\frac{\Delta \theta}{\theta''} = 0.1113$	$\lambda_{\text{max}} 4050$ (3,1 eV) $\Delta r = 0.113 \text{ \AA}$ $\Delta \theta = - 13^{\circ}51'$ $\frac{\Delta r}{r''} = 0.0702$ $\frac{\Delta \theta}{\theta''} = 0.1112$	$\lambda_{\text{max}} 4900$ (2,5 eV) $\Delta r > 0$ (moyen) $\Delta \theta$ (important)
$\tilde{\text{C}} \leftarrow \tilde{\text{X}}$	$\lambda_{\text{max}} 2240$ (α_1) [16] (5,5 eV) $\Delta r = + 0.088 \text{ \AA}$ $\Delta \theta = - 10^{\circ}11'$ $\frac{\Delta r}{r''} = 0.0614$ $\frac{\Delta \theta}{\theta''} = 0.0853$	$\lambda_{\text{max}} 2800$ (4,4 eV) $\Delta r = + 0.097 \text{ \AA}$ $\Delta \theta = - 10^{\circ}21'$ $\frac{\Delta r}{r''} = 0.0602$ $\frac{\Delta \theta}{\theta''} = 0.0828$	$\lambda_{\text{max}} 3500$ (3,5 eV) $\Delta r > 0$ (faible) $\Delta \theta$ (moyen)
$\tilde{\text{D}} \leftarrow \tilde{\text{X}}$	$\lambda_{\text{max}} 2000$ (α_2) [18] (6,2 eV) $\Delta r = 0.133 \text{ \AA}$ $\Delta \theta = - 13^{\circ}8'$ $\frac{\Delta r}{r''} = 0.0929$ $\frac{\Delta \theta}{\theta''} = 0.1100$	$\lambda_{\text{max}} 2100$ (5,9 eV) $\Delta r > 0$ (important) $\Delta \theta$ (important)	$\lambda_{\text{max}} 2500$ (4,9 eV) $\Delta r > 0$ (important) $\Delta \theta$ (important)

(*) Voir réf. 15 pour la nomenclature de ces transitions.

et, d'autre part, précise quelque peu la structure vibrationnelle des 3 états électroniques excités observés jusqu'ici.

Pour poursuivre plus en détail cette étude, des spectres à plus grande dispersion seraient indispensables ; ils permettraient de préciser l'analyse vibrationnelle en résolvant la structure isotopique des têtes de bandes et fourniraient peut-être quelques données relatives à la structure rotationnelle des différentes transitions.

Parmi les 3 systèmes observés, le système 2800 Å est le plus caractéristique. Il semble qu'à tous points de vue, il puisse être mis en parallèle avec le système $\tilde{C} - \tilde{X}$ [15] (λ max 2240 Å) de la molécule SO₂ [16]. Les variations des paramètres géométriques notamment sont tout à fait comparables.

En admettant cette corrélation, il est logique de faire correspondre le système 4050 Å de SeO₂ au système $\tilde{A} - \tilde{X}$ [15] (λ max 2900 Å) de SO₂ [17]. Les variations de la structure géométrique s'accordent d'ailleurs tout aussi bien. Le système 2100 Å de SeO₂ correspondrait alors, selon toute vraisemblance, au système $\tilde{D} - \tilde{X}$ [15] (λ max 2000 Å) de SO₂ [18].

La répartition des intensités est tout à fait similaire pour les deux molécules. Les coefficients d'absorption des 3 systèmes de SeO₂ sont du même ordre et varient dans le même sens que pour les trois systèmes de SO₂ envisagés.

Il est intéressant de signaler qu'une étude non encore publiée du spectre d'absorption de la molécule TeO₂ nous a permis de mettre en évidence trois systèmes électroniques présentant des maxima d'intensité à 4900, 3500 et 2500 Å. Il est aisé d'établir une corrélation étroite entre ces 3 systèmes et les 3 systèmes de SeO₂ discutés ici. Le tableau 7 rassemble les données relatives à ces trois transitions pour les molécules SO₂, SeO₂ et TeO₂. On peut y remarquer un parallélisme incontestable, notamment en ce qui concerne la variation des paramètres géométriques. Une étude détaillée de cette corrélation fera l'objet d'une publication ultérieure.

RÉFÉRENCES

- [1] K. J. PALMER et N. ELLIOTT, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1389 (1938).
- [2] P. A. GIGUERE et M. FALK, *Spectrochim. Acta*, **16**, 1 (1960).
- [3] S. M. CHACKALACKAL, L. O. CROSBY, M. J. BERRY et F. E. STAFFORD. T. R. Northwestern University, Illinois (1965).
- [4] G. N. ANTONOFF et E. J. EVANS, *Astrophys. J.*, **34**, 275 (1911).
- [5] S. F. EVANS, *Nature*, **125**, 528 (1930).
- [6] L. BLOCH, E. BLOCH et CHOONG SHIN PAW, *C. R.*, **201**, 654 (1935).
- [7] CHOONG SHIN PAW, *An. Phys.*, **10**, 191 (1938).
- [8] J. DUCHESNE et B. ROSEN, *Nature*, **157**, 692 (1946).
- [9] J. DUCHESNE et B. ROSEN, *J. Chem. Phys.*, **15**, 631 (1947).
- [10] B. ROSEN, *J. Phys. Rad.*, **9**, 155 (1948).
- [11] R. K. ASUNDI, M. JAN-KHAN et R. SAMUEL, *Proc. Roy. Soc.*, **157**, 28 (1936).
- [12] J. DUCHESNE et B. ROSEN, *Physica*, **8**, 540 (1941).
- [13] P. B. V. HARANATH et V. SIVARAMAMURTY, *Indian J. Phys.*, **35**, 599 (1961).
- [14] J. B. COON, R. E. DE WAMES et C. M. LOYD, *J. Mol. Spectr.*, **8**, 285 (1962).
- [15] G. HERZBERG. « Electronic Spectra of Polyatomic Molecules », Van Nostrand, N. Y. 1966, P. 605.
- [16] I. DUBOIS, présenté au « Journal of Molecular Structure ».
- [17] F. A. CESANI, D. R. SMITH, C. L. BATES et J. B. COON. Final Report AFOSR AF 49(638)-593, (1963).
- [18] I. DUBOIS, *Bull. Soc. Roy. Sc. Liège*, **10**, 777 (1963) ; **11-12**, 899 (1963) ; **3-4**, 190 (1964).

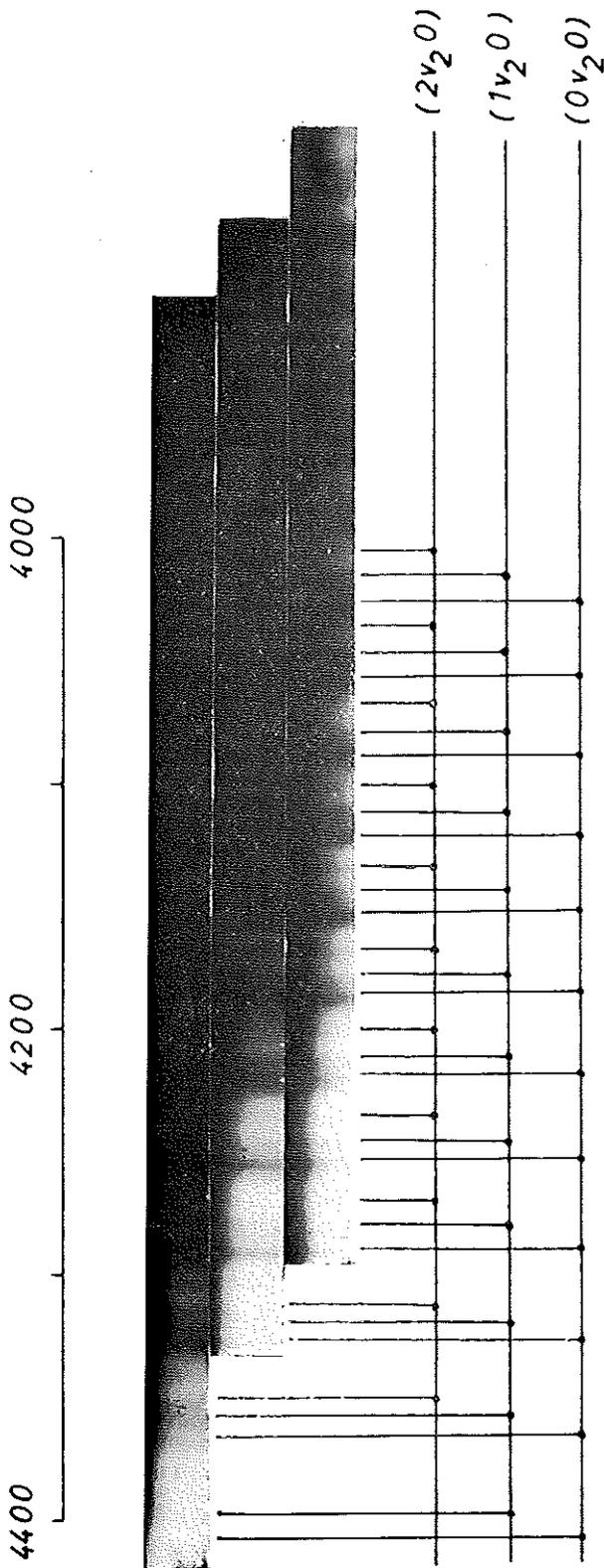


Fig. 1. — Structure vibrationnelle du système $\lambda_{\max} 4050 \text{ \AA}$ de la molécule SeO_2 .

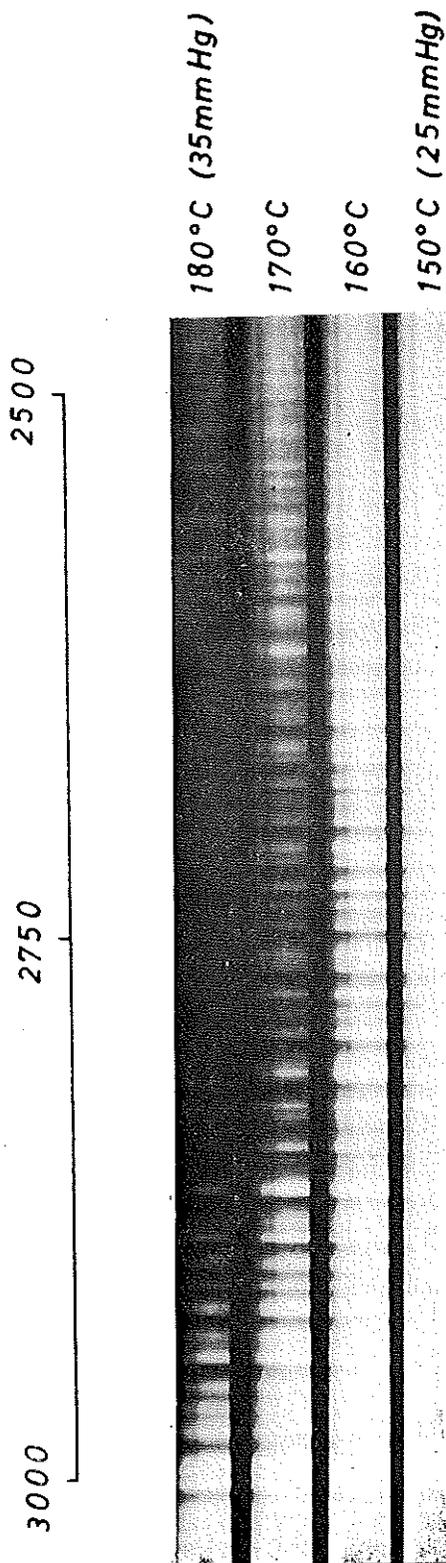


Fig. 2. — Le système λ_{\max} 2800 Å de la molécule SeO_2 en fonction de la pression.
 (Seule la périodicité 270 cm^{-1} est directement visible sur ce cliché.)