

Classification
 Physics Abstracts
 33.20E

SPECTRE DE VIBRATION-ROTATION DE L'ACIDE NITRIQUE, BANDES ν_5 ET $2 \nu_9$

J.-P. CHEVILLARD

Laboratoire de Physique Moléculaire et d'Optique Atmosphérique,
 C.N.R.S., Bâtiment 221, Campus d'Orsay, 91405 Orsay Cedex, France

et

R. GIRAUDET

Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales,
 92320 Châtillon-sous-Bagneux, France

(Reçu le 26 octobre 1977, révisé le 16 janvier 1978, accepté le 19 janvier 1978)

Résumé. — Le spectre de vibration-rotation de l'acide nitrique gazeux a été enregistré, entre 855 et 915 cm^{-1} , avec une limite de résolution de 0,05 cm^{-1} .

Abstract. — The vibration-rotation spectrum of nitric acid has been recorded between 855 and 915 cm^{-1} , with a resolution of 0.05 cm^{-1} .

1. Introduction. — L'observation de l'acide nitrique dans le spectre d'absorption de la haute atmosphère, à partir du sol [1], et de ballons [2] ou d'avions [3] a suscité un vif intérêt pour l'étude du spectre de cette molécule, le but étant le dosage de l'acide nitrique stratosphérique afin d'étudier son rôle dans le cycle de l'ozone.

Nous avons enregistré le spectre de vibration-rotation de l'acide nitrique gazeux, entre 860 et 915 cm^{-1} . Le spectre a été obtenu au moyen d'un spectromètre à grilles avec une résolution de 0,05 cm^{-1} . L'absorption dans cette région spectrale [4] est due aux bandes ν_5 et $2 \nu_9$.

2. Réalisation expérimentale. — L'acide nitrique est préparé à partir d'un mélange d'acide nitrique fumant, d'urée et d'acide sulfurique concentré. On remplit à température ambiante la cuve sous une pression de l'ordre de 10 torrs. Cette cuve, de longueur 90 mm, est constituée d'un tube de Pyrex de diamètre 55 mm, aux extrémités rodées plan, et fermées par des fenêtres en AgCl épaisses de 6 mm (l'étanchéité étant assurée par de la graisse Voltalef).

Le spectre a été enregistré à l'O.N.E.R.A. sur un spectromètre de Girard [5] à grilles hyperboliques dans les conditions suivantes :

- source infrarouge : Globar à 1 500 K,
- réseau Bausch et Lomb 205×128 mm, à 73,25 traits/mm utilisé dans le deuxième ordre,

- grilles hyperboliques de pas le plus fin 0,2 mm,
- détecteur GeHg, refroidi par l'hélium liquide, de N.E.P. $9 \times 10^{-11} \text{ WHz}^{-1/2}$ (pour une fréquence de modulation de 160 Hz),

- constante de temps d'intégration 3 s, durée de défilement d'un élément spectral 22 s.

En même temps que le spectre infrarouge (enregistré par tranches de 25 cm^{-1} environ), on enregistre le spectre visible du néon produit par une lampe commerciale, et les franges d'un goniomètre interférentiel permettant une interpolation précise [6]. Pour chaque spectre un polynôme d'étalonnage de degré 3 est construit à l'aide d'environ vingt raies étalons et donne un écart-type pour la position de ces raies de 0,001 à 0,002 cm^{-1} .

3. Spectre. — Le spectre enregistré (Fig. 1) est constitué par la superposition des bandes ν_5 et $2 \nu_9$. On reconnaît les enveloppes de deux branches Q ayant leurs sommets respectivement vers 879,03 et 896,17 cm^{-1} . On observe aussi des séries de pics régulièrement espacés (écart moyen 0,4 cm^{-1}), provenant des branches P et R de chaque bande ⁽¹⁾;

⁽¹⁾ Dans un souci de simplification nous parlons de branche P et de branche R, bien qu'en réalité la structure de ces séries de pics soit sensiblement plus complexe.

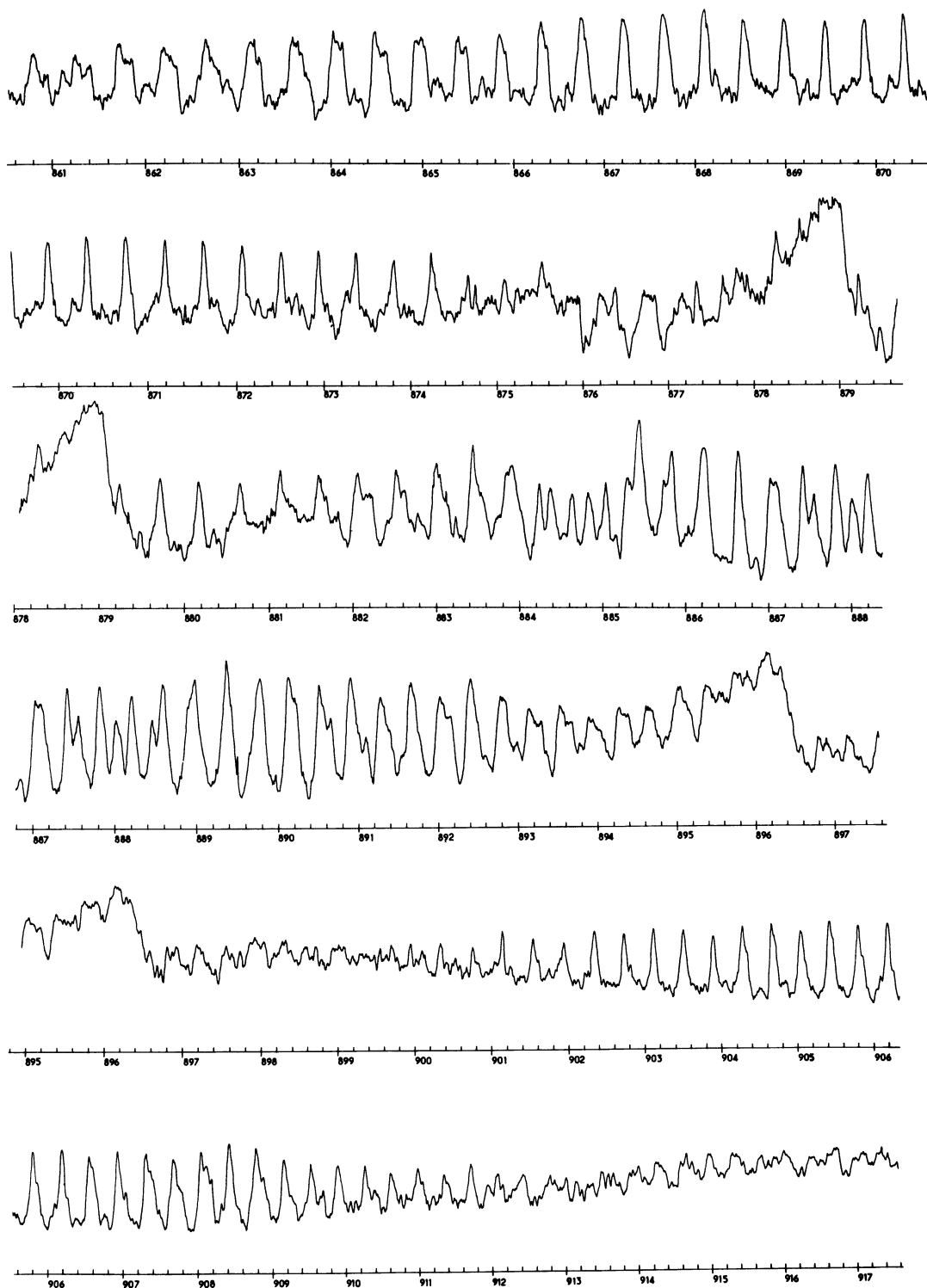


FIG. 1. — Spectre infrarouge de l'acide nitrique. Les nombres d'ondes sont exprimés en cm^{-1} . La limite de résolution est de l'ordre de $0,05 \text{ cm}^{-1}$.

[Nitric acid infrared spectrum. Wavenumbers are expressed in cm^{-1} . Resolution is about 0.05 cm^{-1} .]

entre les deux branches Q, l'enchevêtrement de la branche R de ν_5 avec la branche P de $2 \nu_9$ donne au spectre l'aspect de battements. Les positions de 110 pics suffisamment nets ont été mesurées; elles sont données dans le tableau I.

Il est possible de reproduire la position des pics d'absorption des branches P et R en utilisant des

formules polynomiales correspondant à un modèle simple ⁽²⁾ (bandes perpendiculaires d'un rotateur symétrique), ces formules faisant intervenir, pour

⁽²⁾ On suppose en outre que le sommet d'un pic correspond à $J'' = K_c''$.

TABLEAU I

On a figuré par * l'appartenance des pics à la branche R de ν_5 ou à la branche P de $2\nu_9$. Notons que les résultats contenus dans chaque colonne ont été tirés de spectres différents, si bien que les étalonnages peuvent montrer des différences de quelques 10^{-3} cm^{-1} . La précision sur les pointés est de l'ordre de 10^{-2} cm^{-1} .

[The connection of the peaks to either R ν_5 or P $2\nu_9$ is indicated by *. Note that the results in each column are extracted from a different spectrum, and so a discrepancy of a few 10^{-3} cm^{-1} between the calibrations may result. The accuracy on the peak wavenumbers is about 10^{-2} cm^{-1} .]

Branche P ν_5 $\sigma_{\text{obs.}} (\text{cm}^{-1})$	$\sigma_{\text{obs.}} (\text{cm}^{-1})$	Branches		Branche R $2\nu_9$ $\sigma_{\text{obs.}} (\text{cm}^{-1})$
		R ν_5	P $2\nu_9$	
862,633	877,338		*	900,325
863,125	878,278		*	900,743
863,597	879,222		*	901,132
864,008	879,705		*	901,531
864,113	880,158		*	901,936
864,471	880,642		*	902,337
864,586	881,124		*	902,733
864,926	881,587		*	903,119
864,983	882,043		*	903,501
865,385	882,504		*	903,894
865,466	882,995	*	*	904,277
865,840	883,424	*	*	904,655
866,292	883,893	*	*	905,045
866,738	884,229	*		905,424
867,212	884,358		*	905,799
867,645	884,623	*		906,191
868,099	884,825		*	906,551
868,532	885,036	*		906,933
868,986	885,436	*		907,311
869,440	885,832	*		907,689
869,879	886,219	*	*	908,046
870,313	886,627	*	*	908,420
870,753	887,020	*		908,789
871,190	887,083		*	909,164
871,627	887,409	*		909,518
872,063	887,546		*	909,894
872,508	887,809	*		910,261
872,934	888,014		*	910,616
873,365	888,200	*		910,989
873,802	888,454		*	911,340
874,241	888,581	*		911,714
874,658	888,973	*	*	
875,088	889,356	*	*	
875,518	889,764	*		
	890,134	*		
	890,509	*		
	890,904	*		
	891,281	*		
	891,658	*		
	892,035	*		
	892,409	*		
	892,808	*		
	893,143	*		
	893,538	*		
	895,040	*		

chaque bande, 5 paramètres (centre de bande σ_0 , constantes rotationnelles ⁽³⁾ $\tilde{B}_0, \tilde{B}', C_0, C'$) :

Branche ^RP ($m = J'' + 1$) :

$$\sigma = \sigma_0 + (\tilde{B}_0 - C_0) + (\tilde{B}' - \tilde{B}_0 + 2 C_0) m + (C' - C_0) m^2.$$

Branche ^PP ($m = -J''$) :

$$\sigma = \sigma_0 - (\tilde{B}' - C') + (\tilde{B}_0 - \tilde{B}' + 2 C') m + (C' - C_0) m^2.$$

En utilisant 27 pics de la branche P et 22 pics de la branche R, nous avons obtenu pour la bande ν_5 :

$$\sigma_0 = 879,091 \pm 0,013 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{B}' = 0,419 7 \pm 0,001 3 \text{ cm}^{-1}$$

$$C' = 0,208 19 \pm 0,000 03 \text{ cm}^{-1}$$

(l'écart-type entre les calculs et les observations est égal à $6 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$).

En utilisant 15 pics de la branche P et 25 pics de la branche R, nous avons obtenu pour la bande $2 \nu_9$:

$$\sigma_0 = 896,555 \pm 0,043 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{B}' = 0,407 8 \pm 0,003 4 \text{ cm}^{-1}$$

$$C' = 0,208 22 \pm 0,000 06 \text{ cm}^{-1}$$

(l'écart-type est égal à 10^{-2} cm^{-1}).

Les intervalles de confiance sont donnés pour une probabilité de 95 % et ne tiennent pas compte de possibles erreurs systématiques, ni du biais dû aux hypothèses simplificatrices du modèle.

Etant donnée l'importance que revêt présentement, pour les études atmosphériques, la connaissance du spectre de HNO_3 dans la région de $11 \mu\text{m}$, il nous a paru souhaitable de publier ce spectre sans attendre l'achèvement d'une analyse théorique plus élaborée qui est en cours.

Bibliographie

- [1] LADO-BORDOWSKY, O., AMAT, G., KAPLAN, L. D., *Ground based measurement of Atmospheric HNO₃*; Joint Symposium on Atmospheric Ozone (IAOC/ICACGP), Dresden (Aug. 1976).
- [2] MURCRAY, D. G., KYLE, T. G., MURCRAY, F. H., WILLIAMS, W. J., *J. Opt. Soc. Am.* **59** (1969) 483 et *J. Opt. Soc. Am.* **59** (1969) 1131.
- [3] FONTANELLA, J. C., GIRARD, A., GRAMONT, L., LOUISNARD, N., *Appl. Opt.* **14** (1975) 825.
- [4] MCGRAW, G. E., BERNITT, D. L., HISATSUNE, I. C., *J. Chem. Phys.* **42** (1965) 237.
- [5] GIRARD, A., Thèse Paris Orsay (1967).
- [6] BOTINEAU, J., *Revue Phys. Appl.* **5** (1970) 829.
- [7] MILLEN, D. J., MORTON, J. R., *J. Chem. Soc.* (1960) 1253.
- [8] COX, A. P., RIVEROS, J. M., *J. Chem. Phys.* **42** (1965) 3106.

⁽³⁾ $\tilde{B} = \frac{A+B}{2}$; les constantes rotationnelles A_0, B_0, C_0 sont connues grâce aux mesures effectuées en microondes [7, 8].