



**HAL**  
open science

## Constantes moléculaires de l'oxyde nitrique NO. Études des bandes d'absorption infrarouge $\nu_0-2$ et $\nu_0-4$

C. Meyer, C. Haeusler, P. Barchewitz

### ► To cite this version:

C. Meyer, C. Haeusler, P. Barchewitz. Constantes moléculaires de l'oxyde nitrique NO. Études des bandes d'absorption infrarouge  $\nu_0-2$  et  $\nu_0-4$ . Journal de Physique, 1965, 26 (12), pp.799-807. 10.1051/jphys:019650026012079900 . jpa-00206354

**HAL Id: jpa-00206354**

**<https://hal.science/jpa-00206354>**

Submitted on 4 Feb 2008

**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.

**CONSTANTES MOLÉCULAIRES DE L'OXYDE NITRIQUE NO.  
ÉTUDES DES BANDES D'ABSORPTION INFRAROUGE  $\nu_{0-2}$  ET  $\nu_{0-4}$**

Par C. MEYER, C. HAEUSLER et P. BARCHEWITZ,  
Laboratoire d'Infrarouge, Chimie-Physique, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.

**Résumé.** — Analyse des bandes harmoniques  $\nu_{0-2}$ ,  $\nu_{0-3}$ ,  $\nu_{0-4}$  de l'oxyde nitrique. Les nouvelles constantes rotationnelles et vibrationnelles obtenues, ont permis de déterminer les constantes moléculaires de l'oxyde nitrique :

$$\begin{array}{ll} B_e = 1,70488 & \omega_e = 1\,904,129 \\ \alpha_e = 0,01752 & \omega_e x_e = 14,087 \\ \gamma_e = -0,000031 & \omega_e y_e = 0,0092 \end{array}$$

On montre que la constante de couplage spin-orbite varie en fonction du nombre quantique  $\nu$  suivant la loi :

$$A_\nu = A_e - \chi \left( \nu + \frac{1}{2} \right).$$

**Abstract.** — An analysis is given of the  $\nu_{0-2}$ ,  $\nu_{0-3}$ ,  $\nu_{0-4}$  overtones of nitric oxide molecules. The new rotational and vibrational constants that we have obtained, allow us to deduce the molecular constants of nitric oxide :

$$\begin{array}{ll} B_e = 1,70488 & \omega_e = 1\,904,129 \\ \alpha_e = 0,01752 & \omega_e x_e = 14,087 \\ \gamma_e = -0,000031 & \omega_e y_e = 0,0092 \end{array}$$

It is shown that the spin-orbit coupling constant, is a function of the quantum number  $\nu$ , according to the law :

$$A_\nu = A_e - \chi \left( \nu + \frac{1}{2} \right).$$

**Introduction.** — L'oxyde nitrique NO est la seule molécule diatomique qui possède un nombre impair d'électrons et un moment électronique angulaire égal à un. L'état de base électronique de l'oxyde nitrique est donc un état  $\pi$  de multiplicité égale à deux. Les deux composantes électroniques entraînent un dédoublement des bandes d'absorption infrarouge. L'étude de ces bandes a fait l'objet d'articles récents [1, 2, 3]. L'accord entre les mesures présentées par ces auteurs est bon. Néanmoins, il reste à préciser les constantes vibrationnelles et les constantes caractérisant l'interaction entre la vibration et la rotation de l'oxyde nitrique.

Nous nous proposons ici de fournir les résultats de nos mesures concernant la bande première harmonique  $\nu_{0-2}$ , et troisième harmonique,  $\nu_{0-4}$ . L'analyse des nombres d'onde des raies de vibration-rotation de chacune des deux bandes, réalisée à l'aide d'un calculateur électronique, nous a permis de déterminer les valeurs les plus probables des constantes vibrationnelles relatives à chacune des deux bandes. Nous avons également étudié, grâce au calculateur électronique, les nombres d'onde des raies de la deuxième bande harmonique,  $\nu_{0-3}$ , que nous avons déjà étalonnée. L'étude des nombres d'onde des centres des trois bandes que nous avons étalonnées, ainsi que celui de la bande fondamentale étalonnée par T. C. James [1], nous a permis

de calculer les constantes vibrationnelles de l'oxyde nitrique :  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ ,  $\omega_e y_e$ , et de déterminer les coefficients  $A_e$  et  $\chi$  qui précisent la variation en fonction de  $\nu$ , de la constante  $A_\nu$  de couplage spin-orbite. Nous avons admis la loi de variation :

$$A_\nu = A_e - \chi \left( \nu + \frac{1}{2} \right).$$

**Instrumentation.** — Pour analyser les bandes étudiées, nous avons utilisé un spectromètre du type Czerny [4], dont la résolution atteint 68 000. L'étalonnage du spectre est effectué par interpolation entre les franges du spectre cannelé fourni par un étalon de Perot-Fabry. Les étalons de nombre d'onde sont constitués par les raies visibles émises par un tube sans électrodes contenant du mercure isotopique 198. Ce tube nous a été fourni par « O. S. R. A. M. G. E. C. Limited ». Le tube émetteur a été placé dans une chemise en verre, dans laquelle circule un courant d'air de débit constant, refroidi par un mélange réfrigérant : neige carbonique-acétone. Les nombres d'onde des raies étalon du mercure 198, ont été relevés dans l'article de Kaufman [5]. En fait, les difficultés expérimentales rencontrées lors de l'étude des raies de vibration-rotation de la bande  $\nu_{0-4}$ , nous ont contraints à étalonner ces dernières par rapport aux raies de la vapeur d'eau atmosphérique. Celles-

ci ont ensuite été étalonnées, avec soin, par rapport aux raies d'émission du mercure 198, selon le procédé habituel, précédemment décrit. Pour étudier la bande  $\nu_{0-2}$ , la cuve d'absorption de 40 cm de longueur était constituée par un tube de laiton terminé par deux faces en fluorine. Un joint torique assure l'étanchéité entre la face en fluorine et le tube.

La source infrarouge utilisée était un filament de Nernst. La bande  $\nu_{0-2}$  se trouve vers  $3\,720\text{ cm}^{-1}$  et dans ce domaine spectral, il existe deux bandes d'absorption très intenses, l'une due au gaz carbonique, et l'autre à la vapeur d'eau. Nous avons dû introduire la cuve d'absorption et la source infrarouge dans une enceinte étanche à l'intérieur de laquelle on assurait un recyclage de l'air à travers des colonnes absorbantes. Ce système bien qu'imparfait, nous a permis d'analyser un nombre important de raies de la bande  $\nu_{0-2}$  de l'oxyde nitrique. Pour étudier la bande  $\nu_{0-4}$ , nous nous sommes servi d'une cuve à réflexions multiples du type White, réglée pour un parcours de 80 mètres. On utilisait le spectromètre dans le deuxième ordre du réseau. L'optique, en verre, supprimait vers  $2,7\mu$  l'énergie transmise dans le premier ordre du réseau. La source infrarouge était constituée par un filament de tungstène. A cause de la perte d'énergie considérable due aux multiples réflexions sur les miroirs de la cuve, il a fallu utiliser des fentes plus larges. En cours de manipulation, nous avons pu estimer la largeur de la fonction d'appareil à  $0,13\text{ cm}^{-1}$ , soit une résolution de  $56\,000$  vers  $7\,600\text{ cm}^{-1}$ .

**Rappel théorique.** — Le calcul théorique des énergies de vibration-rotation de l'oxyde nitrique a fait l'objet de travaux récents [6, 7]. Rappelons que l'état de base de la molécule est un état  $\pi$  et que l'existence d'un moment de spin,  $S = 1/2$  entraîne un dédoublement, chaque composante étant notée  ${}^2\pi_{1/2}$  et  ${}^2\pi_{3/2}$ . Les règles de sélection sont celles d'une toupie symétrique ( $\Delta J = 0 \pm 1$ ). Une règle de sélection  $\Delta\Sigma = 0$  interdit les transitions du sous-état  ${}^2\pi_{1/2}$  au sous-état  ${}^2\pi_{3/2}$  et vice-versa. Mais les deux niveaux étant peu écartés, il y a résonance rotationnelle, et le calcul montre que l'on doit observer de faibles bandes correspondant à des transitions d'un sous-état à l'autre, T. C. James [9] a observé une telle bande à  $123\text{ cm}^{-1}$  du centre de la bande fondamentale.

Le calcul de perturbation attribue à chaque niveau rotationnel une énergie donnée par l'équation de Hill et Van Vleck [8]. L'expression  $B_v[L(L+1) - \Lambda^2]$  a été omise dans notre précédent article. Cette expression a une importance non négligeable pour le calcul des constantes vibrationnelles. T. C. James [7], a légèrement modifié l'équation de Hill et Van Vleck pour tenir compte de la variation de la constante de couplage spin-

orbite  $A_v$  en fonction des nombres quantiques vibrationnels et rotationnels. Dans le cas de l'oxyde nitrique, nous pensons que les corrections introduites par cet auteur sont bien trop faibles pour pouvoir être exploitées en utilisant nos mesures. L'énergie de chaque niveau rotationnel s'écrit donc :

$$E_i(J, v) = G_i(v) + B_v \left\{ \left( J + \frac{1}{2} \right)^2 - \Lambda^2 \right. \\ \left. \pm \frac{1}{2} \sqrt{4 \left( J + \frac{1}{2} \right)^2 + \delta_v^2} \right\} + B_v [L(L+1) - \Lambda^2] \quad (1)$$

$L$ , moment électronique orbital et  $\Lambda$  sa projection sur l'axe de la molécule valent 1.

Avec

$$\delta_v^2 = A_v^2 - 4A_v B_v.$$

Un développement en série du radical conduit à :

$$E_1(J, v) = G_1(v) - A_v/2 + B_v + \frac{1}{4} B_{v1} + B_{v1} J(J+1) \\ - D_{v1} J^2(J+1)^2 \text{ pour le sous-état } {}^2\pi_{1/2} \\ E_2(J, v) = G_2(v) + A_v/2 - B_v + \frac{1}{4} B_{v2} + B_{v2} J(J+1) \\ - D_{v2} J^2(J+1)^2 \text{ pour le sous-état } {}^2\pi_{3/2} \quad (2)$$

$B_{v1}$ ,  $B_{v2}$ ,  $D_{v1}$ ,  $D_{v2}$  sont des constantes effectives. Pour obtenir les constantes rotationnelles vraies, on a les relations :

$$B_v = (B_{v1} + B_{v2})/2 - 2D_v \quad (3) \\ D_v = (D_{v1} + D_{v2})/2.$$

Une bande de vibration-rotation de l'oxyde nitrique, est constituée par deux sous-bandes, l'une créée par des transitions entre niveaux du sous-état  ${}^2\pi_{1/2}$ , l'autre par des transitions entre niveaux de sous-état  ${}^2\pi_{3/2}$ .

Les nombres d'onde des raies de vibration-rotation sont définis par la relation :

$$\nu_i = \nu_{0 \rightarrow v, i}^* + (B_{v'i} + B_{v''i}) m + (B_{v'i} - B_{v''i}) m^2 \\ - 2(D_{v'i} + D_{v''i}) m^3 - (D_{v'i} - D_{v''i}) m^4 \quad (4)$$

$\nu''$  est le nombre quantique de vibration du niveau de départ ;  $\nu'$  est le nombre quantique de vibration du niveau d'arrivée ;  $i$  prendra la valeur 1 pour le sous-état  ${}^2\pi_{1/2}$  et 2 pour le sous-état  ${}^2\pi_{3/2}$ .

Nous n'avons jamais étudié de raies ayant un nombre quantique suffisamment grand pour pouvoir envisager l'influence des termes d'ordre cinq et six, c'est-à-dire :

$$3(H' + H'') m^5 + (H' - H'') m^6.$$

$\nu_{0 \rightarrow v, i}^*$  est le centre de bande effectif. L'équation (2) permet de le relier à la différence des termes

vibrationnels,  $\Delta G(v) = G(v) - G(0)$  par les relations :

$$\begin{aligned} \Delta G(v)_1 &= \nu_{0 \rightarrow v,1}^* - (B_v - B_0) \\ &\quad - \frac{1}{4}(B_{v1} - B_{01}) + \frac{1}{2}(A_v - A_0) \\ \Delta G(v)_2 &= \nu_{0 \rightarrow v,2}^* + (B_v - B_0) \\ &\quad - \frac{1}{4}(B_{v2} - B_{02}) - \frac{1}{2}(A_v - A_0). \quad (5) \end{aligned}$$

Il est bien évident que, si l'on veut connaître avec précision les termes vibrationnels de l'oxyde nitrique, il faut savoir exactement quels sont les termes rotationnels qui interviennent en correction. Or, sur ce point, il existe des divergences entre les articles précédents. T. C. James [1, 7] ne fait pas intervenir la quantité  $B_v[L(L+1) - \Lambda^2]$ , par contre, M. D. Olman [2] fait intervenir cette valeur, mais il existe une incohérence flagrante entre les formules (2) et (9) qu'il fournit. Pour calculer les constantes vibrationnelles, nous utiliserons les équations précédentes.

**Expérimentation.** — L'oxyde nitrique utilisé, fourni par la Société « L'Air Liquide » a un degré de pureté supérieur à 99 %. Les pressions de gaz utilisées étaient de 25 cm de mercure, pour la bande  $\nu_{0-2}$ , et de 70 cm de mercure pour la bande  $\nu_{0-4}$ .

Nous avons étalonné les raies d'absorption de la première bande harmonique  $\nu_{0-2}$  sur cinq enregistrements. Les figures 1, 2 et 3, montrent trois

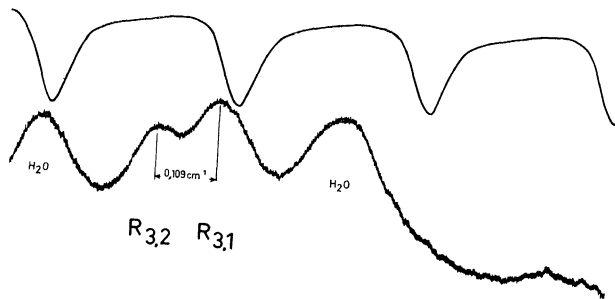


FIG. 1.

doublets de la branche R :  $R_3, R_7, R_{10}$ . Nous n'avons pu résoudre les doublets intermédiaires  $R_4, R_5, R_6$ . Pour  $(J + 1/2) > 7$ , tous les doublets de la branche R ont été résolus. Le tableau I dans la première colonne donne les nombres d'onde rapportés au vide, des raies de vibration-rotation des deux sous-états de la bande  $\nu_{0-2}$ , ainsi que l'écart quadratique moyen entre les cinq séries de mesures. Nous pensons que la précision absolue sur nos mesures n'est pas supérieure à  $0,01 \text{ cm}^{-1}$ . Mais nous avons constaté qu'entre nos mesures et celles obtenues par M. D. Olman [2], il existe un écart systématique de  $0,02 \text{ cm}^{-1}$ . Cet auteur a utilisé

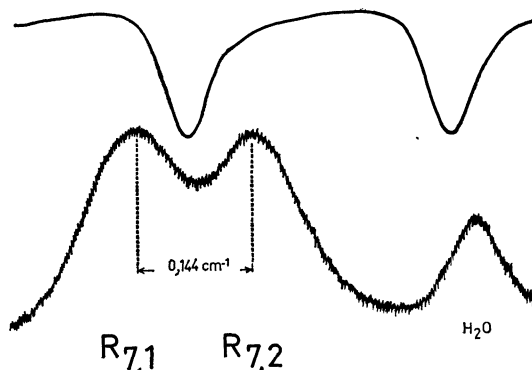


FIG. 2.

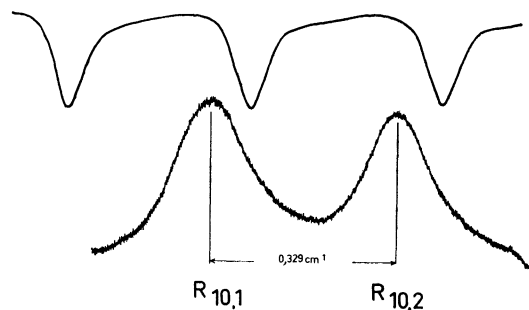


FIG. 3.

comme étalon secondaire de longueur d'onde, les raies d'un tube sans électrodes contenant du néon.

Nous avons étalonné les raies de la troisième bande harmonique sur trois enregistrements. La

TABLEAU I  
NOMBRES D'ONDE, RAPPORTÉS AU VIDE,  
DES RAIES DE VIBRATION-ROTATION DE LA BANDE  $\nu_{0-2}$

BRANCHE P		
$J + 1/2$	$\nu$ MESURÉS EN $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{mes}} - \nu_{\text{cal}}$ PAR LA RELATION (4)
3	3 715,598 0,005	0,000
5	3 708,500 0,005	+ 0,001
6	3 704,847 0,004	+ 0,001
7	3 701,128 0,007	+ 0,002
8	3 697,340 0,006	+ 0,003
9	3 693,479 0,008	0,000
10	3 689,554 0,008	+ 0,001
11	3 685,557 0,009	- 0,001
12	3 681,494 0,008	- 0,001
13	-	-
14	3 673,159 0,007	- 0,003
15	3 668,879 0,008	- 0,014
16	3 664,553 0,005	- 0,002
17	3 660,145 0,005	- 0,002
18	3 655,671 0,003	0,000
19	3 651,128 0,002	+ 0,003

TABLEAU I (suite)

BRANCHE Q			$v_{mes} - v_{cal}$ PAR LA RELATION (4)
$J + 1/2$	${}^2\pi_{1/2}$ $v$ MESURÉS EN $cm^{-1}$		
—	—		—
1	3 724,056 0,005 (1)		
2			
3			
4			
BRANCHE P			$v_{mes} - v_{cal}$ PAR LA RELATION (4)
$J + 1/2$	${}^2\pi_{3/2}$ $v$ MESURÉS EN $cm^{-1}$		
—	—		—
3	3 714,916 0,005	— 0,008	
4	3 711,302 0,005	— 0,002	
5	3 707,612 0,003	— 0,001	
6	3 703,850 0,003	— 0,001	
7	3 700,018 0,007	0,000	
8	3 696,121 0,005	+ 0,006	
9	3 692,124 0,010	— 0,001	
10	3 688,098 0,009	0,000	
11	3 683,984 0,007	0,000	
12	3 679,800 0,009	— 0,001	
13	3 675,552 0,007	+ 0,002	
14	3 671,229 0,008	0,000	
15	3 666,841 0,006	+ 0,001	
16	3 662,385 0,005	+ 0,002	
17	3 657,860 0,003	+ 0,002	
18	3 653,262 0,007	— 0,004	

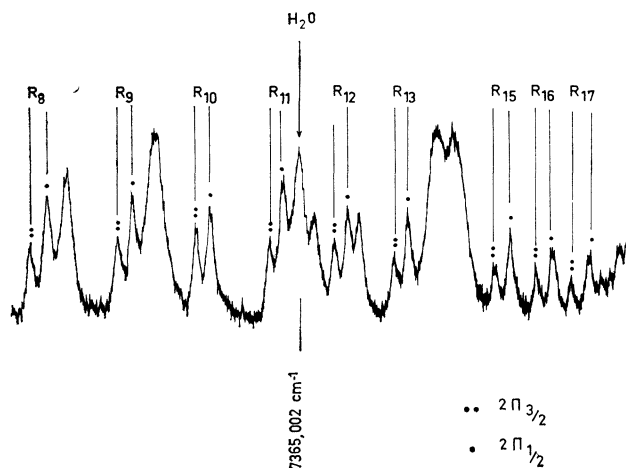
BRANCHE Q			$v_{mes} - v_{cal}$ PAR LA RELATION (4)
$J + 1/2$	${}^2\pi_{3/2}$ $v$ MESURÉS EN $cm^{-1}$		
—	—		—
1	.....		
2	3 723,522 0,005 (1)		
3	3 723,341 0,004 (1)		
4	3 723,086 0,011 (1)		
BRANCHE R			$v_{mes} - v_{cal}$ PAR LA RELATION (4)
$J + 1/2$	${}^2\pi_{3/2}$ $v$ MESURÉS EN $cm^{-1}$		
—	—		—
1	.....		
2			
3	3 735,135 0,005	+ 0,005	
4			
5			
6			
7	3 747,140 0,002	— 0,004	
8	3 749,965 0,002	+ 0,001	
9	3 752,708 0,004	— 0,002	

(1) Mesures non utilisées dans les calculs.

TABLEAU I (suite)

10	3 755,384 0,005	+ 0,002
11	3 757,985 0,008	+ 0,006
12	3 760,504 0,007	+ 0,002
13	3 762,953 0,008	+ 0,002
14	3 765,327 0,005	+ 0,002
15	3 767,622 0,006	— 0,002
16		
17	3 771,993 0,006	— 0,005
18	3 774,067 0,008	— 0,005
19	3 776,069 0,008	0,000
20		
21		
22	3 781,618 0,006	+ 0,003
23	3 783,314 0,006	+ 0,001
BRANCHE R		
$J + 1/2$	${}^2\pi_{1/2}$ $v$ MESURÉS EN $cm^{-1}$	$v_{mes} - v_{cal}$ PAR LA RELATION (4)
—	—	—
1	3 728,975 0,004	0,000
2		
3	3 735,246 0,006	— 0,006
4		
5		
5		
7	3 746,986 0,005	+ 0,005
8	3 749,734 0,005	+ 0,007
9		
10	3 755,055 0,005	+ 0,002
11	3 757,607 0,009	+ 0,001
12	3 760,085 0,007	— 0,003
13	3 762,504 0,008	+ 0,003
14	3 764,845 0,009	+ 0,001
15	3 767,119 0,007	+ 0,002
16	3 769,320 0,006	0,000
17	3 771,452 0,004	— 0,001
18	3 773,513 0,005	— 0,001
19	3 775,504 0,006	— 0,002
20	3 777,428 0,005	+ 0,002
21	3 779,277 0,004	+ 0,002
22	3 781,051 0,006	— 0,002
23	3 782,758 0,006	— 0,001

figure 4 reproduit un enregistrement rapide de la fin de la branche R de cette bande. A la différence de toutes les autres bandes déjà observées, les deux sous-bandes  ${}^2\pi_{1/2}$  et  ${}^2\pi_{3/2}$  ne se croisent pas. Donc, sauf lorsque les raies de l'oxyde nitrique sont recouvertes par des raies de la vapeur d'eau, il est possible d'observer tous les doublets résolus de la branche R.

Fig. 4. — Fin de la branche R de la bande  $\nu_{0-4}$  de NO.

Le tableau II donne les nombres d'onde rapportés au vide, des raies de vibration-rotation des deux sous-états de la bande  $\nu_{0-4}$ . La structure rotationnelle de cette bande n'ayant jamais été observée, nous n'avons aucun point de comparaison. Nous estimons la précision absolue sur nos mesures

TABLEAU II

NOMBRES D'ONDE, RAPPORTÉS AU VIDE, DES RAIES DE VIBRATION-ROTATION DE LA BANDE  $\nu_{0-4}$

BRANCHE P			
$J + 1/2$	$\nu$ MESURÉS EN $\text{cm}^{-1}$		$\nu_{\text{mes}} - \nu_{\text{cal}}$ PAR LA RELATION (4)
—	—	—	—
18	7 257,659	0,006	+ 0,002
16	7 268,741	0,007	- 0,001
15	7 274,076	0,008	- 0,002
12	7 289,260	0,003	- 0,003
10	7 298,697		- 0,002
8	7 307,594	0,015	+ 0,007
2	7 330,956	0,017	+ 0,001

BRANCHE R			
$J + 1/2$	$\nu$ MESURES EN $\text{cm}^{-1}$		$\nu_{\text{mes}} - \nu_{\text{cal}}$ PAR LA RELATION (4)
—	—	—	—
4	7 349,375	0,008	+ 0,002
5	7 351,956	0,009	- 0,004
7	7 356,716	0,013	- 0,005
8	7 358,895	0,002	+ 0,001
9	7 360,930	0,005	+ 0,001
10	7 362,826	0,009	+ 0,001
12	7 366,201	0,008	0,000
13	7 367,680	0,008	- 0,001
15	7 370,231	0,009	+ 0,008
16	7 371,284	0,016	- 0,001
17	7 372,202	0,202	- 0,005

TABLEAU II (suite)

BRANCHE P			
$J + 1/2$	$\nu$ MESURÉS EN $\text{cm}^{-1}$		$\nu_{\text{mes}} - \nu_{\text{cal}}$ PAR LA RELATION (4)
—	—	—	—
17	7 260,099	0,009	0,000
9	7 301,321	0,011	- 0,004
6	7 314,456	0,010	+ 0,004

BRANCHE R			
$J + 1/2$	$\nu$ MESURÉS EN $\text{cm}^{-1}$		$\nu_{\text{mes}} - \nu_{\text{cal}}$ PAR LA RELATION (4)
—	—	—	—
6	7 353,965	0,013	- 0,004
8	7 358,523	0,003	+ 0,005
9	7 360,572	0,004	- 0,001
10	7 362,483	0,010	0,000
12	7 365,861	0,011	- 0,003
13	7 367,335	0,012	- 0,001
15	7 369,853	0,001	+ 0,009
16	7 370,876	0,009	- 0,004
17	7 371,771	0,011	- 0,001

à  $0,03 \text{ cm}^{-1}$  à cause du procédé d'étalonnage particulier que nous avons dû employer (voir instrumentation).

Pour utiliser les nombres d'onde des raies de vibration-rotation au calcul des constantes moléculaires figurant dans l'équation (4), nous avons appliqué la méthode des moindres carrés. La mise en équation et la résolution du système d'équation normales est réalisé à l'aide d'un calculateur électronique I. B. M. 1620. Nous avons également repris ce calcul avec les nombres d'onde des raies des deux sous-bandes  $\nu_{0-3}$ , que nous avons déjà publiées [3]. Nous avons entrepris ce calcul, car les constantes moléculaires, que nous avons obtenues, diffèrent de celles obtenues par M. D. Olman [2] sur cette même bande. Nous avons pensé que l'écart provenait du fait que nous avons dû utiliser des raies non résolues de la branche R pour pouvoir calculer les relations qui interviennent dans la méthode graphique que nous avons employée [10]. Avec la méthode des moindres carrés, nous n'avons utilisé que les raies résolues sur l'enregistrement, c'est-à-dire les raies de la branche P, les premières raies de la branche R  $\left(\left(J + \frac{1}{2}\right) < 6\right)$  et les der-

nières raies de la branche R  $\left(\left(J + \frac{1}{2}\right) > 22\right)$ . Nos nouvelles constantes, déduites de la bande  $\nu_{0-3}$  sont, en effet, en meilleur accord avec celles fournies par cet auteur.

Nous avons analysé séparément chacune des bandes. Comme le signale M. D. Olman, ce procédé

risque de fournir des constantes rotationnelles  $B_{0v}$  non identiques d'une bande à l'autre. Les constantes rotationnelles obtenues permettront une étude approfondie des termes d'interaction vibration-rotation. Cette étude devient très aléatoire si l'on étudie simultanément les différentes bandes, puisqu'il faut fixer *a priori* une loi reliant linéairement  $B_v$  à  $(v + 1/2)$  [2]. Les valeurs les plus probables des constantes moléculaires relatives aux trois bandes étudiées, obtenues à partir de l'équation (4), figurent dans le tableau III. Ce même tableau fournit les constantes obtenues par les auteurs cités en référence.

TABLEAU III

## CONSTANTES EFFECTIVES

CONSTANTES	PRÉSENT TRAVAIL cm <sup>-1</sup>	AUTRES VALEURS cm <sup>-1</sup>	
$B_{01,m}$	1,67223	1,67229	(1)
$B_{0,2,m}$	1,72002	1,72014	(1)
$B_{2,1}$	1,63786	1,63801	(2)
$B_{2,2}$	1,68401	1,68399	(2)
$B_{3,1}$	1,62008	1,62085	(2)
$B_{3,2}$	1,66624	1,66593	(2)
$B_{4,1}$	1,60372		
$B_{4,2}$	1,64719		
$D_{0,1,m}$	$1,5 \times 10^{-6}$	$1,6 \times 10^{-6}$	(2)
$D_{0,2,m}$	$9,3 \times 10^{-6}$	$9,5 \times 10^{-6}$	(2)
$D_{2,1}$	$1,76 \times 10^{-6}$	$1,9 \times 10^{-6}$	(2)
$D_{2,2}$	$9,47 \times 10^{-6}$	$9,1 \times 10^{-6}$	(2)
$D_{2,3}$	$1,65 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$	(2)
$D_{3,2}$	$9,05 \times 10^{-6}$	$9 \times 10^{-6}$	(2)
$D_{4,1}$	$2,8 \times 10^{-6}$		
$D_{4,2}$	$9,0 \times 10^{-6}$		
$v_{0-2,1}^*$	3 724,087	3 724,118	(2)
$v_{0-2,2}^*$	3 723,659	3 723,688	(2)
$v_{0-3,1}^*$	5 544,046	5 544,054	(2)
$v_{0-3,2}^*$	5 543,389	5 543,395	(2)
$v_{0-4,1}^*$	7 336,024		
$v_{0-4,2}^*$	7 335,158		

Les constantes obtenues nous ont permis de recalculer les nombres d'onde de chacune des raies étalonnées. Ces valeurs calculées sont fournies par les tableaux I et II.

**Constantes rotationnelles.** — Les constantes effectives, fournies par la méthode des moindres carrés, permettent d'atteindre les constantes  $B_0$ ,  $B_2$ ,  $B_3$ ,  $B_4$  grâce aux relations (3). Dans le ta-

bleau IV, nous donnons les valeurs que nous avons obtenues. Nous donnons les trois valeurs obtenues pour  $B_0$ . L'accord entre ces trois valeurs est excellent, bien que l'accord soit moins bon entre les constantes effectives  $B_{0v}$  dont elles sont issues. Nous avons retenu la valeur de  $B_1$  obtenue sur la bande fondamentale par T. C. James. Le tableau IV

TABLEAU IV

## CONSTANTES ROTATIONNELLES VRAIES

	NOS VALEURS cm <sup>-1</sup>	AUTRES VALEURS cm <sup>-1</sup>	
$B_0(v_{0-2})$	1,69610		
$B_0(v_{0-3})$	1,69611	1,69620	(1)
$B_0(v_{0-4})$	1,69612		
$B_2$	1,66093	1,66106	(2)
$B_3$	1,64315	1,64345	(2)
$B_4$	1,62545		
$D_m$	$5,6 \times 10^{-6}$	$5,5 \times 10^{-6}$	(2)

fournit aussi la valeur moyenne des constantes de distorsion centrifuge relatives à chacun des états vibrationnels.

L'équation :

$$B_v = B_e - \alpha_e \left( v + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (6)$$

nous permet de calculer  $B_e$ ,  $\alpha_e$ ,  $\gamma_e$ . Il est certain qu'en introduisant dans le calcul l'expression  $\gamma_e (v + 1/2)^2$ , on modifie les valeurs de  $B_e$  et  $\alpha_e$ .

Il ne nous sera donc pas possible de comparer nos propres valeurs avec celles calculées par M. D. Olman [2], qui a négligé cette contribution.

Le tableau V donne le détail des résultats obtenus en utilisant l'équation (6). Nous avons fait deux fois le calcul. La première fois, nous avons adjoint à nos valeurs celles mesurées sur la bande fondamentale par T. C. James [1]. Dans le tableau V, on constate que ces deux valeurs s'intègrent assez bien dans nos résultats. Nous avons ensuite éliminé ces deux résultats et repris le calcul avec nos seuls résultats. Nous adopterons les valeurs obtenues.

Nous avons remarqué que le signe et l'ordre de grandeur de  $\gamma_e$  ont été prévus par M. J. Stutman [11] en utilisant la fonction potentielle de Hulburt et Hirschfelder [12].

Nos constantes de distorsion centrifuge n'étant pas suffisamment précises, il n'est pas fondé de calculer le terme  $\beta_e$  selon la relation :

$$D_v = D_e + \beta_e \left( v + \frac{1}{2} \right).$$

TABLEAU V

CALCUL DES CONSTANTES D'INTERACTION VIBRATION-ROTATION

$B_v$	PREMIER CAS			DEUXIÈME CAS	
	VALEURS MESURÉES cm <sup>-1</sup>	VALEURS CALCULÉES cm <sup>-1</sup>	ÉCARTS cm <sup>-1</sup>	VALEURS CALCULÉES cm <sup>-1</sup>	ÉCARTS cm <sup>-1</sup>
$B_0(v_{0-1})$	1,69620	—	$6 \times 10^{-5}$	—	—
$B_0(v_{0-2})$	1,69610	—	$-4 \times 10^{-5}$	—	$-1 \times 10^{-5}$
$B_0(v_{0-3})$	1,69611	1,69614	$-3 \times 10^{-5}$	1,69611	0
$B_0(v_{0-4})$	1,69612	—	$-2 \times 10^{-5}$	—	$1 \times 10^{-5}$
$B_1$	1,67866	1,67858	$8 \times 10^{-5}$	1,67854	—
$B_2$	1,66093	1,66094	$-1 \times 10^{-5}$	1,66090	$3 \times 10^{-5}$
$B_3$	1,64315	1,64322	$-7 \times 10^{-5}$	1,64320	$-5 \times 10^{-5}$
$B_4$	1,62545	1,62541	$4 \times 10^{-5}$	1,52543	$2 \times 10^{-5}$
		Écart quadratique moyen	$5 \times 10^{-5}$	Écart quadratique moyen	$3 \times 10^{-5}$
$B_e$ cm <sup>-1</sup>		1,70489		1,70488	
$\alpha_e$ cm <sup>-1</sup>		0,01788		0,01752	
$\gamma_e$ cm <sup>-1</sup>		-0,000040		-0,000031	

**Constantes vibrationnelles. Constantes de couplage spin-orbite.** — Comme le montrent les relations (5), il est possible de calculer les constantes vibrationnelles de l'oxyde nitrique, en utilisant les centres effectifs de bandes. Mais il faut connaître parfaitement les valeurs de la constante  $A_v$  pour chaque niveau vibrationnel. Le seul calcul complet des constantes vibrationnelles de l'oxyde nitrique [13], a été fait en supposant que les énergies vibrationnelles sont différentes, et sans envisager l'influence de la variation de constante de couplage  $A_v$  en fonction du nombre quantique  $v$ . De nombreux auteurs étudiant des cas similaires dans les bandes électroniques, pensent que les deux sous-états ont même énergie vibrationnelle. Donc, on doit considérer que l'écart entre les centres des deux sous-bandes homologues est uniquement dû à la variation de la constante de couplage spin-orbite  $A_v$ . La seule mesure précise de la constante de couplage est obtenue à partir de la distance des centres des bandes permises  $X^{2\pi_{1/2}} - 2\pi_{1/2}$  ou  $X^{2\pi_{3/2}} - 2\pi_{3/2}$  au centre des bandes « interdites »  $X^{2\pi_{1/2}} - 2\pi_{3/2}$  ou  $X^{2\pi_{3/2}} - 2\pi_{1/2}$ , pour une même transition vibrationnelle. La transition « interdite » étant de faible intensité, jusqu'ici, seule, la bande fondamentale a été observée [10]. Cette étude a permis de déterminer les valeurs  $A_0$  et  $A_1$ . Les équations (5), nous donnent un moyen d'obtenir les différences  $A_v - A_0$ , à condition de supposer que les deux sous-états ont même énergie vibrationnelle, ce que nous ferons dorénavant. Les équations (5) peuvent se mettre sous la forme :

$$\Delta G(v) - \frac{1}{2}(A_v - A_0) = v_{0 \rightarrow v,1}^*$$

$$- (B_v - B_0) - \frac{1}{4}(B_{v1} - B_{01})$$

$$\Delta G(v) + \frac{1}{2}(A_v - A_0) = v_{0 \rightarrow v,2}^* + (B_v - B_0) - \frac{1}{4}(B_{v2} - B_{02}) \quad (7)$$

avec

$$\Delta G(v) = v\omega_e - \omega_e x_e \left\{ \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{1}{4} \right\} + \omega_e y_e \left\{ \left( v + \frac{1}{2} \right)^3 - \frac{1}{8} \right\} + \omega_e z_e \left\{ \left( v + \frac{1}{2} \right)^4 - \frac{1}{16} \right\}. \quad (8)$$

Nous appelons  $\omega_e$  le terme  $Y_{10}$  de Dunham, comme nous appelions précédemment,  $B_e$  le terme  $Y_{01}$  de Dunham. Nous introduirons plus loin les corrections qui interviennent sur ces termes, d'après les développements théoriques de Dunham [14].

En faisant la demi-somme des relations (7) pour une même transition vibrationnelle, on obtient la valeur  $\Delta G(v)$  relative à cette transition. En calculant les différences de ces mêmes relations, on obtient la différence  $A_v - A_0$ .

Ces différences ont été calculées avec les trois bandes dont nous avons déterminé les centres ainsi qu'avec la bande fondamentale. En prenant

TABLEAU VI

CONSTANTE DE COUPLAGE SPIN-ORBITÉ

$A_v$	MESURÉE AVEC $A_0 = 123,160$	CALCULÉE	ÉCART
—	—	—	—
$A_1$	122,902 cm <sup>-1</sup>	122,909 cm <sup>-1</sup>	-0,007 cm <sup>-1</sup>
$A_2$	122,663 cm <sup>-1</sup>	122,657 cm <sup>-1</sup>	0,006 cm <sup>-1</sup>
$A_3$	122,398 cm <sup>-1</sup>	123,406 cm <sup>-1</sup>	-0,008 cm <sup>-1</sup>
$A_4$	122,154 cm <sup>-1</sup>	122,154 cm <sup>-1</sup>	0,000 cm <sup>-1</sup>
	Écart quadratique moyen :		0,006 cm <sup>-1</sup>



$A_0 = 123,160 \text{ cm}^{-1}$  [9], nous avons calculé  $A_1, A_2, A_3, A_4$ . Ces valeurs figurent dans le tableau VI. Elles suivent parfaitement une loi :

$$A_v = A_e - \chi \left( v + \frac{1}{2} \right).$$

Nous avons trouvé  $A_e = 123,286 \text{ cm}^{-1}$

$$\chi = 0,251 \text{ cm}^{-1}.$$

Ces deux constantes nous ont permis de recal-

culer les valeurs de  $A_v$ . Nous pouvons comparer la valeur  $A_1 = 122,909 \text{ cm}^{-1}$  obtenue par ce calcul à celle mesurée directement sur la bande interdite :  $A_1 = 122,911 \text{ cm}^{-1}$  [9]. L'accord entre les deux valeurs tend à prouver la validité de l'hypothèse que nous avons faite sur la distance entre les centres des sous-bandes d'une même transition vibrationnelle. Les demi-sommes des relations (7), nous ont fourni les valeurs  $\Delta G(v)$  qui figurent dans le tableau VII. Nous avons inclus la valeur  $\Delta G(1)$  [1].

TABLEAU VII

## CONSTANTES VIBRATIONNELLES

$\Delta G(v)$	PREMIER CAS			DEUXIÈME CAS	
	VALEURS MESURÉES	VALEURS CALCULÉES	ÉCARTS	VALEURS CALCULÉES	ÉCARTS
—	$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$	$10^{-3} \text{ cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$	$10^{-3} \text{ cm}^{-1}$
$\Delta G(1)$	1 875,982	1 875,992	— 10	1 875,984	— 2
$\Delta G(2)$	3 723,881	+		3 723,877	4
$\Delta G(3)$	5 543,731	+		5 543,733	— 2
$\Delta G(4)$	7 335,609	+		7 335,608	1
		Écart quadratique moyen		Écart quadratique moyen	3
	$\omega_e \text{ cm}^{-1}$	1,904,161 $\text{cm}^{-1}$		1 904,129 $\text{cm}^{-1}$	
	$\omega_e x_e \text{ cm}^{-1}$	14,1023 $\text{cm}^{-1}$		14,087 2 $\text{cm}^{-1}$	
	$\omega_e y_e \text{ cm}^{-1}$	0,0111 $\text{cm}^{-1}$		0,009 2 $\text{cm}^{-1}$	

Comme pour le calcul des constantes rotationnelles, nous avons envisagé deux cas. Dans chacun, nous n'avons utilisé que les trois premières constantes du développement (8). Dans le premier cas, nous avons seulement utilisé les valeurs que nous avons mesurées sur les bandes harmoniques. Nous avons résolu le système de trois équations à trois inconnues formé à partir de la relation (8). Les constantes vibrationnelles obtenues figurent dans le tableau VII. Ces constantes ont fourni une valeur pour  $\Delta G(1)$ . L'écart de  $0,01 \text{ cm}^{-1}$  entre la valeur mesurée et la valeur calculée de ce terme est parfaitement satisfaisant. Dans le deuxième cas, nous avons cherché à obtenir des valeurs des trois constantes vibrationnelles qui réalisent un écart quadratique moyen minimum pour les quatre mesures dont nous disposons. Ces constantes figurent dans le tableau VII. Ce sont celles que nous adopterons finalement.

**Corrections à apporter aux coefficients de Dunham.** — Comme nous l'avons signalé précédemment, les constantes  $\omega_e$  et  $B_e$  sont en fait les coefficients  $Y_{10}$  et  $Y_{01}$  de Dunham [14]. Ce dernier a explicité l'énergie de vibration-rotation d'une molécule diatomique sous la forme suivante :

$$E_{vJ} = \sum_l Y_{vl} \left( v + \frac{1}{2} \right)^l J(J+1)^l$$

et il a calculé les coefficients  $Y_{li}$  en fonction des constantes  $B_e$  et  $\omega_e$ , relatives à l'oscillateur harmonique, et des coefficients du développement en série de la fonction potentielle de la molécule :

$$V = a_0 \xi^2 (1 + a_1 \xi + a_2 \xi^2 + a_3 \xi^3 + \dots) \quad \xi = \frac{r - r_e}{r_e}$$

Nous nous proposons de corriger les valeurs de  $B_e$  et de  $\omega_e$  que nous avons calculées, pour obtenir les constantes relatives à l'oscillateur harmonique, les seules qui aient une signification mécanique. Les résultats obtenus par Dunham sont les suivants :

$$Y_{10} = \omega_e \left[ 1 + \frac{B_e^2}{\omega_e^2} \left( 25a_4 - \frac{95}{2} a_1 a_3 - \frac{67}{4} a_2^2 + \frac{459}{8} a_2 a_4 - \frac{1155}{64} a_1^4 \right) \right]$$

$$Y_{01} = B_e \left[ 1 + \frac{B_e^2}{\omega_e^2} \left( 15 + 14a_1 - 9a_2 + 15a_3 - 23a_1 a_2 + \frac{21}{2} (a_2^2 + a_1^2) \right) \right].$$

Pour calculer  $a_1$ , nous utilisons l'équation :

$$Y_{11} = -\alpha_e = 6B_e^2 / \omega_e (1 + a_1).$$

Pour calculer  $a_2$ , nous avons :

$$Y_{20} = -\omega_e x_e = 3B_e / 2 \left( a_2 - \frac{5}{4} a_1^2 \right).$$

Nous pouvons tirer  $a_3$  de :

$$Y_{21} = \gamma_e = 6B_e^2/\omega_e^2 \left[ 50 + 10a_1 - 3a_2 + 5a_3 - 13a_1 a_2 + \frac{15}{2}(a_1^2 + a_1^3) \right].$$

Enfin  $a_4$  s'obtient avec :

$$Y_{30} = \omega_e \gamma_e = B_e^2/2\omega_e \left[ 10a_4 - 35a_1 a_3 - \frac{17}{2}a_2^2 + \frac{225}{4}a_1^2 a_2 - \frac{705}{32}a_1^4 \right].$$

Dans ces équations apparaissent  $B_e$  et  $\omega_e$  qui sont précisément les valeurs que l'on recherche. Nous pouvons faire une itération en admettant en première approximation :

$$Y_{1,0} = \omega_e$$

$$Y_{0,1} = B_e$$

Les valeurs corrigées de  $B_e$  et de  $\omega_e$  figurent dans le tableau VIII, ainsi que la distance interatomique à l'équilibre  $r_e$ , et la constante de force.

$$k_e = 4\pi^2 c^2 \mu \omega_e^2 \text{ dynes/cm.}$$

TABLEAU VIII

CONSTANTES DE L'OXYDE NITRIQUE

$k_e$	$1,152330 \times 10^{-8}$	$B_e(\text{corrigé})$	$1,70487 \text{ cm}^{-1}$
$a_1$	$2,91287$	$\omega_e(\text{corrigé})$	$1\,904,113 \text{ cm}^{-1}$
$a_2$	$5,09743$	$r_e$	$1,15233 \times 10^{-8} \text{ cm}$
$a_3$	$7,13151$	$\mu$	$1,236431 \times 10^{-23} \text{ g}$
$a_4$	$11,31976$		

**Conclusion.** — Nous avons étalonné trois bandes harmoniques de l'oxyde nitrique NO.

Les constantes, que nous avons déduites de cet étalonnage, nous ont permis de calculer les cons-

tantes vibrationnelles et rotationnelles de la molécule. Ces valeurs ont l'avantage d'avoir été calculées à partir d'un nombre suffisant de bandes de vibration-rotation. Néanmoins, il nous semble que la précision que l'on peut en attendre est limitée par deux faits : la méthode de calcul utilisée pour obtenir les constantes moléculaires à partir des nombres d'onde mesurés, et la mesure des valeurs absolues des nombres d'onde des raies de vibration-rotation. Les méthodes de calcul généralement employées sont des méthodes statistiques utilisant tous les nombres d'onde mesurés et la loi qui régit leur variation. Or, une méthode statistique réclame un grand nombre de données pour que les résultats soient les plus probables. Mais si l'on étend les mesures aux raies dont les nombres quantiques de rotation sont élevés (à supposer que ce soit possible), la loi que l'on s'est fixé devient insuffisamment proche de la réalité. Ce fait peut entraîner une incertitude considérable sur la valeur des constantes moléculaires (voir réf. [1]). Quant à l'étalonnage en valeur absolue des raies de vibration-rotation, nous avons pu établir une comparaison avec les valeurs obtenues par un autre auteur sur la bande  $\nu_{0-2}$ . Nos mesures sont en accord parfait en valeur relative avec celles de M. D. Olman [2] qui dispose d'un appareil dont le pouvoir séparateur est supérieur à celui du spectrographe que nous avons utilisé. Par contre, en valeur absolue, il existe entre nos mesures un écart non négligeable de l'ordre de  $0,02 \text{ cm}^{-1}$ . Nos valeurs nous fournissent un centre de bande s'intégrant parfaitement dans la suite des calculs des constantes vibrationnelles. Ajoutons que les résultats obtenus par le passé par le même auteur et nous-mêmes sur la bande  $\nu_{0-3}$  étaient en accord parfait (écart maximum souvent inférieur à  $1/100 \text{ cm}^{-1}$ ).

Manuscrit reçu le 14 juin 1965.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] JAMES (T. C.) et TIBAUT (R. J.), *J. Chem. Phys.*, 1964, **41**, n° 9, 2806-2813.
- [2] OLMAN (M. D.), MACNELLIS (M. D.) et HAUSE (C. D.), *J. Mol. Spectroscopy*, 1964, **14**, n° 1, 62-78.
- [3] MEYER (C.), HAEUSLER (C.), NGUYEN VAN THANH et BARCHIEWITZ (P.), *J. Physique*, 1964, **25**, 337-342.
- [4] HAEUSLER (C.), CORNET (Y.) et BARCHIEWITZ (P.), *J. Physique Rad.*, 1960, **21**, n° 12, 809-818.
- [5] KAUFMAN (V.), *J. Opt. Soc. Amer.*, 1962, **52**, 866.
- [6] DOUSMANIS (G. C.), SANDERS (T. M.) et TOWNES (C. H.), *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 1735.
- [7] JAMES (T. C.), *J. Chem. Phys.*, 1964, **41**, n° 3, 631-641.
- [8] HILL (E.) et VAN VLECK (J. H.), *Phys. Rev.*, 1928, **32**, 250.
- [9] JAMES (T. C.), *J. Chem. Phys.*, 1964, **40**, 762.
- [10] HERZBERG (G.), *Molecular spectra and molecular structure ; I spectra of diatomic molecules*, D. Van Nostrand Co, Inc.
- [11] STUTMAN (J. M.), LIPPINCOTT (E. R.) et STEELE (D.), *J. Chem. Phys.*, 1963, **39**, n° 3, 564-572.
- [12] HULBURT (H. M.) et HIRSCHFELDER (J. O.), *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 61.
- [13] GILETTE (R. H.) et EYSTER (E. H.), *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 1113.
- [14] DUNHAM (J. L.), *Phys. Rev.*, 1932, **41**, 721-731.