

**Spectre de vibration-rotation de l'oxyde nitrique NO.  
Étude de la bande  $\nu_0 \rightarrow 3$**

Claude Meyer, Claude Haeusler, Nguyen van Thanh, Pierre Barchewitz

► **To cite this version:**

Claude Meyer, Claude Haeusler, Nguyen van Thanh, Pierre Barchewitz. Spectre de vibration-rotation de l'oxyde nitrique NO. Étude de la bande  $\nu_0 \rightarrow 3$ . Journal de Physique, 1964, 25 (3), pp.337-342. <10.1051/jphys:01964002503033700>. <jpa-00205782>

**HAL Id: jpa-00205782**

**<https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00205782>**

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 VIBRATION-ROTATION DE L'OXYDE NITRIQUE NO.  
ÉTUDE DE LA BANDE  $\nu_{0 \rightarrow 3}$ .**

Par CLAUDE MEYER, CLAUDE HAEUSLER, NGUYEN VAN THANH et PIERRE BARCHEWITZ  
Laboratoire d'Infrarouge, Chimie-Physique, Orsay (S.-et-O.).

**Résumé.** — La bande d'absorption  $\nu_{0 \rightarrow 3}$  de l'oxyde nitrique NO vers  $1,8 \mu$  a été analysée avec un spectrographe dont le pouvoir séparateur atteint  $0,09 \text{ cm}^{-1}$  à  $6\,000 \text{ cm}^{-1}$ . Les deux branches  $Q$  ont été résolues et on a pu observer le dédoublement des raies dans la branche  $P$  ainsi qu'au début et à la fin de la branche  $R$ . La mesure des nombres d'onde des raies de vibration-rotation a permis de déterminer les constantes rotationnelles de l'oxyde nitrique.

**Abstract.** — The  $\nu_{0 \rightarrow 3}$  band of nitric oxide at  $1.8 \mu$  was measured with a spectrometer, with a resolving power of  $0.09 \text{ cm}^{-1}$  at  $6\,000 \text{ cm}^{-1}$ . The two  $Q$  branches were resolved and splitting of the lines was observed in the  $P$ -branch and at the beginning and the end of the  $R$ -branch. The precise measurements of wave number allow us to deduce the rotational constants of NO.

**Introduction.** — Il existe des écarts importants entre les constantes obtenues, par l'étude du spectre d'absorption, dans le domaine spectral des micro-ondes et celles obtenues par l'étude des bandes de vibration-rotation, ceci est dû en grande partie à un manque de résolution des spectrographes utilisés pour l'étude de ces dernières. C'est pourquoi nous avons repris l'étude des bandes de vibration-rotation de l'oxyde nitrique en haute résolution. Nous exposons ici les résultats fournis par l'étude de la seconde harmonique (bande  $\nu_{0 \rightarrow 3}$ ) correspondant à la transition  $v'' = 0$  à  $v' = 3$ .

**Théorie.** — L'état électronique de la molécule d'oxyde nitrique NO, n'est pas un état  $\Sigma$ . Elle possède, en effet, un moment électronique  $\Lambda$  égal à 1 et un moment de spin  $S = 1/2$ .

Le moment électronique qui se trouve sur l'axe de symétrie de la molécule donne à NO le caractère d'une toupie symétrique ; le spectre de vibration-rotation doit donc présenter une branche  $Q$ , correspondant à une transition  $\Delta J = 0$ , et des branches  $P$  et  $R$  correspondant aux transitions  $\Delta J = -1$  et  $+1$ .

Le spin  $S$  peut se coupler soit avec le moment électronique  $\Lambda$ , soit avec le moment  $K$  résultant de la rotation de la toupie symétrique : ce sont deux des cas de couplage envisagés par Hund.

Dans le premier cas, (cas  $(a)$  de Hund), le spin est fortement couplé au moment électronique  $\Lambda$  et l'on est amené à ne considérer que sa composante sur l'axe de symétrie, qui peut donc prendre les deux valeurs

$$\Sigma = +1/2 \quad \text{et} \quad -1/2.$$

Ceci définit un moment électronique total

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma| = 1/2 \quad \text{et} \quad 3/2$$

NO se trouvant voisin d'un cas  $(a)$  et chaque valeur de  $\Omega$  donnant une valeur différente de l'énergie, l'état de base se décompose en un doublet dont les 2 sous-états sont notés  ${}^2\pi_{1/2}$  et  ${}^2\pi_{3/2}$ .

Pour obtenir une valeur précise de l'énergie de chaque sous-état, dans le cas d'une molécule réelle, il faut faire un calcul de perturbation dans lequel on admet que l'énergie de rotation est du même ordre de grandeur que l'énergie d'interaction spin-moment électronique. Ce calcul conduit à l'équation de Hill et Van Vleck :

$$F_v(J) = B_v \left[ \left( J + \frac{1}{2} \right)^2 - \Lambda^2 \pm \frac{1}{2} \sqrt{4 \left( J + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{A}{B_v} \left( \frac{A}{B_v} - 4 \right)} \right]$$

où  $A$  est une constante qui mesure l'écart des deux composantes du doublet. Le signe moins donne l'énergie du sous-état  ${}^2\pi_{1/2}$ , le signe plus celle du sous-état  ${}^2\pi_{3/2}$ . Cette équation peut se simplifier dans le cas de l'oxyde nitrique. Les mesures antérieures [3, 4] montrent que  $A/B_v \approx 75$ . On peut donc faire un développement limité du radical qui conduit aux expressions suivantes, en incluant un terme de vibration pour chaque sous-état.

pour  ${}^2\pi_{1/2}$  :

$$T_1 = G_1(v) - \frac{A}{2} + \frac{B_{v_1}}{4} + B_{v_1} \cdot J(J+1) - D_{v_1} J^2(J+1)^2,$$

pour  ${}^2\pi_{3/2}$  :

$$T_2 = G_2(v) + \frac{A}{2} - \frac{7B_{v_2}}{4} + B_{v_2} \cdot J(J+1) - D_{v_2} J^2(J+1)^2.$$

Les constantes vibrationnelles ont été calculées par Gillette et Eyster [3] en supposant que

$$G_i(v) = \nu_{ei} \left( v + \frac{1}{2} \right) - x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + y_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^3.$$

Les constantes effectives  $B_{v_i}, D_{v_i}$ , sont telles que

$$B_{v_1} = B_v \left( 1 - \frac{B_v}{A} + 2 \frac{B_v^2}{A^2} \right)$$

$$B_{v_2} = B_v \left( 1 + \frac{B_v}{A} - 2 \frac{B_v^2}{A^2} \right)$$

$$D_{v_1} = D_v - \frac{B_v^4}{A^3}$$

$$D_{v_2} = D_v + \frac{B_v^4}{A^3}$$

Le nombre quantique  $J$  qui mesure le moment angulaire total ne peut pas prendre de valeurs inférieures à  $\Omega$  définissant sa projection sur l'axe de symétrie de la molécule. Donc  $J$  prendra les valeurs suivantes :

pour le sous-état  ${}^2\pi_{1/2}$  :

$$J = 1/2, 3/2, 5/2 \dots$$

pour le sous-état  ${}^2\pi_{3/2}$  :

$$J = 3/2, 5/2, 7/2 \dots$$

Les règles de sélection restent celles d'une toupie symétrique, et une règle  $\Delta\Sigma = 0$  interdit des transitions du sous-état  ${}^2\pi_{1/2}$  à  ${}^2\pi_{3/2}$ (<sup>1</sup>). Une bande de vibration rotation de l'oxyde nitrique (fig. 1) est constituée par deux sous-bandes, l'une créée par des transitions entre niveaux vibrationnels et rotationnels du sous-état  ${}^2\pi_{1/2}$  et l'autre par des transitions entre niveaux du sous-état  ${}^2\pi_{3/2}$ .

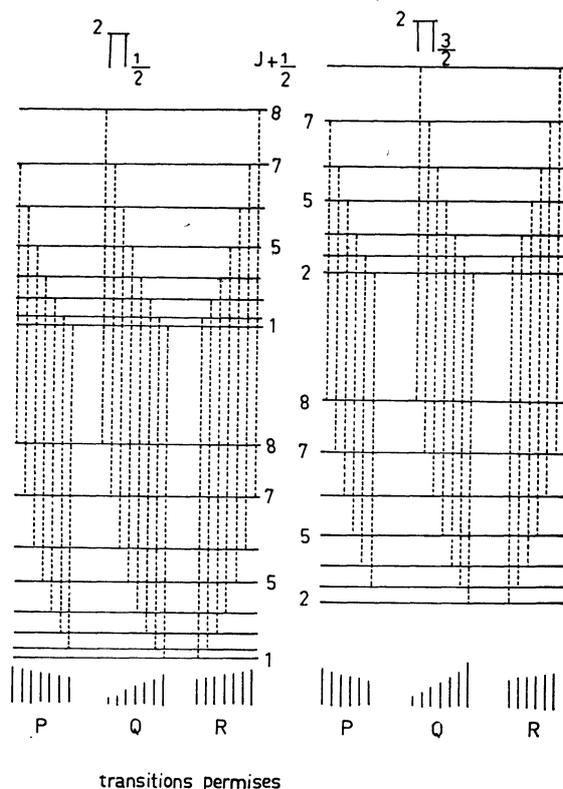


FIG. 1. — Transitions permises.

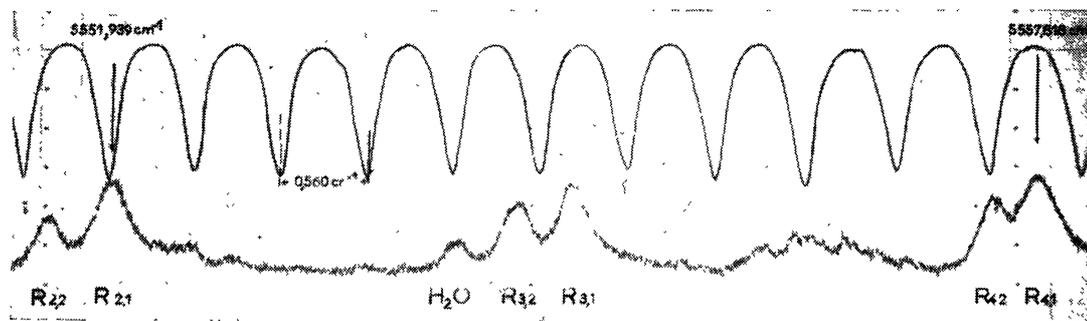


FIG. 2. — Les premiers doublets de la branche R de NO.

Comme il manque des niveaux rotationnels, il manquera des raies en début de chaque branche. Chaque branche commencera par :

pour la sous-bande  ${}^2\pi_{1/2}$  :

$$P_{2,1}, Q_{1,1}, R_{1,1}$$

pour la sous-bande  ${}^2\pi_{3/2}$  :

$$P_{3,2}, Q_{2,2}, R_{2,2}$$

(<sup>1</sup>) Depuis le dépôt de cet article, T. C. James a montré que cette règle n'est pas rigoureuse et il a observé une transition entre les sous-états  ${}^2\pi_{1/2}$  et  ${}^2\pi_{3/2}$  donnant lieu à des bandes satellites de très faible intensité (*J. Chem. Phys.*, 1964, 40, n° 3, 762-771).

Rappelons que la nomenclature est la suivante : les lettres  $P, Q, R$  désignent la branche, le premier indice donne la valeur de  $J + 1/2$  pour le niveau inférieur, le second indice 1 ou 2, précise le sous-état, soit  ${}^2\pi_{1/2}$  ou  ${}^2\pi_{3/2}$ .

**Expérimentation.** — L'oxyde nitrique utilisé, fourni par la Matheson Gas Company, avait un état de pureté de 99 % et fut utilisé sans purification préalable. Le gaz était introduit dans une cuve à réflexions multiples. Les miroirs dont le revêtement est constitué par une couche d'or, ont un rayon de courbure d'un mètre. Nous avons uti-

lisé un parcours de 32 mètres et une pression d'oxyde nitrique de 21 cm de mercure. Le spectrographe utilisé [2] dont la résolution pratique est voisine de 65 000 permet de résoudre deux raies distantes de  $0,09 \text{ cm}^{-1}$  dans le domaine spectral où nous travaillons.

La figure 2 montre les trois premiers doublets de la branche R. Les doublets suivants vont se resserrer, et pour les valeurs de  $J > 13/2$  on ne pourra plus les résoudre. En fin de branche R pour  $J > 45/2$  on sépare à nouveau le doublet. On remarque alors que chaque composante du sous-état  ${}^2\pi_{3/2}$  a un nombre d'onde plus faible que celui de la composante correspondante du sous-état  ${}^2\pi_{1/2}$ . Ceci montre que les deux courbes  $\nu = f(J)$  pour chacun des sous-états sont pratique-

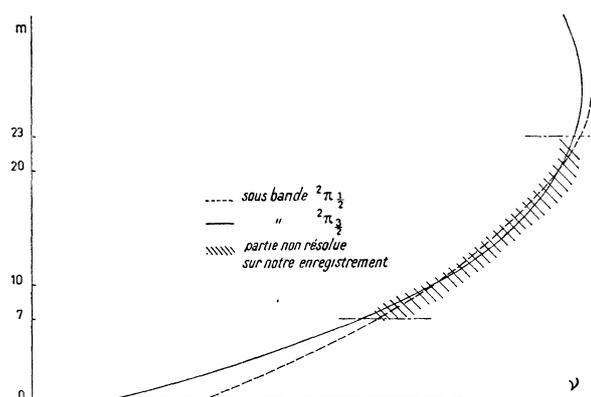


FIG. 3.

TABLEAU I

$J + 1/2$	$R_1 (J)$			$R_2 (J)$		
	NOS VALEURS	VALEURS CALCULÉES	ÉCARTS	NOS VALEURS	VALEURS CALCULÉES	ÉCARTS
1	5 548,878	5 548,872	- 0,006			
2	5 551,939	5 551,956	+ 0,017	5 551,515	5 551,515	0,000
3	5 554,921	5 554,941	+ 0,020	5 554,578	5 554,574	- 0,004
4	5 557,818	5 557,821	+ 0,003	5 557,537	5 557,524	- 0,013
5	5 560,599	5 560,600	+ 0,001	5 560,376	5 560,365	- 0,011
6	5 563,284	5 563,279	- 0,005	5 563,112	5 563,097	- 0,015
7	5 565,812	5 565,841	+ 0,029	5 565,716	5 565,720	+ 0,004
8	5 568,294	5 568,307	+ 0,013	5 568,294	5 568,220	- 0,074
9	5 570,672	5 570,671	- 0,001	5 570,672	5 570,621	- 0,051
10	5 572,917	5 573,916	+ 0,001	5 572,917	5 572,907	+ 0,010
11	5 575,073	5 575,086	+ 0,013	5 575,073	5 575,087	+ 0,014
12	5 577,151	5 577,136	- 0,015	5 577,151	5 577,159	+ 0,008
13	5 579,120	5 579,106	- 0,014	5 579,120	5 579,117	- 0,003
14	5 580,947	5 580,950	+ 0,003	5 580,947	5 581,958	+ 0,011
15	5 582,701	5 582,690	- 0,011	5 582,701	5 582,712	+ 0,011
16	5 584,328	5 584,323	- 0,005	5 584,328	5 584,344	+ 0,016
17	5 585,860	5 585,852	- 0,008	5 585,860	5 585,870	+ 0,010
18	5 587,267	5 587,275	+ 0,008	5 587,267	5 587,280	+ 0,013
19	5 588,586	5 588,591	+ 0,005	5 588,586	5 588,583	- 0,003
20	5 589,788	5 589,770	- 0,018	5 589,788	5 589,776	- 0,012
21	5 590,889	5 590,916	+ 0,027	5 590,889	5 590,873	- 0,016
22	5 591,896	5 591,897	+ 0,001	5 591,813	5 591,783	+ 0,030
23	5 592,807	5 592,791	- 0,016	5 592,708	5 592,644	- 0,064
24	5 593,573	5 593,542	- 0,031	5 593,438	5 593,389	- 0,049
	$Q_1 (J)$			$Q_2 (J)$		
1	5 544,002	5 544,011	+ 0,009			
2				5 543,199	5 543,190	- 0,009
3				5 542,911	5 542,919	+ 0,008
4				5 542,547	5 542,540	- 0,007
5				5 542,064	5 542,053	- 0,011
6				5 541,454	5 541,458	+ 0,004
7				5 540,748	5 540,754	+ 0,006
8				5 539,942	5 539,942	0,000

Les nombres d'onde sont rapportés au vide.

TABLEAU I (suite)

$J + 1/2$	$P_1 (J)$			$P_2 (J)$		
	Nos VALEURS $\text{cm}^{-1}$	VALEURS CALCULÉES $\text{cm}^{-1}$	ÉCARTS $\text{cm}^{-1}$	Nos VALEURS $\text{cm}^{-1}$	VALEURS CALCULÉES $\text{cm}^{-1}$	ÉCARTS $\text{cm}^{-1}$
1	—	—	—	—	—	—
2	5 538,993	5 538,994	+ 0,001			
3	5 535,498	5 535,496	— 0,002	5 534,589	5 534,592	+ 0,003
4	5 531,884	5 531,895	+ 0,011	5 530,879	5 530,884	+ 0,005
5	5 528,199	5 528,192	— 0,009	5 527,060	5 527,068	+ 0,008
6	5 524,389	5 524,386	— 0,003	5 523,131	5 523,445	+ 0,014
7	5 520,467	5 520,478	+ 0,011	5 519,119	5 519,115	— 0,004
8	5 516,467	5 516,466	— 0,001	5 514,971	5 514,979	+ 0,008
9	5 512,374	5 512,352	— 0,022	5 510,374	5 510,737	+ 0,003
10	5 508,137	5 508,135	— 0,002	5 506,372	5 506,390	+ 0,018
11	5 503,808	5 503,814	+ 0,006	5 501,932	5 501,937	— 0,005
12	5 499,398	5 499,392	— 0,006		5 497,379	
13	5 494,861	5 494,863	+ 0,002	5 492,317	5 492,716	— 0,001
14	5 490,234	5 490,232	— 0,002	5 487,930	5 487,920	— 0,010
15	5 485,491	5 485,498	+ 0,007	5 483,059	5 483,056	— 0,003
16	5 480,668	5 480,659	— 0,009	5 478,073	5 478,069	— 0,004
17		5 475,726		5 472,987	5 473,080	— 0,007
18	5 470,652	5 470,669	+ 0,017		5 467,722	
19	5 465,519	5 465,518	— 0,001	5 462,499	5 462,492	— 0,007
20	5 460,254	5 460,261	+ 0,007	5 457,095	5 457,091	— 0,004
21	5 454,897	5 454,899	+ 0,002	5 451,608	5 451,610	+ 0,002
22		5 449,458			5 446,071	
23	5 543,852	5 543,840	— 0,012	5 440,326	5 440,321	— 0,005
24	5 438,216	5 438,162	— 0,054			

Les nombres d'onde sont rapportés au vide.

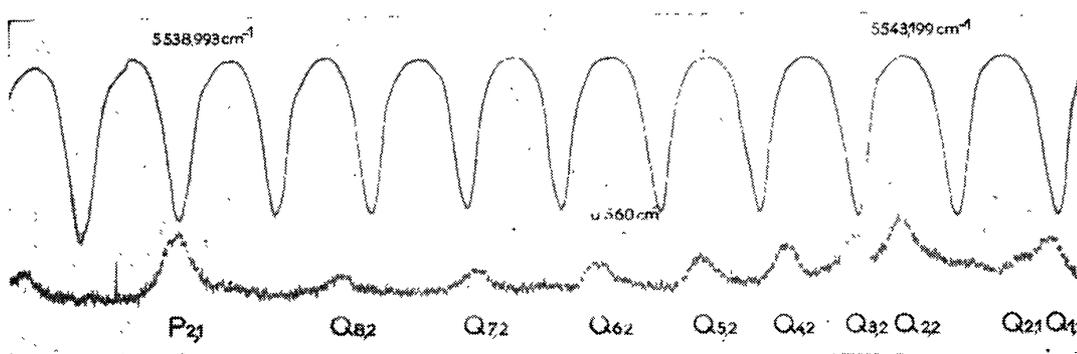


FIG. 4. — Branches Q de NO.

ment tangentes sur une grande partie de la branche R (fig. 3). Cette anomalie est due aux termes de distorsion centrifuge très différents pour les deux sous-états.

La figure 4 montre les deux branches Q de NO ; Celle correspondant au sous-état  $2\pi_{1/2}$  est très faible par rapport à celle correspondant au sous-

état  $2\pi_{3/2}$ . Cette répartition en intensité est prévue par les formules de Hönl-London.

Sur chacun des enregistrements reproduits, on distingue un spectre cannelé fourni par un étalon de Perot-Fabry. Ce spectre cannelé permet de mesurer le nombre d'onde de la raie d'absorption infra-rouge par rapport à une raie du mercure iso-

topique 198, qui est utilisée dans un ordre supérieur du réseau.

Le tableau I donne les nombres d'onde rapportés au vide des raies dans chacune des branches  $P$ ,  $Q$ ,  $R$ .

Nous estimons la précision de nos mesures absolues à  $0,03 \text{ cm}^{-1}$ . Cette erreur relativement grande est due à la présence de raies de l'eau assez intenses dans le domaine spectral où nous travaillons.

**Constantes moléculaires.** — CONSTANTES ROTATIONNELLES EFFECTIVES. — Pour les calculer nous avons employé les relations de combinaison classiques qui relient les nombres d'onde des raies de la branche  $P$  à ceux des raies de la branche  $R$ .

$$R_i(J) - P_i(J) = F_{v_i}'(J+1) - F_{v_i}'(J-1) = \Delta_2 F_i(J),$$

et

$$R_i(J-1) - P_i(J+1) = F_{v_i}''(J+1) - F_{v_i}''(J-1) = \Delta_2 F_i''(J),$$

$$\Delta_2 F_i(J) = (4B_{vi} - 6D_{vi})(J+1/2) - 8D_{vi}(J+1/2)^3.$$

Pour chacun des sous-états,  ${}^2\pi_{1/2}$  et  ${}^2\pi_{3/2}$ , nous avons calculé les constantes  $B_{vi}$  et  $D_{vi}$  par la méthode des moindres carrés. Les constantes  $B_{01}$ ,  $B_{02}$ ,  $B_{31}$ ,  $B_{32}$ , ainsi que les constantes de distorsion centrifuge correspondantes, obtenues par cette méthode sont données par le tableau II.

TABLEAU II

RÉSUMÉ DES CONSTANTES MOLÉCULAIRES DE NO

CONSTANTES MOLÉCULAIRES	NOS VALEURS EXPÉRIMENTALES $\text{cm}^{-1}$	AUTRES VALEURS $\text{cm}^{-1}$
$B_{01}$	1,67198 $\pm 4 \times 10^{-5}$	1,67198 [5]
$B_{02}$	1,71951 $\pm 12 \times 10^{-5}$	1,71965 [6]
$B_0$	1,69574 $\pm 8 \times 10^{-5}$	1,69579 [6]
$B_{31}$	1,62049 $\pm 4 \times 10^{-5}$	1,6150 [4]
$B_{32}$	1,66518 $\pm 12 \times 10^{-5}$	1,6665 [4]
$B_3$	1,64283 $\pm 8 \times 10^{-5}$	1,6408 [4]
$B_e$	1,70453 $\pm 8 \times 10^{-5}$	
$D_e$	$5,40 \cdot 10^{-6} \pm 1 \times 10^{-6}$	$(5,46 \times 10^{-6})^*$
$D_{01}$	$1,2 \cdot 10^{-6} \pm 1 \times 10^{-6}$	$(1,16 \times 10^{-6})^*$
$D_{02}$	$9,7 \cdot 10^{-6} \pm 2 \times 10^{-6}$	$9,76 \times 10^{-6}^*$
$D_{31}$	$1,7 \cdot 10^{-6} \pm 1 \times 10^{-6}$	$(1,67 \times 10^{-6})^*$
$D_{32}$	$9,0 \cdot 10^{-6} \pm 2 \times 10^{-6}$	$9,26 \times 10^{-6}^*$
$\nu_{0-3,1}$	5 544,061 $\pm 5 \times 10^{-3}$	$(5 544,398)^*$ [3]
$\nu_{0-3,2}$	5 543,299 $\pm 5 \times 10^{-3}$	$(5 543,288)^*$
$A$	124,14 $\pm 0,4$	124,2
$\alpha_e$	0,01763 $\pm 5 \times 10^{-5}$	

\* Les valeurs marquées d'un astérisque sont des valeurs théoriques.

Pour tester la précision de nos mesures, nous avons calculé théoriquement les constantes de distorsion centrifuge en faisant l'approximation

$$D_0 = D_3 = D_e = 4B_e^2/\omega_e^2.$$

Avec  $A = 124 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_e = 1,7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_e = 1 900 \text{ cm}^{-1}$  nous avons obtenu

$$D_{01} = 1,16 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1},$$

$$D_{02} = 9,76 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1},$$

$$D_{31} = 1,67 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1},$$

$$D_{32} = 9,26 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}.$$

Ces valeurs théoriques sont en bon accord avec nos valeurs expérimentales données par le tableau II. Nous pouvons également constater le bon accord entre nos valeurs de  $B_{01}$  et  $B_{02}$ , et celles obtenues dans le domaine spectral des micro-ondes.

**Constantes rotationnelles vraies.** — Les constantes  $B_0$  et  $B_3$  s'obtiennent simplement en prenant la moyenne des constantes effectives.

$$B_0 = \frac{B_{01} + B_{02}}{2},$$

$$B_3 = \frac{B_{31} + B_{32}}{2}.$$

Ces deux valeurs données par le tableau II nous permettent de déterminer la constante à l'équilibre  $B_e$  qui leur est liée par la relation

$$B_v = B_e - \alpha_e \left( v + \frac{1}{2} \right).$$

Nos valeurs de  $B_e$  et de la constante  $\alpha_e$  sont données par le tableau II.

**Centre de bande.** — Pour l'oxyde nitrique, le centre de la bande est donné par

$$\nu_{0-3,1}^* = \nu_{0-3,1} + \frac{B_{31} - B_{01}}{4},$$

$$\nu_{0-3,2}^* = \nu_{0-3,2} - \frac{7}{4}(B_{32} - B_{02}),$$

avec

$$\nu_{0-3,1} = G_1(3) - G_1(0),$$

$$\nu_{0-3,2} = G_2(3) - G_2(0).$$

Pour déterminer le  $\nu_{0-3,1}$  du sous-état  ${}^2\pi_{1/2}$  nous avons utilisé la relation de combinaison suivante :

$$R_1(J-1) - P_1(J) = 2\nu_{0-3,1}^* + 2(B_{31} - B_{01})J^2 - (D_{31} - D_{01})J^4.$$

Nous avons ainsi obtenu

$$\nu_{0-3,1}^* = 5 544,049 \text{ cm}^{-1} \pm (0,005).$$

Cette valeur nous a permis de calculer la position  $\nu_{0-3,1}$  du centre de la bande. Ce résultat est donné par le tableau II.

Pour le deuxième sous-état,  ${}^2\pi_{3/2}$ , nous avons utilisé la branche  $Q$ , dont nous avons pointé sept raies. En négligeant la distorsion centrifuge, nous avons tracé la droite  $Q_2(J)$  fonction de  $J(J+1)$  selon la relation

$$Q_2(J) = \nu_{0-3,2}^* + (B_{32} - B_{02})J(J+1).$$

Nous avons obtenu :

$$\nu_{0-3,2}^* = 5\,543,392 \text{ cm}^{-1} \pm (0,005).$$

La position exacte de  $\nu_{0-3,2}$  est donnée dans le tableau II. Le tableau donne également des deux valeurs recalculées d'après les constantes vibrationnelles fournies par Gillette et Eyster [3].

Ces constantes sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \nu_{e_1} &= 1\,904,03 \text{ cm}^{-1}, \\ \nu_{e_2} &= 1\,903,68 \text{ cm}^{-1}, \\ x_e &= 13,97 \text{ cm}^{-1}, \\ y_e &= 0,00120 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Les écarts avec nos valeurs montrent que les constantes vibrationnelles de l'oxyde nitrique doivent être remesurées avec encore plus de précision.

Le calcul des centres de bande et des constantes rotationnelles nous a permis de calculer la position des raies d'absorption et d'estimer l'erreur commise sur nos mesures. Ces résultats figurent dans le tableau I.

**Distance des deux sous-niveaux.** — La distance des deux sous-niveaux, représentée par la constante  $A$ , peut se déduire de la connaissance des constantes rotationnelles des deux sous-niveaux. On trouve facilement que :

$$A = \frac{2B_v^2}{B_{v_2} - B_{v_1}} + 2B_v - 2(B_{v_2} - B_{v_1}) + \dots$$

Il est évident que la valeur de  $A$  obtenue par cette relation ne prétend pas à une grande précision à cause de la différence  $(B_{v_2} - B_{v_1})$  qui intervient au dénominateur.

En utilisant les constantes du niveau  $v = 0$  nous avons obtenu :

$$A = 124,295 \text{ cm}^{-1},$$

et avec celle du niveau  $v = 3$

$$A = 123,993 \text{ cm}^{-1},$$

nous adoptons une valeur moyenne

$$A = 124,14 \text{ cm}^{-1}.$$

**Conclusion.** — L'étude de la seconde bande harmonique de vibration-rotation de l'oxyde nitrique nous a permis de calculer les constantes rotationnelles de cette molécule. Nos valeurs sont en très bon accord avec celles obtenues dans le domaine des micro-ondes. L'écart entre le centre de bande calculé, et celui mesuré, montre qu'il est souhaitable de mesurer à nouveau les constantes vibrationnelles de l'oxyde nitrique, ce qui nécessite une étude sur la bande fondamentale et sur plusieurs bandes harmoniques.

Manuscrit reçu le 14 septembre 1963.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] HERZBERG (G.), *Molecular Spectra and Molecular Structure I Spectra of diatomic molecules.*  
 [2] HAEUSLER (C.), CORNET (Y.), BARCHEWITZ (P.), *J. Physique Rad.*, 1960, **21**, 809.  
 [3] GILLETTE (R. H.) et EYSTER (E. H.), *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 1413.  
 [4] NICHOLS (N. L.), NOBLE (R. N.), HAUSE (C. D.), *J. Chem. Physics*, 1955, **23**, 1, 57.  
 [5] BURRUS (C. A.), GORDY (W.), *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 1437.  
 [6] GALLAGHER (J. J.), JOHNSON (C. M.), *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 1727.