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

Autor(en): **Wertheimer, R.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **10 (1957)**

Heft 6: **Colloque Ampère**

PDF erstellt am: **23.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-738776

**Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

**Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

**http://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 $\nu_0$ 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 $\Delta_{JK}$ ce qui est justifié lorsque l'on compare les erreurs expérimentales avec une estimation de $\Delta_{JK}$.

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.