Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]

Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

Band: 10 (1957)

Heft: 6: Colloque Ampère

Artikel: Constante moléculaire de l'acide formique déduite du spectre de rotation

Autor: Wertheimer, R.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-738776

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 09.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Constante moléculaire de l'acide formique déduite du spectre de rotation

par R. WERTHEIMER.

Nous avons présenté au colloque de Genève [1] quelques résultats de mesure sur la vapeur d'acide formique. Nous avons complété nos mesures par la détermination des fréquences de toutes les transitions de type R^a correspondant à $J = 2 \rightarrow 3$, $J = 3 \rightarrow 4$, $J = 4 \rightarrow 5$.

Ces mesures nous ont conduit à contrôler les fréquences des transitions identifiées par Trambarulo et Moser [2]. Nous avons obtenu des valeurs différant légèrement des leurs. L'ensemble de nos mesures [3] concorde d'une façon satisfaisante avec celles effectuées par G. Erlandson [4] à la Duke University. Après avoir complété cet ensemble par la mesure des transistrons R^a $J = 5 \rightarrow 6$, nous avons tenté une interprétation de nos résultats. Cette interprétation qui repose sur un modèle moléculaire non rigide est grandement simplifiée par la faible asymétrie de la molécule. Nous avons montré en effet que les fréquences des transitions R^a se mettent sous la forme (lorsque $K^2 \neq 1$):

$$\nu = \nu_0 - 4\, D_J\, (J + 1)^3 - 2 D_{JK}\, (J + 1)\, K^2$$

On reconnaît dans cette expression celle qui donne les fréquences du rotateur symétrique non rigide. Dans notre cas ν_0 est aussi la fréquence de transition du rotateur rigide correspondant, J est le nombre quantique qui caractérise le module du moment cinétique dont la projection sur l'axe de quasi-symétrie est voisine de $K\hbar$. Bien que cette projection ne soit plus une constante du mouvement, nous avons trouvé que la différence entre sa valeur moyenne de son carré et $(K\hbar)^2$ (où K est un entier) était du second degré par rapport au paramètre d'asymétrie; nous l'avons alors négligée dans le calcul de la distorsion centrifuge; D_J et D_{JK} sont des constantes de distorsion centrifuge.

Lorsque $(K) = 1$, l'asymétrie moléculaire se manifeste également dans

les paramètres de distorsion centrifuge. Les fréquences de transitions sont alors données par ($\varepsilon = \pm 1$ selon la transition envisagée):

$$\nu = \nu_0 - (4D_J^J - \Delta_J - \varepsilon\Delta'_J)(J + 1)^3 - (2D_{JK} - \varepsilon\Delta_{KJ})(J + 1)$$

Nous avons trouvé pour les fréquences de chaque transition de la branche Q^a entre les deux niveaux (K) = 1 la relation suivante:

$$\nu = \nu_0 + \frac{1}{2}\Delta'_J J^2 (J + 1)^2 + \Delta_{JK} J (J + 1)$$

Les mesures effectuées sur la branche R^a nous ont conduit à caractériser le rotateur rigide par les trois constantes:

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_A} = 77.530 \pm 67 \text{ MHz} \qquad B = \frac{h}{8\pi^2 I_B} = 12.054{,}99 \pm 0{,}07 \text{ MHz}$$

$$C = \frac{h}{8\pi^2 I_C} = 10.416{,}19 \pm 0{,}07$$

En réalité l'expérience permet la détermination de $B + C$ et de $B - C + 2\Delta_{JK}$; nous en avons déduit B et C en négligeant Δ_{JK} ce qui est justifié lorsque l'on compare les erreurs expérimentales avec une estimation de Δ_{JK}.

Ces résultats conduisent pour les moments d'inertie de la molécule dans l'état fondamental:

$$I_A = 10{,}823 \times 10^{-40} \text{ gcm}^2 \qquad I_B = 69{,}6053 \times 10^{-40} \qquad I_C = 80{,}5565 \times 10^{-40}$$

$$\Delta = I_C - (I_A + I_B) = 0{,}128 \times 10^{-40} \text{ gcm}^2$$

Cette faible valeur laisse supposer la planéité de la molécule.

Nous avons obtenu en ce qui concerne les paramètres caractéristiques de la distorsion centrifuge

$$D_J = 0{,}0098 \pm 0{,}0009 \text{ MHz}; \qquad D_{JK} = -0{,}0863 \pm 0{,}004 \text{ MHz};$$

$$\Delta'_J = -0{,}008 \pm 0{,}001 \text{ MHz}.$$

En utilisant ces valeurs et la valeur de $B - C + 2\Delta_{JK}$, on peut alors calculer les fréquences des transitions Q^a que nous n'avions pas mesurées et qui se trouvent rapportées en [4]. On obtient:

$4_{14} \rightarrow 4_{13}$ calculée 16383,94 MHz; mesurée 16382,2 MHz
$5_{15} \rightarrow 5_{14}$ calculée 24568,55 MHz; mesurée 24569,1 et 24568.99 $\pm$ 0,03 MHz [5]
$6_{16} \rightarrow 6_{15}$ calculée 34378,2; mesurée 34378,8
$7_{17} \rightarrow 7_{16}$ calculée 45800,1; mesurée 45801,1
$8_{18} \rightarrow 8_{17}$ calculée 58814,0; mesurée 58813,4.

Les écarts entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées sont toujours inférieurs à l'erreur prévue sur les fréquences calculées à partir des chiffres et des précisions données ci-dessus.

Pour fixer les idées nous terminerons en signalant que la correction de distorsion centrifuge dépasse 20 MHz pour $8_{18} \rightarrow 8_{17}$.

BIBLIOGRAPHIE

1. Wertheimer, R., Colloque A.M.P.E.R.E. (1956), *Archives des Sciences*, *9* (1956), p. 47.
2. Trambarulo et Moser, *J. Chem. Phys.*, *22*, 1954, p. 1622 L.
3. Wertheimer, R., *Comptes rendus*, *242*, 1956, pp. 1591-93.
4. Erlandson, G., *J. Chem. Phys.*, *24*, 1956, p. 379 L.
5. Rogers et Williams, *Phys. Rev.*, *83*, 1951, p. 210 A.