Étalonnage et déplacement des raies de vibration-rotation des bandes $0 \rightarrow 2$ et $0 \rightarrow 3$ de l'oxyde de carbone

J.-P. Bouanich, C. Brodbeck

► To cite this version:

J.-P. Bouanich, C. Brodbeck. Étalonnage et déplacement des raies de vibration-rotation des bandes $0 \rightarrow 2$ et $0 \rightarrow 3$ de l'oxyde de carbone. *Revue de Physique Appliquée*, 1974, 9 (2), pp.475-478. 10.1051/rphysap:0197400902047500 . jpa-00243805

HAL Id: jpa-00243805

<https://hal.science/jpa-00243805>

Submitted on 1 Jan 1974

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.

Classification
Physics Abstracts
 5.440 — 5.480

ÉTALONNAGE ET DÉPLACEMENT DES RAIES DE VIBRATION-ROTATION DES BANDES $0 \rightarrow 2$ ET $0 \rightarrow 3$ DE L'OXYDE DE CARBONE

J.-P. BOUANICH et C. BRODBECK

Laboratoire d'infrarouge (*),
 Université Paris VI, Bâtiment 350, 91405 Orsay, France

(Reçu le 27 juin 1973, révisé le 17 octobre 1973)

Résumé. — L'étalonnage des transitions vibrationnelles $0 \rightarrow 2$ et $0 \rightarrow 3$ de l'oxyde de carbone à différentes pressions nous a permis de déterminer un ordre de grandeur du déplacement des raies de ces deux transitions. En tenant compte de la dépendance vibrationnelle de l'énergie potentielle intermoléculaire isotrope, nous avons donné une première interprétation de ces déplacements.

Abstract. — The very small lineshifts in the $0 \rightarrow 2$ and $0 \rightarrow 3$ bands of carbon monoxide have been estimated from the wavenumbers of lines measured for different pressures of CO. By considering the vibrational dependence of the intermolecular isotropic potential, a first interpretation of these lineshifts is presented.

1. Introduction. — La bande $0 \rightarrow 3$ de l'oxyde de carbone a été étalonnée en 1952 par Plyler *et al.* [1] dans des conditions expérimentales relativement défavorables. En reprenant l'analyse de cette bande pour des pressions inférieures à 1 atm [2], [3] nous avons alors constaté un déplacement des raies avec la pression dont la valeur était à la limite des performances du spectromètre. Du fait de l'intensité très faible de cette bande, il était nécessaire d'entreprendre une étude approfondie de l'influence de la pression sur la position des raies pour déterminer les valeurs des constantes spectroscopiques de la molécule non perturbée (c'est-à-dire relatives à une pression tendant vers zéro). Pour obtenir des résultats significatifs [4], nous avons utilisé des pressions élevées de CO (1, 2, 3, 4, 10 et 4,75 atm), le déplacement étant théoriquement proportionnel à la pression.

En ce qui concerne la transition $0 \rightarrow 2$, l'étalonnage a été successivement réalisé pour des pressions d'oxyde de carbone de 6 cm de mercure, 1, 2, 3, 4 et 5 atm. Les résultats relatifs à la pression de 6 cm de mercure sont voisins (concordance effective à moins de 5 mK) de ceux obtenus par Rao *et al.* [5]. Les déplacements ont été évalués [6] en utilisant deux méthodes de mesure indépendantes.

Enfin les déplacements de raies dans les bandes $0 \rightarrow 2$ et $0 \rightarrow 3$ ont été interprétés en utilisant la méthode de calcul appliquée aux couples HCl-gaz rares [7] et CO-gaz rares [8].

2. Conditions expérimentales et méthodes de mesure des déplacements. — L'appareillage et la méthode d'étalonnage ont été décrits antérieurement [2]. Nous avons utilisé un spectromètre du type Czerny-Turner, dont la largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil était de $0,080 \text{ cm}^{-1}$ dans le domaine spectral de la transition $0 \rightarrow 2$ et de $0,140 \text{ cm}^{-1}$ dans le domaine spectral de la transition $0 \rightarrow 3$. La bande $0 \rightarrow 2$ de CO a été étudiée à l'aide d'une cuve de 1 m de longueur dans laquelle la pression du gaz était de 6 cm de mercure et de deux cuves de faible épaisseur (2,4 et 4,2 cm) pour les pressions plus élevées. La bande $0 \rightarrow 3$ a été étudiée à l'aide de la cuve de 1 m de parcours optique. La température moyenne des expériences était de 300K. Les raies d'absorption ont été étalonnées par rapport à des raies visibles du mercure isotopique Hg^{198} .

En comparant le nombre d'onde des raies de CO comprimé au nombre d'onde des raies de CO relatif à la pression de référence (6 cm de mercure pour la bande $0 \rightarrow 2$ et 1 atm pour la bande $0 \rightarrow 3$), nous avons pu évaluer le déplacement $\Delta\nu_0$ rapporté à 1 atm de perturbateur à partir de la relation suivante :

$$\Delta\nu_0 (\text{cm}^{-1}) = \frac{[\nu(\text{CO-pert}) - \nu(\text{CO})]}{\Delta p}$$

où $\nu(\text{CO-pert})$ représente le nombre d'onde de la raie de CO perturbé, $\nu(\text{CO})$ le nombre d'onde de la même raie de CO à la pression de référence et Δp la différence entre la pression de CO considérée et la pression de référence. Dans cette relation nous

(*) Laboratoire associé au CNRS.

avons admis que le déplacement est proportionnel à la pression. Outre cette méthode comparative, nous avons, dans le cas des raies de la bande $0 \rightarrow 2$, déterminé plus directement les déplacements à partir de la méthode suivante : nous avons introduit à l'intérieur du spectromètre qui fonctionne habituellement sous vide une faible quantité de CO ($p = 1$ torr). Les raies fines obtenues se superposent aux raies élargies par pression et les déplacements peuvent être mesurés directement sur les spectres. Un seul enregistrement a été effectué pour une pression de CO de 4,20 atm.

3. Résultats. — **3.1 ETALONNAGE DE LA BANDE $0 \rightarrow 3$. CONSTANTES DE VIBRATION-ROTATION.** — Dans le tableau I nous présentons la liste des nombres d'onde mesurés et calculés des raies de la bande $0 \rightarrow 3$ relatives à une pression de 1 atm de CO. En raison de la faible intensité des raies et de leur largeur importante, les nombres d'onde ont été obtenus avec une incertitude de 10 mK. Compte tenu du déplacement des raies, les nombres d'onde correspondant à la molécule libre devraient être supérieurs d'environ 7 mK à ceux figurant dans le tableau I.

Pour chacune des pressions d'oxyde de carbone considérées, nous avons déterminé un centre de bande $\nu_{0 \rightarrow 3}^*$ et des pseudo-constantes B_0^* , B_3^* et D^* dont l'extrapolation à pression nulle nous a permis d'obtenir les véritables constantes de la transition $0 \rightarrow 3$ [3] c'est-à-dire :

$$\begin{aligned} B_0 &= 1,922\,52 \pm 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}; \\ B_3 &= 1,869\,99 \pm 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}; \\ D &= (6,06 \pm 0,1) \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}; \\ \nu_{0 \rightarrow 3} &= 6\,350,432 \pm 0,010 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Dans le cas de la transition $0 \rightarrow 2$, nous avons déterminé — directement à partir de l'étalonnage du spectre relatif à la pression de 6 cm de mercure — les constantes de vibration-rotation suivantes :

$$\begin{aligned} B_0 &= 1,922\,505 \pm 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}; \\ B_2 &= 1,887\,514 \pm 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}; \\ D &= (6,10 \pm 0,05) \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}; \\ \nu_{0 \rightarrow 2} &= 4\,260,060\,8 \pm 0,007 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

A la précision des mesures, nos deux déterminations de B_0 et D sont concordantes et les différentes valeurs des constantes B , D , $\nu_{0 \rightarrow 2}$ et $\nu_{0 \rightarrow 3}$ sont en bon accord avec celles publiées par Rank *et al.* [9].

3.2 DÉPLACEMENT DES RAIES. — En considérant le grand nombre de mesures effectuées dans la bande $0 \rightarrow 2$ et les deux méthodes utilisées, nous estimons l'imprécision sur les valeurs moyennes des déplacements (Fig. 1) inférieure ou égale à 1 mK. Quant à la bande $0 \rightarrow 3$, les déplacements sont donnés avec une grande incertitude (de l'ordre de ± 2 mK) d'une part à cause de l'intensité très faible des raies, d'autre part parce que les nombres d'onde de référence sont eux-mêmes relatifs à un état perturbé des molécules

TABLEAU I

Nombres d'onde des raies de la bande $0 \rightarrow 3$ exprimés en cm^{-1} pour une pression de CO de 1 atm.

m	ν mesuré	ν calculé	$(\nu_c - \nu_m) \times 10^3$
— 18	6 265,294	6 265,291	— 3
— 17	6 270,894	6 270,898	+ 4
— 16	6 276,402	6 276,403	0
— 15	6 281,814	6 281,805	— 9
— 14	6 287,100	6 287,104	4
— 13	6 292,301	6 292,301	0
— 12	6 297,388	6 297,394	6
— 11	6 302,384	6 302,384	0
— 10	6 307,281	6 307,271	— 10
— 9	6 312,058	6 312,054	— 4
— 8	6 316,731	6 316,734	3
— 7	6 321,305	6 321,310	5
— 6	6 325,772	6 325,782	10
— 5	6 330,152	6 330,150	— 2
— 4	6 334,419	6 334,413	— 6
— 3	6 338,578	6 338,572	— 6
— 2	6 342,628	6 342,627	— 1
— 1	6 346,584	6 346,577	— 7
1	6 354,153	6 354,162	9
2	6 357,803	6 357,796	— 7
3	6 361,315	6 361,326	11
4	6 364,745	6 364,750	5
5	6 368,079	6 368,069	— 10
6	6 371,271	6 371,282	11
7	6 374,392	6 374,389	— 3
8	6 377,384	6 377,390	6
9	6 380,281	6 380,284	3
10	6 383,071	6 383,073	2
11	6 385,752	6 385,755	3
12	6 388,322	6 388,330	8
13	6 390,798	6 390,799	0
14	6 393,162	6 393,161	— 1
15	6 395,424	6 395,415	— 9
16	6 397,569	6 397,563	— 6
17	6 399,607	6 399,603	— 4
18	6 401,541	6 401,536	— 5
19	6 403,357	6 403,361	4
20	6 405,071	6 405,078	7

(pression de CO de 1 atm). Il apparaît nettement sur la figure 1 que les déplacements des raies de la bande $0 \rightarrow 3$ sont supérieurs aux déplacements des raies de la bande $0 \rightarrow 2$. Les déplacements sont donc fonction de l'état vibrationnel du niveau final de la transition considérée. Il faut également souligner le comportement très différent des raies P_1 et R_0 dont le déplacement peut être de sens opposé dans le cas de la bande $0 \rightarrow 2$.

4. Interprétation des déplacements. — Une première interprétation des déplacements peut être donnée à partir du formalisme d'Anderson-Tsao-Curnutte

FIG. 1. — Déplacement Δv_0 des raies des bandes $0 \rightarrow 2$ et $0 \rightarrow 3$ de CO. Valeurs expérimentales : ● bande $0 \rightarrow 2$, ○ bande $0 \rightarrow 3$. Courbes théoriques : — bande $0 \rightarrow 2$, - - - bande $0 \rightarrow 3$.

dans lequel on tient compte des états de vibration de la molécule active.

Le déplacement Δv exprimé en cm^{-1} peut s'écrire :

$$\Delta v = - \frac{N \bar{v} \sigma_i(\bar{v})}{2 \pi c}$$

où N est le nombre de molécules perturbatrices par unité de volume, $\bar{v}$ la vitesse relative moyenne de la molécule perturbatrice, $\sigma_i(\bar{v})$ la partie imaginaire de la section efficace de collision. En tenant compte de la procédure de « cut-off » d'Anderson et en faisant l'hypothèse de la trajectoire rectiligne parcourue à vitesse constante $\bar{v}$, $\sigma_i(\bar{v})$ prend la forme :

$$\sigma_i(\bar{v}) = \sum_{j_2} \rho_{j_2} \int_{b_0}^{\infty} 2 \pi b \text{Im } S(b) db$$

où ρ_{j_2} est la densité de population du niveau j_2 de la molécule perturbatrice. Dans cette relation, nous n'avons retenu que le terme imaginaire $S_1(b)$ qui s'écrit :

$$S_1(b) = i \left[\sum_{m_i, m_2} \frac{\langle V_i j_i m_i, V_2 j_2 m_2 | P | V_i j_i m_i, V_2 j_2 m_2 \rangle}{(2 j_i + 1)(2 j_2 + 1)} - \sum_{m_f, m_2} \frac{\langle V_f j_f m_f, V_2 j_2 m_2 | P | V_f j_f m_f, V_2 j_2 m_2 \rangle}{(2 j_f + 1)(2 j_2 + 1)} \right]$$

où l'opérateur P est défini par :

$$P = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(i \frac{H_0 t}{\hbar}\right) V(t) \exp\left(-i \frac{H_0 t}{\hbar}\right) dt$$

$V(t)$ étant l'énergie d'interaction moléculaire et H_0 la somme des hamiltoniens de chacune des molécules du couple considéré. La seule contribution à $S_1(b)$ provenant de l'énergie potentielle isotrope, nous n'avons considéré que le potentiel 6-12 de Lennard-Jones :

$$V(R) = -4 \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma_0}{R} \right)^6 - \left(\frac{\sigma_0}{R} \right)^{12} \right]$$

dans lequel nous supposons que seul le paramètre ε dépend du niveau vibrationnel v (de même que Tipping et Herman [10], nous avons négligé la dépendance vibrationnelle de σ_0). Dans ces conditions, $S_1(b)$ a été explicité par Herman et Tipping [7] et le déplacement Δv exprimé en cm^{-1} s'écrit :

$$\Delta v = - \frac{N \pi}{2 \hbar} \varepsilon \frac{\delta(v)}{2} \sigma_0^6 \sum_{j_2} \rho_{j_2} \frac{1}{b_0^3} \left[1 - \frac{7}{32} \left(\frac{\sigma_0}{b_0} \right)^6 \right]$$

avec

$$\delta(v) = \frac{\varepsilon_1(v) - \varepsilon_1(0)}{\varepsilon_1(0)} \quad \text{et} \quad \varepsilon = \sqrt{\varepsilon_1(0) \varepsilon_2}$$

l'indice 1 repérant la molécule active, l'indice 2 la molécule perturbatrice. Le paramètre d'impact b_0 a été déterminé pour chaque niveau j_2 à partir du calcul des largeurs de raies en résolvant l'équation $S_2(b) = 1$. Ce calcul des largeurs a été effectué [11] en tenant compte de la contribution électrostatique et de celle du formalisme complet de Tipping et Herman [10] dans lequel les forces répulsives sont considérées. Les paramètres moléculaires μ (dipôle), θ (quadrupôle), d_{MC} (distance entre le centre de charge et le centre de masse de CO), ε/k et σ_0 utilisés sont donnés dans le tableau II. Pour $\delta(v)$ nous avons considéré la valeur donnée par Friedmann et Kimel [12] pour la transition $0 \rightarrow 1$ et fait l'hypothèse que $\delta(v)$ est proportionnel au niveau final des transitions $0 \rightarrow 2$ et $0 \rightarrow 3$ (Tableau III).

TABLEAU II

Constantes moléculaires utilisées

$\mu(D)$	$\theta(D, \text{\AA})$	$d_{MC}(\text{\AA})$	$\varepsilon/k(K)$	$\sigma_0(\text{\AA})$
0,112	2,10	0,21	100	3,76

TABLEAU III

Dépendance vibrationnelle de ε_1

Transitions	$0 \rightarrow 1$	$0 \rightarrow 2$	$0 \rightarrow 3$
$\delta(v) = \frac{\varepsilon_1(v) - \varepsilon_1(0)}{\varepsilon_1(0)}$	0,009	0,018	0,027

Les valeurs ainsi calculées des déplacements Δv_0 (Fig. 1) ne dépendent que de $|m|$ alors que les valeurs expérimentales sont différentes dans les branches P et R notamment pour les faibles valeurs de $|m|$. De plus, en raison de la dépendance vibrationnelle choisie pour ε , on obtient pour chaque raie la relation :

$$\Delta v_0(0 \rightarrow 3) = \frac{3}{2} \Delta v_0(0 \rightarrow 2)$$

qui ne se vérifie expérimentalement que très approximativement.

Cependant, compte tenu d'une part de la faible précision des mesures et d'autre part des approximations importantes du calcul effectué, nous estimons que l'accord entre valeurs théoriques et expérimentales des déplacements est satisfaisant.

5. **Conclusion.** — L'analyse de la deuxième bande harmonique de l'oxyde de carbone nous a permis

d'obtenir, par extrapolation à pression nulle des constantes spectroscopiques en bon accord avec les valeurs données dans la littérature. Bien que le déplacement des raies de CO soit très faible (à la limite des performances du spectromètre utilisé), nous avons mis en évidence, conformément au calcul théorique, une dépendance de ces déplacements avec le niveau vibrationnel final de la transition considérée.

Bibliographie

- [1] PLYLER, E. K., BENEDICT, W. S. et SILVERMAN, S., *J. Chem. Phys.* **20** (1952) 175.
 - [2] BOUANICH, J.-P., LEVY, A. et HAEUSLER, C., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci. Paris* **264** (1967) 944.
 - [3] BOUANICH, J.-P., LEVY, A. et HAEUSLER, C., *J. Physique* **29** (1968) 641.
 - [4] BOUANICH, J.-P., LARVOR, M. et HAEUSLER, C., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci. Paris* **269** (1969) 1238.
 - [5] RAO, K. N., HUMPHREYS, C. J. et RANK, D. H., *Wavelength Standards in the Infrared* (Academic Press) 1966.
 - [6] BOUANICH, J.-P. et BRODBECK, C., *JQSRT* **13** (1973) 1.
 - [7] HERMAN, R. M. et TIPPING, R. H., *JQSRT* **10** (1970) 897.
 - [8] BOULET, C., ISNARD, P. et LEVY, A., *JQSRT* **13** (1972) 911.
 - [9] RANK, D. H., ST PIERRE, A. G. et WIGGINS, T. A., *J. Mol. Spect.* **18** (1965) 418.
 - [10] TIPPING, R. H. et HERMAN, R. M., *JQSRT* **10** (1970) 881.
 - [11] BOUANICH, J.-P., *JQSRT* **13** (1973) 953.
 - [12] FRIEDMANN et KIMEL, *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 3925.
-