

Spectre de rotation de SO₂ en ondes millimétriques

A. Bauer, J. Bellet

► **To cite this version:**

A. Bauer, J. Bellet. Spectre de rotation de SO₂ en ondes millimétriques. Journal de Physique, 1964, 25 (8-9), pp.805-808. 10.1051/jphys:01964002508-9080500 . jpa-00205874

HAL Id: jpa-00205874

<https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00205874>

Submitted on 1 Jan 1964

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

SPECTRE DE ROTATION DE SO_2 EN ONDES MILLIMÉTRIQUES

Par A. BAUER et J. BELLET,

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de la Faculté des Sciences de Lille.

Résumé. — De 10 à 7 mm nous proposons l'identification de 39 nouvelles transitions de $^{32}\text{SO}_2$, $^{34}\text{SO}_2$ et $^{32}\text{SO}_2^*$ (1^{er} niveau excité de vibration ν_2). Nous constatons que les paramètres de rotation et de distorsion proposés par Van Riet pour $^{32}\text{SO}_2^*$ ne rendent qu'imparfaitement compte du spectre expérimental. Pour les niveaux de rotation de grande énergie, les mesures indiquent que l'approximation du 1^{er} ordre développée par D. Kivelson et E. B. Wilson devient insuffisante.

Abstract. — We have identified at wavelength of 10 to 7 mm 39 new transitions of $^{32}\text{SO}_2$, $^{34}\text{SO}_2$ and $^{32}\text{SO}_2^*$ (first excited vibrational level ν_2). The spectrum of $^{32}\text{SO}_2^*$ calculated with the rotational parameters and the distortion constants proposed by Van Riet does not agree with the measured spectrum.

For high energy rotational levels, measurements show that the first order approximation proposed by D. Kivelson and E. B. Wilson is not sufficient.

1. Introduction. — Nous étudions actuellement le spectre hertzien de rotation de SO_2 . La gamme de fréquences, qu'il nous est possible de couvrir, s'étend de 15 à 147 GHz. Elle est obtenue en alimentant un spectromètre vidéo par le fondamental et les harmoniques successifs (jusqu'à l'ordre 4) de quelques klystrons de base. Les fréquences des transitions sont calculées à l'aide de la théorie développée par D. Kivelson et E. B. Wilson [11]. Une partie de ce spectre a été étudiée et constitue l'objet de cet article et de deux notes antérieures [9], [10]. En plus des 39 nouvelles transitions calculées et mesurées, nous avons cette fois repris le spectre « basse fréquence » (de 19 à 12 mm) qui, mis à part le travail de Wertheimer [8], était jusqu'à présent le seul connu. Ceci nous permet de comparer nos mesures et nos calculs à ceux des différents auteurs qui nous ont précédés [1] à [7].

Nous avons identifié 140 transitions — (71 de $^{32}\text{SO}_2$, 45 de $^{32}\text{SO}_2^*$ et 24 de $^{34}\text{SO}_2$) — dont 103 jusqu'ici inconnues. Ce spectre de rotation est l'un des plus riches de la spectroscopie hertzienne. Il faut noter qu'il est obtenu avec un spectromètre vidéo, procédé peu utilisé et pourtant très rentable à condition de travailler sur une large gamme de fréquences.

2. Résultats. — Nous avons groupé dans le tableau I les résultats pour les gammes 19-12 mm et 10-7 mm. L'identification des transitions se fait par comparaison des fréquences calculées et des fréquences mesurées ; elle est facilitée par le calcul des intensités relatives. Une partie de ce tableau comporte plusieurs lignes pour la même transition ; la dernière rend compte de nos résultats, là où les premières correspondent aux résultats déjà connus (auteurs cités en référence).

Les paramètres de rotation et de distorsion utilisés pour les calculs sont groupés dans le tableau II. Nous utilisons pour $^{34}\text{SO}_2$ ceux de W. E. Smith [5], pour $^{32}\text{SO}_2^*$ ceux de Van Riet [1], pour $^{32}\text{SO}_2$ ceux de D. Kivelson [4] modifiés en partie lors de l'une de nos précédentes notes [10].

L'utilisation d'un spectromètre vidéo permet d'obtenir des raies d'absorption très fines qu'il est possible de mesurer avec précision. Nos mesures concordent avec celles des différents auteurs et il semble même que nos résultats soient systématiquement à l'intérieur de leurs domaines d'erreur.

De 19 à 12 mm. MM. de Hemptinne, F. Greindl et R. Van Riet [2] donnent un spectre dont certaines raies ne sont pas identifiées. Nous proposons plusieurs identifications pour $^{32}\text{SO}_2^*$: les intensités relatives calculées et mesurées concordent ; la différence entre les fréquences calculées et observées sont du même ordre de grandeur que celles rencontrées dans le spectre 2 mm [10]. Comme nous l'avons déjà fait remarquer, les paramètres de rotation et de distorsion proposés par Van Riet [1] pour $^{32}\text{SO}_2^*$, ne rendent pas exactement compte des fréquences expérimentales. Les écarts peuvent atteindre 15 MHz. Nous nous proposons donc, à l'aide des transitions nouvelles, de reprendre le calcul de ces paramètres par une méthode de moindres carrés.

W. E. Smith [5] signale l'existence d'une raie faible à $30\,977,29 \pm 0,05$ MHz qu'il attribue à un état excité de $^{32}\text{SO}_2$. Nous proposons la transition $33_{7,27} \rightarrow 34_{6,28}$ de $^{34}\text{SO}_2$ calculée à $30\,981,26$ MHz et mesurée à $30\,977,38$ MHz.

3. Niveaux de rotation à énergie élevée. — Pour $^{32}\text{SO}_2$ nous avons identifié des transitions jusqu'à $J = 60$. Nous constatons pour ces niveaux à grande énergie (distorsion en général élevée et de l'ordre

TABLEAU I

IDENTIFICATION	FRÉQUENCES (MHz)		DISTORSION (MHz)	f CALCULÉE — f MESURÉE (MHz)	RÉF.	INTENSITÉ RELATIVE CALCULÉE
	MESURÉES	CALCULÉES				
19 à 12 mm						
32*	24 _{5,19} → 25 _{4,22}	[16 048,60 16 048,54	16 048,874 16 048,98	+ 60,074 + 60,08	+ 0,27 + 0,44	— 500
32*	11 _{1,11} → 10 _{2,8}	[16 126,90 16 126,89	16 127,191 16 127,07	— 20,869 — 20,87	+ 0,29 + 0,18	— 750
32	33 _{6,28} → 32 _{7,25}	[16 680,95 16 681,03	16 679,4 16 679,47	— 361,03 — 360,49	— 1,5 — 1,56	— 4 000
32*	39 _{7,33} → 38 _{8,30}	[17 341,9 —	— 17 342,77	— — 629,23	+ 0,9	— 150
32	44 _{9,35} → 45 _{8,38}	[17 540,0 17 539,94	17 539,1 17 537,36	+ 26,63 + 25,26	— 0,9 — 2,58	— 1 000
32*	45 _{9,37} → 46 _{8,38}	[19 229,6 —	— 19 216,76	— + 65,26	— 12,9	— 150
32	38 _{7,31} → 37 _{8,30}	[19 637,0 19 637,10	19 634,3 19 636,25	— 505,3 — 504,47	— 2,7	— 5 400
32*	15 _{1,15} → 14 _{2,12}	[19 681,10 19 681,13	19 680,626 19 680,53	— 91,594 — 91,61	— 0,47 — 0,60	— 800
32	13 _{2,12} → 12 _{3,9}	[20 335,40 20 335,41	20 335,07 20 335,90	— 53,92 — 53,82	— 0,33 + 0,49	[3] [4] — 9 000
34	17 _{3,15} → 16 _{4,12}	[20 548,30 20 548,19	20 548,84 20 548,61	— 125,33 — 125,34	+ 0,54 + 0,42	[2] — 400
34	9 _{1,9} → 8 _{2,6}	[20 699,30 20 699,26	20 699,247 20 699,17	— 12,364 — 12,38	— 0,05 — 0,09	[5] — 300
32*	24 _{3,21} → 25 _{2,24}	[21 264,3 21 264,29	— 21 253,25	— + 692,45	— — 11,04	[2] — 550
32*	7 _{2,6} → 8 _{1,7}	[22 065,70 22 065,73	22 066,098 22 066,11	+ 2,778 + 2,78	+ 0,40 + 0,38	[1] — 1 200
32*	28 _{5,23} → 27 _{6,22}	[22 220,32 22 220,36	22 220,333 22 220,66	— 287,267 — 287,24	+ 0,01 + 0,30	[1] [3] — 1 000
32	23 _{5,19} → 24 _{4,20}	[22 482,51 22 482,56	22 482,68 22 485,11	— 109,75 — 109,72	+ 0,17 + 2,55	[3] [4] — 16 000
32*	16 _{3,13} → 17 _{2,16}	[22 733,83 22 733,90 22 733,99	— 22 733,406 22 733,53	— + 41,966 + 41,98	— — 0,50 — 0,46	[3] [1] — 700
32*	23 _{4,20} → 22 _{5,17}	[22 904,95 22 904,85 22 904,86	— 22 905,024 22 904,93	— — 236,476 — 236,47	— + 0,17 + 0,07	[3] [1] — 600
32*	29 _{6,24} → 30 _{5,25}	[22 928,45 22 928,55 22 928,52	— 22 928,550 22 928,63	— — 131,350 — 131,37	— 0,00 + 0,09	[3] [1] — 900
32	39 _{8,32} → 40 _{7,33}	[23 034,83 23 034,7 23 034,78	— 23 036,0 23 034,53	— — 142,70 — 143,65	— + 1,3 — 0,25	[3] [2] — 4 700
32*	44 _{8,36} → 43 _{9,35}	[23 206,35 —	— 23 209,9	— — 937,9	— + 3,6	[2] — 200
32	6 _{1,5} → 5 _{2,4}	[23 414,33 23 414,24 23 414,23	— 23 414,08 23 414,81	— — 22,05 — 22,18	— — 0,16 + 0,58	[6] [3] [4] — 8 700
34	17 _{4,14} → 18 _{3,15}	[23 733,03 23 732,99	23 735,15 23 734,97	— 37,45 — 37,45	+ 2,12 + 1,98	[2] — 800
32	22 _{4,18} → 21 _{5,17}	[24 039,50 24 039,59	24 040,08 24 039,48	— 153,84 — 158,40	+ 0,58 — 0,11	[3] [4] — 16 000
32	9 _{1,9} → 8 _{2,6}	[24 083,38 24 083,47	24 083,65 23 083,14	— 12,90 — 19,90	+ 0,27 — 0,33	[3] [4] — 8 400

TABLEAU I (suite)

IDENTIFICATION	FRÉQUENCES (MHz)		DISTORSION (MHz)	f CALCULÉE - f MESURÉE (MHz)	RÉF.	INTENSITÉ RELATIVE CALCULÉE
	MESURÉES	CALCULÉES				
32	43 _{8,36} → 42 _{9,33}	[24 319,67 24 319,67 24 319,65	[— 24 315,6 24 316,13	[— - 800,55 - 799,34	[— [3] [2] —	[— — 1 250
32*	40 _{8,32} → 41 _{7,35}	[24 796,9 —	[— 24 790,05	[— - 15,85	[2] —	[— 130
32	34 _{7,27} → 35 _{6,30}	[25 049,13 25 049,45	[25 049,31 25 052,29	[— 75,25 - 76,26	[3][4] — +	[— 3 000
34	16 _{3,13} → 15 _{4,12}	[25 170,97 25 171,00 25 171,04	[— 25 170,77 25 170,70	[— - 112,40 - 112,40	[3] [2] —	[— — 700
32	7 _{2,6} → 8 _{1,7}	[25 392,797 25 392,81 25 392,81	[— 25 393,22 25 392,46	[— + 1,62 + 1,72	[6] [3][4] —	[— — 15 000
10 à 7 mm						
32	16 _{3,13} → 17 _{2,16}	[28 858,11 28 857,99	[28 858,10 28 857,85	[+ 23,11 + 23,10	[3][4] —	[— 9 000
32*	20 _{4,16} → 21 _{3,19}	[29 052,5 29 052,63	[29 052,37 29 052,32	[+ 21,67 + 21,67	[1] —	[— 700
32	3 _{1,3} → 4 _{0,4}	[29 321,22 29 321,46 29 321,30	[— 29 321,44 29 321,25	[— - 0,38 - 0,38	[6] [3][4] —	[— — 16 000
32	17 _{1,17} → 16 _{2,14}	[30 205,35 30 205,52	[30 204,38 30 204,41	[— 159,11 - 159,03	[2] —	[— 10 000
34	7 _{2,6} → 8 _{1,7}	[30 975,39 30 975,45	[30 975,42 30 975,45	[+ 0,304 + 0,322	[5] —	[— 600
34	33 _{7,27} → 34 _{6,28}	[30 977,38 31 011,19	[30 981,26 31 011,144	[— 91,78 - 0,469	[— [5][7]	[300 —
34	3 _{1,3} → 4 _{0,4}	[31 011,18 31 089,92	[31 011,154 31 104,91	[— 0,461 - 1555,85	[— + 14,99	[650 5 500
32	29 _{2,28} → 28 _{3,25}	[31 922,21 32 195,451	[31 923,64 32 193,7	[— 140,03 - 1551,6	[+ 1,43 - 1,7	[9 800 300
32*	33 _{6,28} → 32 _{7,25}	[32 214,62 32 272,34	[32 214,9 32 270,81	[— 608,6 - 381,78	[+ 0,3 - 1,53	[300 500
34	26 _{5,21} → 25 _{4,20}	[32 212,81 33 212,81	[33 212,16 33 212,16	[+ 30,48 + 0,65	[— —	[350 —
32	27 _{5,23} → 26 _{6,20}	[34 097,72 34 393,55	[34 099,06 34 378,59	[— 372,23 - 351,25	[+ 1,34 - 14,96	[6 900 500
32*	30 _{6,24} → 31 _{5,27}	[34 530,22 34 811,01	[34 529,1 34 804,62	[— 74,7 - 876,21	[— 1,1 - 6,39	[500 250
32*	22 _{4,18} → 21 _{5,17}	[34 971,60 35 126,56	[34 972,8 35 124,21	[— 240,3 - 637,07	[+ 1,2 - 2,35	[1 300 200
32*	35 _{7,29} → 36 _{6,30}	[35 448,00 35 855,86	[35 442,6 35 853,12	[— 293,7 - 184,39	[— 5,4 - 2,74	[600 1 000
32	58 _{11,47} → 57 _{12,46}	[36 003,54 36 065,23	[36 002,0 36 063,44	[— 2063,4 - 519,73	[— 1,54 - 1,79	[250 8 800
34	21 _{4,13} → 20 _{5,15}	[36 294,54 36 338,05	[36 295,20 36 341,12	[— 279,02 - 271,94	[+ 0,66 + 3,07	[350 11 700
32*	22 _{3,19} → 23 _{2,22}	[36 791,07 36 857,00	[36 780,8 36 854,01	[+ 385,5 80,51	[— 10,3 - 2,99	[750 850
32*	18 _{3,15} → 19 _{2,18}	[37 351,80 37 525,20	[37 351,43 37 524,0	[— 15,91 - 887,3	[— 0,37 - 1,20	[8 800 400
32	16 _{3,13} → 15 _{4,12}	[38 518,21 38 909,70	[38 519,06 38 875,67	[— 134,85 + 3563,95	[+ 0,85 - 34,03	[17 000 3 000
32	45 _{9,37} → 46 _{8,38}	[39 446,99	[39 439,19	[— 466,05	[— 7,80	[2 000

TABLEAU I (suite)

IDENTIFICATION	FRÉQUENCES (MHz)		DISTORSION (MHz)	$\frac{f \text{ CALCULÉE}}{f \text{ MESURÉE}}$ (MHz)	RÉF.	INTENSITÉ RELATIVE CALCULÉE
	MESURÉES	CALCULÉES				
32*	17 _{3,15} → 16 _{4,12}	40 313,08	40 314,42	— 181,43	+ 1,34	— 800
34	23 _{5,19} → 24 _{4,20}	40 652,42	40 656,71	— 165,73	+ 4,29	— 650
34	24 _{5,19} → 25 _{4,22}	41 540,90	41 542,09	— 36,04	+ 1,19	— 300
32*	20 _{3,17} → 21 _{2,20}	41 887,49	41 880,75	+ 187,15	— 6,74	— 650
32*	13 _{3,11} → 14 _{2,12}	42 005,35	42 005,98	— 51,05	+ 0,63	— 1 600
32	40 _{3,32} → 41 _{7,35}	42 680,09	42 678,99	— 373,42	— 1,10	— 1 600
32	18 _{3,15} → 19 _{2,18}	43 016,28	43 015,68	+ 60,61	— 0,60	— 8 600
32	22 _{3,19} → 23 _{2,22}	43 178,14	43 174,26	+ 356,39	— 3,88	— 7 600
4 et 5 mm						
32*	10 _{2,8} → 9 _{3,7}	59 019,93	59 023,09	— 99,96	+ 3,16	— 1 000
32*	25 _{5,21} → 26 _{4,22}	61 526,04	61 525,92	— 404,18	— 0,12	— 1 600
32*	26 _{5,21} → 25 _{6,20}	65 426,89	65 430,58	— 615,82	+ 3,69	— 1 000
32*	61 _{6,28} → 32 _{5,27}	70 770,64	70 765,8	— 675,2	— 4,8	— 850

TABLEAU II

MHz	³² SO ₂	³⁴ SO ₂	³² SO ₂ *
A	60 778,652	58 991,212	61 956,0999
B	10 317,962	10 318,404	10 320,5663
C	8 799,822	8 761,412	8 784,1207
τxxxx	— 0,039 696	— 0,039 698	— 0,053 356 577
τzzzz	— 9,809 8	— 9,241,3	— 10,576 145 3
τzzxx	0,411 70	0,399 60	0,343 033 027
τxzzx	— 0,053 203	— 0,052 739	— 0,089 447 004

de quelques GHz) une différence assez importante entre les fréquences calculées et mesurées. Pour interpréter ceci, il faut revenir sur les méthodes de calcul employées. L'approximation de Born-Oppenheimer sépare l'opérateur hamiltonien en une somme de trois opérateurs : celui de rotation, celui de vibration et l'hamiltonien électronique. Cette approximation d'ordre zéro est beaucoup trop grossière pour les calculs des énergies des niveaux de rotation et l'étude des molécules du type toupie asymétrique a conduit rapidement à l'approximation suivante. Si l'on développe en série l'hamiltonien, on obtient :

$$H = H^{(0)} + \lambda H^{(1)} + \lambda^2 H^{(2)} + \dots$$

Un calcul de perturbation du premier ordre sur $H^{(1)}$ conduit à l'approximation d'ordre 1. C'est le travail de D. Kivelson et E. B. Wilson [11], et

c'est la méthode que nous avons utilisée jusqu'ici [9]. Pour interpréter correctement le spectre expérimental, il est donc nécessaire de passer à l'approximation d'ordre 2. Les corrections du second ordre sont doubles : d'une part un calcul de perturbation du second ordre sur $H^{(1)}$, d'autre part un calcul du premier ordre sur $H^{(2)}$. Ces calculs sont très pénibles (second ordre sur $H^{(1)}$) et demandent en outre une grande précision (10 chiffres exacts pour le calcul de l'énergie du niveau de rotation).

Nous tenons à remercier M. Wertheimer, Directeur du Laboratoire, de l'aide qu'il nous a apportée dans ce travail. Nous remercions également le Laboratoire de Calcul Numérique de la Faculté des Sciences de Lille, qui a réalisé la programmation et l'exploitation de nos calculs.

Manuscrit reçu le 1^{er} avril 1964.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] VAN RIET (R.), *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 1962, **48**, 731.
 [2] HEMPTINNE (M. de), GREINDL (F.) et VAN RIET (R.), *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 1962, **48**, 397.
 [3] SIRVETZ (M. H.), *J. Chem. Physics*, 1951, **19**, 938.
 [4] KIVELSON (D.), *J. Chem. Physics*, 1954, **22**, 904.
 [5] SMITH (W. E.), *Aust. J. of Phys.*, 1959, **12**, 109.
 [6] GRABLE (G. F.) et SMITH (W. V.), *J. Chem. Physics*, 1951, **19**, 502.
 [7] BIRD (G. R.) et TOWNES (C. H.), *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 1203.
 [8] WERTHEIMER (R.), *C. R. Acad. Sc.*, 1959, **248**, 1452.
 [9] BAUER (A.), BELLET (J.), POUZET (P.) et REMY (A.), *C. R. Acad. Sc.*, 1963, **257**, 3148.
 [10] BAUER (A.) et BELLET (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1964, **258**, 873.
 [11] KIVELSON (D.) et WILSON (E. B.), *J. Chem. Physics*, 1952, **20**, 1575.