

# THÈSE

présentée à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

Centre de 3<sup>e</sup> cycle d'Optique

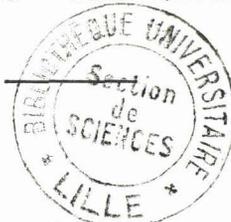
en vue d'obtenir

*le titre de Docteur de Spécialité en Physique*

*(Option Spectroscopie)*

par

**Georges GANDARA**



Contribution à l'étude du spectre  
de la molécule Mg O

---

*Membres du Jury : M. R. WEIRTHEIMER, Président.  
M. M. BECART, Rapporteur.  
M. J. SCHILTZ, Examineur.*

*Soutenue le 28 Septembre 1968.*

UNIVERSITE DE LILLE  
FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

MM. H. LEFEBVRE - M. PARREAU.

Professeurs Honoraires

MM. ARNOULT - BEGHIN - BROCHARD - CAU - CHAPPELON - CHAUDRON -  
CORDONNIER - DEHEUVELS - DEHORNE - DOLLE - FLEURY - P. GERMAIN -  
KAMPE DE FERIET - KOURGANOFF - LAMOTTE - LELONG - Mme LELONG -  
MM. MAZET - MICHEL - NORMANT - PARISELLE - PASCAL - PAUTHENIER - ROIG  
ROSEAU - ROUBINE - ROUELLE - WIEMAN - ZAMANSKY.

Doyen

M. DEFRETIN , Professeur de Biologie et Physiologie animales.

Assesseurs

MM. HEUBEL - Professeur de Chimie Minérale.  
LEBRUN - Professeur d'Electronique, Electrotechnique et Auto-  
matique.

Professeurs

MM. BACCHUS	Mathématiques Appliquées.
BEAUFILS	Chimie.
BONNEMAN	Chimie.
BECART	Physique.
BLOCH	Biologie et Physiologie animales.
BONTE	Sciences de la Terre.
BOUGHON	Mathématiques pures.
BOUISSET	Biologie et Physiologie animales.
BOURIQUET	Biologie Végétale.
CELET	Sciences de la Terre.
CONSTANT	Electronique, Electrotechnique et Auto- matique.

MM. CORSIN	Sciences de la Terre.
DECUYPER	Mathématiques Pures.
DEDECKER	Mathématiques Pures.
DEFRETIN	Biologie et Physiologie animales.
DEHORS	Electronique, Electrotechnique et Automatique.
DELATTRE	Sciences de la Terre.
DELEAU	Sciences de la Terre.
DELHAYE	Chimie.
DERCOURT	Sciences de la Terre.
DESCOMBES	Mathématiques Pures.
DURCHON	Biologie et Physiologie animales.
FOURET	Physique.
GABILLARD	Electronique, Electrotechnique et Automatique.
GLACET	Chimie.
GONTIER	Mathématiques Appliquées.
HEIM DE BALSAC	Biologie et Physiologie animales.
HEUBEL	Chimie.
HOCQUETTE	Biologie Végétale.
LEBEGUE	Botanique.
Mme LEPEGUE	Physique.
MM. LEBRUN	Electronique, Electrotechnique et Automatique.
Mle LENOBLE	Physique.
MM. LIEBAERT	Electronique, Electrotechnique et Automatique.
LINDER	Biologie Végétale.
LUCQUIN	Chimie.
MARION	Chimie.
MARTINOT-LAGARDE	Mathématiques Appliquées.
Mle MARQUET	Mathématiques Pures.
MM. MENNESSIER	Géologie.
MONTARIOL	Chimie.
MONTREUIL	Chimie.

MM. MORIAMEZ	Physique.
MOUVIER	Chimie.
PARREAU	Mathématiques Pures.
PEREZ	Physique.
PHAM MAU QUAN	Mathématiques Pures.
POUZET	Mathématiques Appliquées.
PROUVOST	Sciences de la Terre.
SAVARD	Chimie.
SCHILTZ	Physique.
SCHALLER	Biologie et Physiologie animales.
Mme SCHWARTZ	Mathématiques Pures.
MM. TILLIEU	Physique.
TRIDOT	Chimie.
VAILLANT	Mathématiques Pures.
VAZART	Botanique.
VIVIER	Biologie et Physiologie animales.
WATERLOT	Sciences de la Terre.
WERTHEIMER	Physique.

#### Maîtres de Conférences

Mme BADIER	Physique.
Mle BASTIANI	Mathématiques Pures.
MM. BELLET	Physique.
BENABOU	Mathématiques Pures.
BILLARD	Physique.
BOILLET	Physique.
BUI TRONG LIEU	Mathématiques Pures.
CHERRUAULT	Mathématiques Pures.
CHEVALIER	Mathématiques.
DEVRAINNE	Chimie.
Mme DIXMIER	Mathématiques.
M. DOUCET	Chimie.
Mme DRAN	Chimie.

MM. DUQUESNOY	Chimie.
GOUDMAND	Chimie.
GUILBAULT	Biologie et Physiologie animales.
GUILLAUME	Biologie Végétale.
HANGAN	Mathématiques.
HENRY	Physique.
HERZ	Mathématiques Appliquées.
HEYMAN	Physique.
HUARD DE LA MARRE	Mathématiques Appliquées.
JOLY	Biologie et Physiologie animales.
LABLACHE-COMBIER	Chimie.
LACOSTE	Biologie Végétale.
LAMBERT	Physique.
LANDAIS	Chimie.
LEHMANN	Mathématiques Pures.
Mme LEHMANN	Mathématiques Pures.
MM. LOUCHEUX	Chimie.
MAES	Physique.
METTETAL	Zoologie.
MONTEL	Physique.
NGUYEN PHONG CHAU	Mathématiques.
PANET	Electronique, Electrotechnique et Automatique.
PARSY	Mathématiques Pures.
RACZY	Physique.
ROBERT	Mathématiques Appliquées.
SAADA	Physique.
SEGARD	Chimie.
TUDO	Chimie Minérale Appliquée.
VIDAL	Electronique, Electrotechnique et Automatique.
Mme ZINN-JUSTIN	Mathématiques Pures.

Cette étude a été effectuée au Laboratoire de Spectroscopie Optique de la Faculté des Sciences de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur BECART. Je tiens à exprimer ma vive gratitude à Monsieur le Professeur BECART pour l'aide, les conseils et les encouragements qu'il m'a toujours prodigués.

Je remercie Monsieur le Professeur WERTHEIMER qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury, et Monsieur le Professeur SCHILTZ qui a accepté d'en être membre.

J'accorde toute ma reconnaissance à l'équipe du laboratoire, et en particulier à Mademoiselle Jeanine FACHE et Monsieur Jean Marie MAHIEU qui ont eu l'amabilité de réaliser plusieurs expériences concernant Mg O lors de leur séjour à Göttingen, ainsi qu'à Monsieur Joël SCHAMPS dont la collaboration m'a été précieuse tout au long de ce travail.

Je remercie le personnel du laboratoire de Calcul Numérique de la Faculté des Sciences de Lille et plus particulièrement Monsieur POUZET et Madame REMY, grâce à qui un grand nombre de calculs a pu être mené à bien.

Je remercie d'autre part tous les membres du personnel technique du Département pour leur aide efficace.

## I N T R O D U C T I O N

L'oxyde de magnésium a acquis ces dernières années une importance de plus en plus grande, tant en Physique fondamentale, qu'en Astrophysique. C'est d'ailleurs surtout dans cette dernière spécialité que son étude a été entreprise systématiquement, en raison de la présence du spectre de MgO dans la lumière émise par le disque solaire (1).

Notre étude qui s'est bornée à la région du proche ultraviolet, est divisée en trois parties principales.

La première consiste en une réinvestigation du spectre de vibration de la molécule MgO, ce qui nous permet de proposer la classement d'un certain nombre de bandes en quatre séquences.

Dans la seconde partie, nous comparons notre étude du spectre de rotation des bandes 0-0 et 1-1 des systèmes  $D^1\Delta - A^1\Pi$  et  $C^1\Sigma - A^1\Pi$  avec celle effectuée par Trajmar et Ewing (2)

Pour tenter d'élucider les problèmes posés par l'aspect du spectre de MgO dans l'ultra violet, la troisième partie a été consacrée à une étude théorique des courbes d'énergie potentielle des états électroniques mis en jeu, ainsi qu'à une étude des fonctions d'onde, des facteurs de Franck et Condon et des "r-centroids" concernant les deux systèmes  $D^1\Delta - A^1\Pi$  et  $C^1\Sigma - A^1\Pi$

CHAPITRE I

ETUDE DE LA STRUCTURE DE VIBRATION

## I PRECEDENTES ETUDES CONCERNANT LES SYSTEMES ULTRA-VIOLETS DE MgO

Le spectre de la molécule de MgO dans la région 3600 Å - 4000 Å a fait l'objet de nombreuses études menées parallèlement par plusieurs chercheurs. La complexité de l'entrelacement des bandes dans cette région avait tout d'abord amené Pesic et Gaydon (3) (4) à émettre l'hypothèse d'un oxyde polyatomique. Celle-ci a été rejetée par Brewer et Trajmar (5) mais il semble qu'il faille retenir l'hypothèse de la présence de plusieurs transitions pouvant se recouvrir (6)

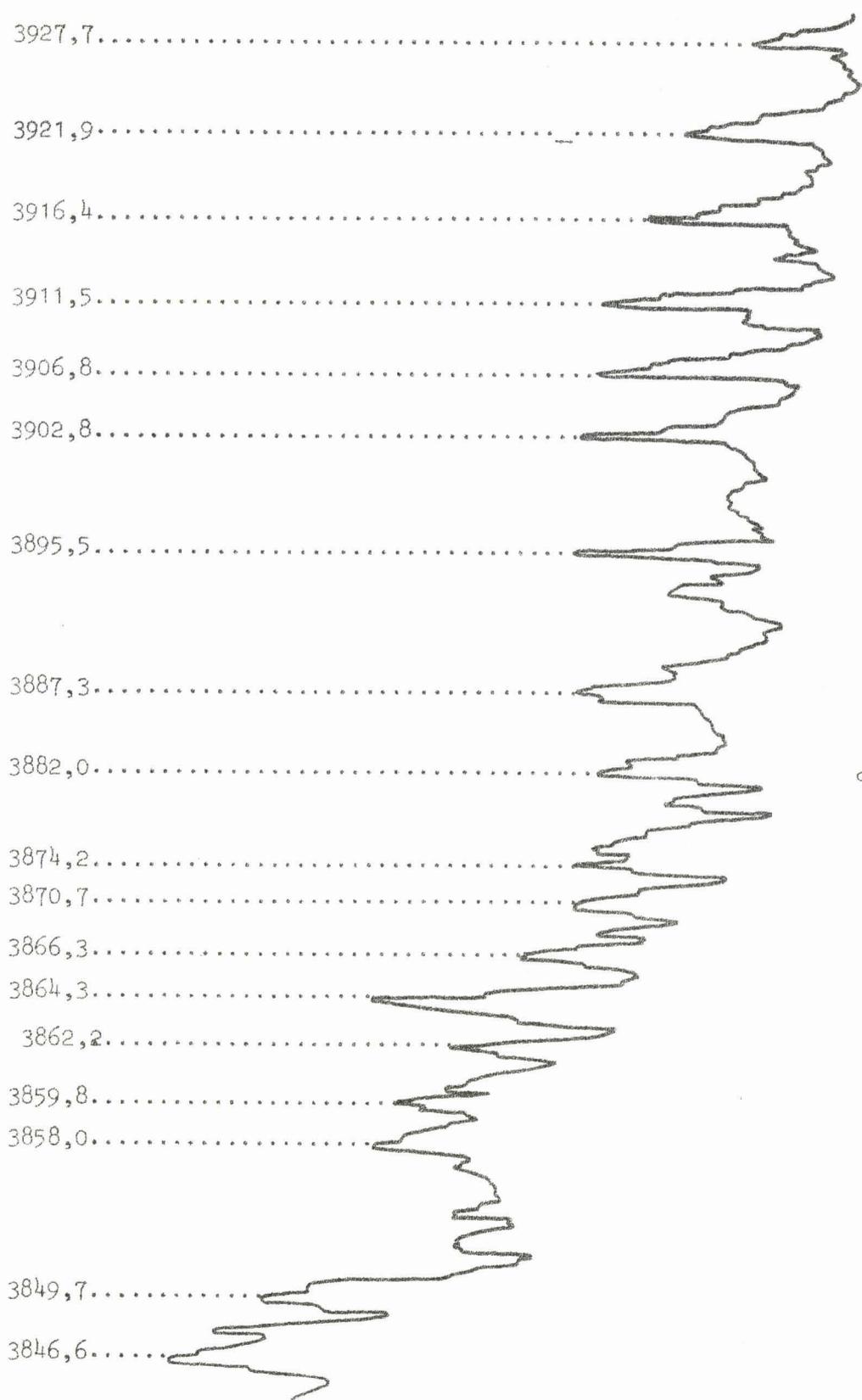
Les bandes les plus intenses de la région 3750 Å - 3810 Å ont cependant pu être classées par Trajmar et Ewing (2) dans deux systèmes dont les paramètres de vibration ont été déterminés. Dans ces deux systèmes, seules les séquences  $\Delta v = 0$  avaient pu être classées jusqu'à présent.

Grâce à des conditions expérimentales nouvelles, utilisant notamment la lampe de Schüler refroidie par azote liquide, Schamps (7) a pu retrouver toutes les têtes signalées par Pesic (4) ainsi qu'un certain nombre de têtes nouvelles.

## II PROPOSITION DE CLASSEMENT DE LA STRUCTURE DE VIBRATION (8)

### 1°) Séquence $\Delta v = -1$ du système $D^1 \Delta - A^1 \Pi$

Nous avons pu classer un groupe de six bandes dans la séquence  $\Delta v = -1$  du système  $D^1 \Delta - A^1 \Pi$ . Ces bandes sont situées entre 3902 Å et 3929 Å. On peut les observer sur la figure (I.1). Leur dégradé est dirigé vers le rouge, leur intensité est beaucoup plus faible que celle des bandes de la séquence  $\Delta v = 0$ . Nous verrons plus loin (chapitre III) que l'intensité des bandes de la séquence  $\Delta v = -1$  est beaucoup plus importante que ne le laisserait prévoir la théorie habituellement utilisée. La décroissance de l'intensité à l'intérieur d'une même bande est très rapide et laisse présager une analyse de rotation éventuelle assez délicate.



Region 3845 Å - 3930 Å .

Figure I.1.



Les nombres d'ondes dans le vide des têtes de bande du système  $D^1 \Delta - A^1 \Pi$  vérifient la formule :

$$\nu = 26288,2 + 632,5 (\nu' + 1/2) - 5,3 (\nu' + 1/2)^2 - 664,4 (\nu'' + 1/2) + 3,9 (\nu'' + 1/2)^2$$

Si  $\Delta \nu = 0$  on obtient la séquence principale (déjà étudiée)

Si  $\Delta \nu = -1$ , on obtient la nouvelle séquence.

Le tableau (I.1) représente le tableau de Deslandres du système  $D^1 \Delta - A^1 \Pi$  (séquences  $\Delta \nu = 0, -1$ ) La séquence  $\Delta \nu = +1$  n'est pas observable car elle se trouve dans la région des bandes très intenses à structure complexe entre 3700 Å et 3710 Å.

Enfin la bande  $3634,6 \text{ \AA}$  ( $\nu_{\text{vide}} = 27505 \text{ cm}^{-1}$ ) pourrait être la première bande de la séquence  $\Delta \nu = +2$  de ce système, les autres bandes de cette séquence n'apparaissant pas par suite de leur recouvrement par la séquence  $\Delta \nu = +1$  d'un nouveau système E.F (voir paragraphe suivant) ou, ce qui est plus probable, de leur faible intensité.

$v^m$	0	1	2	3	4	5
0	3805,3 26271,5 (26271,9)					
1	3902,8 25615,4 (25615,3)	3810,3 26237,1 (26237,2)				
2		3906,8 25589,2 (25588,4)	3815,7 27200,0 (26199,7)			
3			3915,5 25558,5 (25558,7)	3821,6 26159,5 (26159,4)		
4				3916,4 25526,5 (25526,2)		
5					3921,9 25490,7 (25490,6)	
6						3927,7 25453,1 (25452,8)

Tableau (I.1) Tableau de Deslandres du système  $D^1_{\Delta} - A^1_{\Pi}$

1ère ligne = longueur d'onde de la tête dans l'air en Å

2ème ligne = nombre d'ondes dans le vide correspondant en cm<sup>-1</sup>

3ème ligne = nombre d'ondes dans le vide calculé d'après la formule  
donnant en fonction de  $v^f$  et  $v^i$  en cm<sup>-1</sup>

2°) Séquences  $\Delta v = 0$  et  $\Delta v = + 1$  d'un système E-F

La présence dans le spectre de deux séquences de six bandes chacune présentant une structure analogue nous a permis d'émettre l'hypothèse de l'existence d'un nouveau système, que nous appellerons E - F, provenant d'une transition entre deux états électroniques dont nous n'avons pas encore déterminé les caractéristiques. Ces bandes sont en effet trop faibles et leur structure trop diffuse pour que nous puissions analyser utilement la structure des têtes. Elles sont visibles sur les figures (I.2) et (I.3).

Les têtes de bande comprises entre  $3692 \text{ \AA}$  et  $3698,7 \text{ \AA}$  d'une part, et entre  $3638,8 \text{ \AA}$  et  $3649,1 \text{ \AA}$  d'autre part, appartiennent respectivement aux séquences  $\Delta v = 0$  et  $\Delta v = + 1$  de ce nouveau système et vérifient la formule :

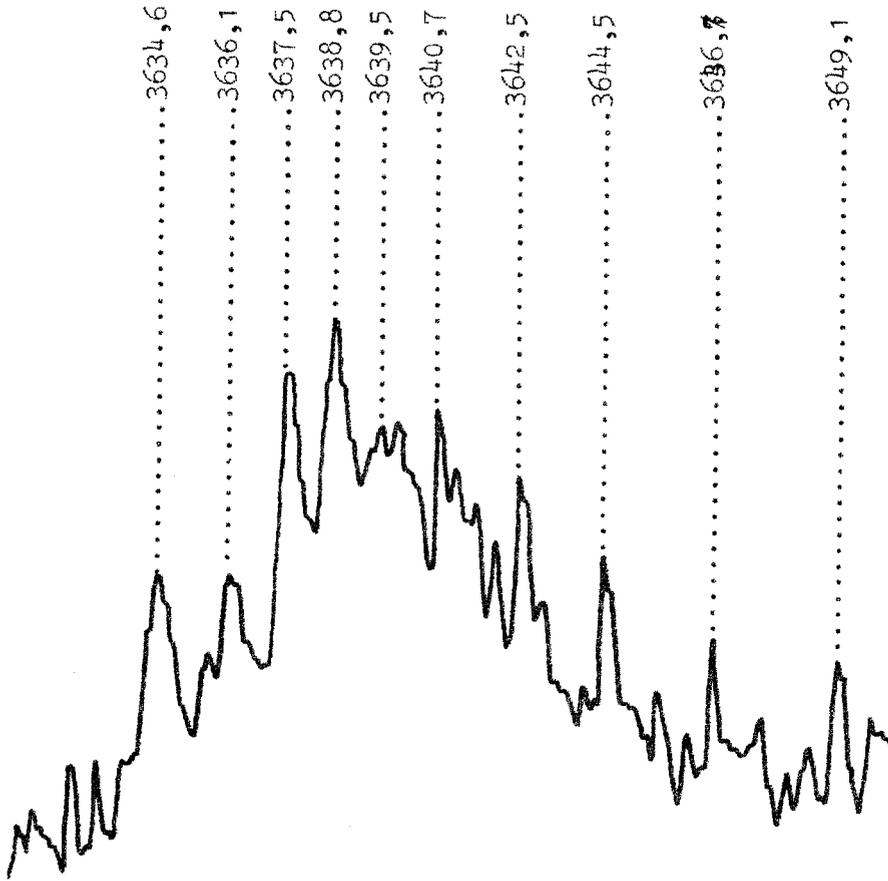
$$v = 27077,4 + 406,3 (v' + 1/2) - 3,25 (v' + 1/2)^2 - 412,5 (v'' + 1/2) + 2,80 (v'' + 1/2)^2$$

Le tableau (I,2) représente le tableau de Deslandres au système E - F. L'application de la formule empirique

$$D_e = \frac{\omega_e^2}{4 \omega_e x_e}$$

nous donne respectivement pour les états E et F les énergies de dissociation :

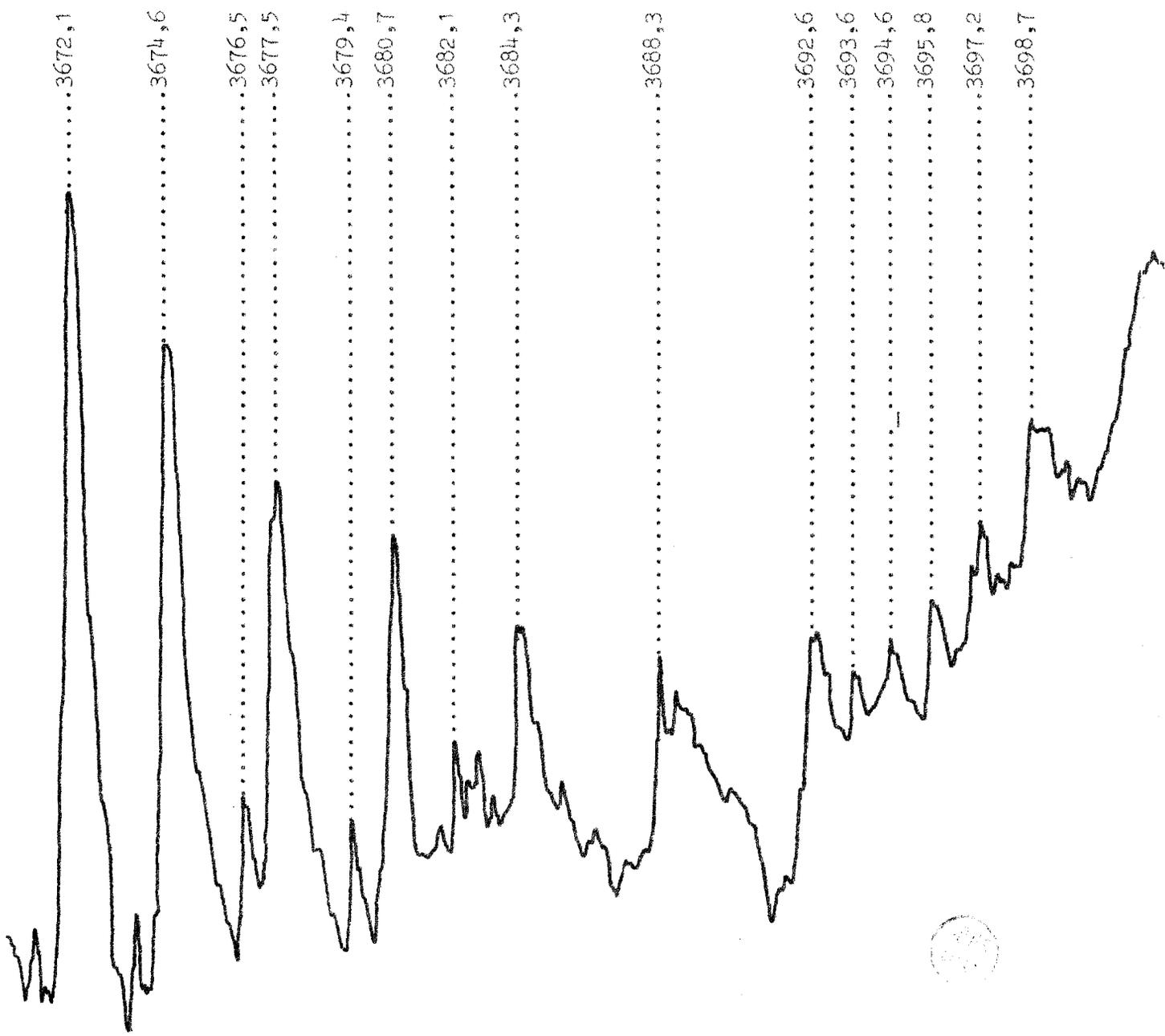
état E	$D_e \neq 12\,700 \text{ cm}^{-1}$
état F	$D_e \neq 15\,200 \text{ cm}^{-1}$



Region 3630 Å - 3650 Å

Figure I.2.





Region 3670 Å - 3700 Å .

Figure I.3.

v	0	1	2	3	4	5	6
0	3692,6 27073,0 (27074,2)	3698,0 27474,0 (27474,0)					
1		3693,6 27066,5 (27067,1)	3640,7 27459,7 (27460,4)				
2			3694,6 27059,2 (27059,1)	3642,5 27446,1 (27445,9)			
3				3695,0 27050,4 (27050,2)	3644,5 27431,1 (27430,5)		
4					3697,2 27040,2 (27040,4)	3646,7 27414,5 (27414,2)	
5						3698,7 27029,2 (27029,7)	3649,1 27396,5 (27397,0)

Tableau (I.2) Tableau de Deslandres du système E - F

(voir note explicative sous le tableau (I.1))



Une étude de la structure de rotation de ces systèmes permettrait de déterminer la nature des états E et F. Malheureusement, cette structure de rotation n'est pas décelable à l'aide de nos appareils dont la dispersion et la résolution sont trop modestes pour ce genre de travail. Il n'est d'ailleurs pas certain que des appareils habituellement bien adaptés à une telle étude donneraient des résultats satisfaisants, étant donnée la structure extrêmement complexe de cette région spectrale.

### 3°) Séquence $\Delta v = 0$ d'un système Y - Z

Nous avons pu classer un groupe de six bandes dans la séquence  $\Delta v = 0$  d'un système Y - Z. Ces six bandes se trouvent entre les deux séquences  $\Delta v = 0$  et  $\Delta v = + 1$  du système E - F, dans la région s'étendant de 3672 Å à 3680 Å. On peut les observer sur la figure (I,3) où elles apparaissent comme les bandes les plus intenses de cette portion d'enregistrement.

Elles sont reportées dans le tableau (I,3) qui représente le tableau de Deslandres du système Y - Z et elles vérifient la formule :

$$v = 27234,3 - 16,6 (v + 1/2) - 1,25 (v + 1/2)^2$$

où la variable  $v$  désigne indifféremment  $v'$  en  $v''$  qui sont égaux puisque  $\Delta v = 0$ , tandis que les coefficients numériques représentent avec les notations habituelles (9) :

$$(\omega_e'' - \omega_e') = 16,6 \text{ cm}^{-1}$$

$$(\omega_e' x_e' - \omega_e'' x_e'') = 1,25 \text{ cm}^{-1}$$

Les valeurs des constantes  $\omega_e$  et  $\omega_e x_e$  de chaque état ne sont pas calculables car nous ne disposons que des nombres d'ondes de la séquence  $\Delta v = 0$  du système Y - Z

Les séquences  $\Delta v = + 1, \dots$  n'ont pas été observées. La séquence  $\Delta v = - 1$  pourrait se trouver parmi les bandes enchevêtrées de la région 3840 Å - 3900 Å dont l'analyse s'avère très difficile.

$V^i$	0	1	2	3	4	5
0	3672,1 27225,0 (27225,7)					
1		3674,6 27206,4 (27206,6)				
2			3677,5 27185,0 (27185,0)			
3				3680,7 27161,4 (27160,9)		
4					3684,3 27134,8 (27134,2)	
5						3688,3 27105,4 (27105,2)

BUS  
LILLE

Tableau (I.3) Tableau de Doslandres du système Y - Z

(voir note explicative sous le tableau (I,1) )

Nous n'avons pas déterminé la nature des états électroniques Y et Z car la structure de rotation, qui pourrait nous donner des indications, n'a pu être étudiée à l'aide de nos appareils. Cette étude de rotation semble d'ailleurs demander un grand pouvoir de résolution car les seules raies visibles de chaque bande sont celles très serrées, qui forment la tête.

NOTA \* Les figures (I.1) à (I.3) sont extraites de (7) et (8)

CHAPITRE II

ETUDE DE LA STRUCTURE DE ROTATION

## I MATERIEL EXPERIMENTAL

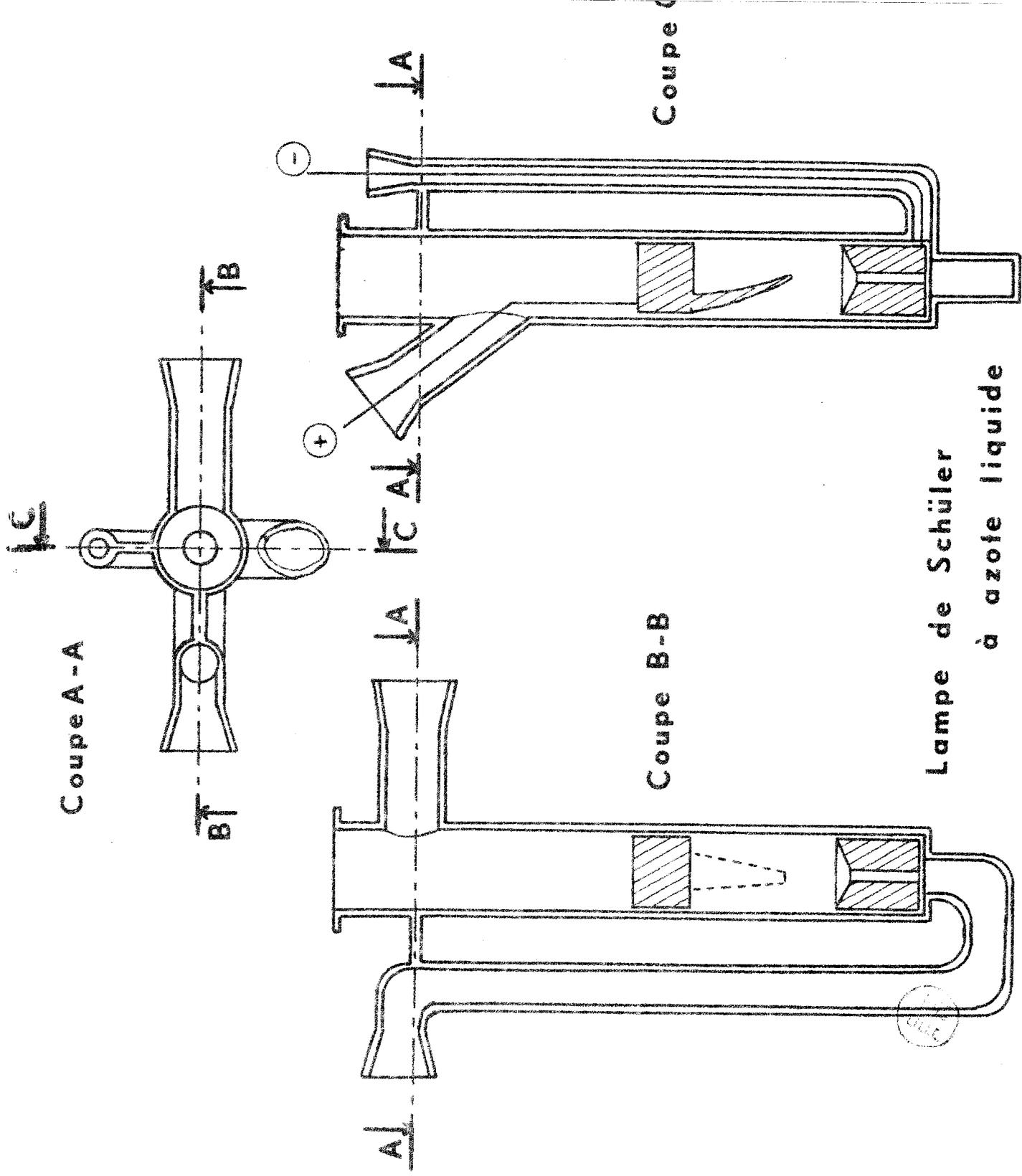
Pour obtenir le spectre de la molécule  $\text{HgO}$  dans la région ultra-violette, nous avons utilisé un ensemble de techniques et d'appareillages devenus classiques grâce à un certain nombre de publications s'y rapportant.

L'installation à vide a été décrite dans (10) (11) et (7), entre autres. Aucune modification importante y a été apportée, si ce n'est une réduction notable de son encombrement.

L'alimentation électrique est du type à impulsions. Elle a été abondamment décrite dans (11) et (12). Elle a également subi une diminution notable de ses dimensions, de façon à la rendre transportable éventuellement.

La lampe de Schüler utilisée est d'un modèle légèrement différent de ceux décrits jusqu'à maintenant. Elle est constituée d'un tube de pyrex étanche muni de quatre rodages servant respectivement à la circulation d'oxygène (ou de tout autre gaz) et aux connexions électriques des électrodes. Elle comporte à sa partie supérieure une face plane rodée recevant une lame à faces planes et parallèles en silice fondue. La cathode et l'anode sont en magnésium spectroscopiquement pur obtenu par le procédé de zone fondue (nous tenons à remercier ici Monsieur le Professeur MONTARIOL et son Laboratoire pour l'aide qu'ils nous ont apportée dans la constitution des échantillons) le refroidissement est assuré par immersion dans l'azote liquide (Fig II.1).

L'avantage principal de ce type de lampe est son étanchéité totale : il n'y a pas de problèmes de jonction verre-métal au moyen de joints d'Indium, ni de problèmes de coefficients de dilatation différents entre le magnésium, l'indium, le laiton et le pyrex (cette solution a été proposée au Laboratoire de Bellevue par M.M. JACQUINOT et GESTENFORN). D'autre part la cir-



culution du gaz se fait à travers toute la lampe et en particulier à travers le trou cathodique. Enfin le montage et le démontage — fréquents en raison de l'encrassement rapide de la cathode de magnésium par la magnésie produite au cours de la décharge — sont relativement aisés.

Notre source spectrale, malgré sa facilité d'emploi présente un certain nombre d'inconvénients majeurs qui tendent à lui faire préférer dans une certaine mesure le modèle décrit dans (7). Tout d'abord, l'anode est très délicate à régler convenablement en distance et en orientation par rapport à la cathode. Mais le principal défaut est dû au refroidissement insuffisant de la lampe et de la cathode en particulier. En effet, l'interposition d'un tube de pyrex entre le magnésium et l'azote liquide réduit considérablement les échanges thermiques et les niveaux fondamentaux que l'on espérait atteindre avec un refroidissement de ce type semblent ne pouvoir être obtenus.

## II MODE OPERATOIRE

Les meilleurs spectres ont été obtenus dans les conditions suivantes :

- pression de 3mm de U<sub>g</sub> d'oxygène dans la lampe
- intensité de décharge de 200 mA
- tension de 800 volts environ
- impulsions de fréquence 50 Hz

Entre chaque spectre, la cathode est dégazée, sous atmosphère d'Argon, par une énergique décharge à haute tension (2000 V à 3000V)

Nous avons utilisé le spectrographe à réseau plan, de quatre mètres de distance focale, du Max Planck Institut de Göttingen, grâce à l'amabilité du Professeur Stockburger que nous tenons à remercier ainsi que le Professeur Weller qui a accepté que nous venions faire nos expériences dans son Laboratoire. Le

spectre étudié a été obtenu en utilisant le spectrographe dans le 2<sup>e</sup> ordre, le réseau faisant angle de 26° 20' avec la normale, avec une fente de 20  $\mu$ , la pose durant une heure environ. Les plaques utilisées sont des Kodak 103 a C. Deux spectres d'étalonnages au fer encadrant les spectres de MgO pour corriger un éventuel "bougé" au cours de l'exposition. Dans les conditions d'utilisation, la dispersion du spectrographe est de l'ordre de 1 Å par millimètre et son pouvoir de résolution est d'environ 180 000.

La mesure des longueurs d'onde a été effectuée à l'aide d'un microcomparateur Fuet à deux microscopes. La précision des pointés peut en principe, atteindre la micron.

Etant donné la dispersion du spectrographe on pourrait espérer atteindre une précision de  $10^{-3}$  Å. En réalité, en raison du grain de la plaque d'une part, du peu de netteté des raies d'autre part, nous ne pouvons pas espérer dépasser une précision sur  $\lambda$  de l'ordre de  $10^{-2}$  Å, ce qui entraîne une imprécision de l'ordre de 0,1  $\text{cm}^{-1}$  sur les nombres d'onde.

Les calculs longs et fastidieux des longueurs d'onde ont été facilités par l'emploi de la machine à calculer électronique Olivetti Programma 101. ( Cette machine a été mise gracieusement à notre disposition par la maison Olivetti que nous tenons à remercier ).

### III RESULTATS

Nos mesures sont, en règle générale, d'une précision inférieure à celles effectuées par Brewer, Trajmar et Berg (13) tout d'abord, puis par Trajmar et Ewing (2) ensuite. Ceux ci disposaient en effet d'une dispersion de 0,28 Å par mm, ce qui leur a permis de résoudre le dédoublement  $\Lambda$  à partir de  $J = 45$  pour la bande  $v = 0$  du système  $D^1\Delta - A^1\Pi$ . D'autre part une analyse de déplacement isotopique à l'aide de l'oxygène 18 leur

a permis de préciser la symétrie de l'état  $C^1 \Sigma^-$ .

Cependant, bien que nous n'ayons pas pu mesurer toutes les raies signalées par (2) et (13), nos mesures sont en bon accord avec celles citées précédemment, comme le montrent les tableaux (II.1) à (II.4).

Les enregistrements microdensitométriques, réalisés sur un appareil Joyce avec un grandissement de 20, sont reproduits sur les figures (II.2) et (II.3). Ils concernent les bandes les plus intenses du spectre, les autres n'ayant pas un contraste suffisant pour donner des enregistrements acceptables.

L'intensité générale des bandes étant relativement faible, nous avons surtout obtenu les branches R, et, dans une moindre mesure, les branches Q. L'enchevêtrement général des branches est tel que les branches P par exemple se superposent successivement ou en même temps à plusieurs branches différentes, (la branche P<sub>00</sub> de  $C^1 \Sigma^- - A^1 \Pi$  se superpose d'abord à Q<sub>22</sub>, P<sub>22</sub> et P<sub>11</sub>, puis à P<sub>11</sub>, Q<sub>11</sub>, R<sub>22</sub>, enfin à R<sub>11</sub> et Q<sub>00</sub>)

Nous n'avons donc pu classer que les raies des branches R, celles des branches Q et P étant classées en nous basant sur le travail de Trajnar et Fving(2).

Nous avons pu évaluer la valeur de  $B^u_{v'} - B^l_{v'}$  en utilisant les raies des branches R. En effet, l'équation bien connue (9) qui fournit les nombres d'ondes des raies de rotation (en négligeant les termes d'ordre supérieur en  $D_v$ ) :

$$\text{avec} \quad \nu = \nu_0 + (B^u_{v'} + B^l_{v'}) m - (B^u_{v'} - B^l_{v'}) m^2$$

$m = -J$	pour une branche P, d'où P(J)
$m = J + 1$	pour une branche R, d'où R(J)
$m = +J$	pour une branche Q, d'où Q(J)

peut aussi s'écrire (35)

$$\nu = \nu_t - (B^u_{v'} - B^l_{v'}) (m - m_t)^2$$

Bande 0-0. Système  $D^1\Delta - A^1\Pi$ .

J	R(J)		P(J)		Q(J)	
	$\nu_0$	$\nu_0(2)$	$\nu_0$	$\nu_0(2)$	$\nu_0$	$\nu_0(2)$
1	26 274.0	26 273.96				
2	75.1	75.00				
3		76.03		26 268.94		
4		76.96	26 267.9	67.95		
5		77.94	66.8	66.83		
6		78.86		65.89		
7	79.7	79.80	65.0	64.88		
8	80.7	80.70	63.7	63.77		
9	81.6	81.68		62.67		
10	82.5	82.56		61.57		
11	83.4	83.46		60.59		
12	84.3	84.34	59.5	59.42		
13	85.2	85.26		58.37		
14	86.1	86.14	57.3	57.27		
15	86.9	86.99		56.12		
16	87.8	87.87	55.1	55.06		
17	88.6	88.72		53.86		
18	89.4	89.55	52.6	52.70		
19	90.4	90.39	51.6	51.54		
20	91.3	91.21		50.37		
21	92.1	92.04		49.21		
22	92.8	92.83		48.05	26 270.2	26 269.98
23	93.5	93.63		46.87		69.79
24	94.4	94.42		45.68		69.58
25	95.1	95.19	44.6	44.49		
26	95.9	95.96		43.26		69.18
27	96.6	96.72		42.08		68.94
28	97.4	97.48		40.80		68.72
29	98.2	98.22		39.62	68.5	68.45
30	99.0	98.95	38.3	38.38		68.23
31	99.6	99.66		37.16		67.95
32	300.3	300.39		35.90	67.8	67.71
33	01.1	01.06		34.65	67.3	67.41
34	01.7	01.76		33.37		67.14
35	02.4	02.43			66.8	66.83
36	03.1	03.10		30.81		66.51
37	03.7	03.76		29.52	66.2	66.21
38	04.4	04.40		28.16		65.89
39	05.0	05.01		26.86	65.6	65.54
40	05.7	05.67		25.60		65.27
41	06.3	06.31		24.25	65.0	64.88
42	06.9	06.99				
43	07.4	07.5		21.46		64.06
44	08.1	08.1		20.12	63.7	63.77



Tableau II.1.

J	R(J)		P(J)		Q(J)	
	$v_0$	$v_0(2)$	$v_0$	$v_0(2)$	$v_0$	$v_0(2)$
45	26308.7	(26308.6		26218.71		26263.35
		08.8		18.93		63.37
46	09.2	(09.2		17.34		
		09.4		17.51	26263.1	62.99
47	09.7	(09.7		15.97	62.4	62.45
		09.9				62.67
48	10.2	(10.2				62.06
		10.4		14.73		62.14
49		(10.8		13.29		61.57
		11.0			61.7	61.70
50		(11.2			61.1	61.14
		11.5		12.00		61.32
51		(11.8				60.59
		12.0		10.52		60.83
52	12.4	(12.3				60.13
				09.10	60.3	
53		(				
		13.0		07.71	59.8	59.89
54		(13.1				59.18
		13.5				59.42
55		(				58.64
		13.9			58.9	58.97
56		(			58.2	
		14.4				58.37
57		(14.4				57.65
		14.8				57.97
58		(14.8				57.09
		15.2			57.3	57.27
59		(15.2				56.49
		15.6			56.7	
60		(15.6				
		16.0				
61		(16.0			55.4	55.33
					55.8	55.70
(82)	(26319.7	(26319.8				
	26320.6	26320.6				

Tableau II.1.(suite)

Note concernant les tableaux (II.1) et (II.2):

A partir de  $J = 45$ , la première ligne du dédoublement A représente la composante "c", la seconde représente la composante "d".



: J :	R(J)		P(J)		Q(J)	
	$\nu_0$	$\nu_0(2)$	$\nu_0$	$\nu_0(2)$	$\nu_0$	$\nu_0(2)$
: 1 :						
: 2 :						
: 3 :						
: 4 :		26242.36		26233.37		
: 5 :	26243.2	43.26				
: 6 :		44.16		31.23		
: 7 :		45.07				
: 8 :		46.01	26229.0	29.12		
: 9 :	46.8	46.87		28.16		
: 10 :	47.8	47.85				
: 11 :	48.6	48.69		25.97		
: 12 :	49.3	49.52		24.82		
: 13 :	50.3	50.37		23.68		
: 14 :	51.4	51.32	22.6	22.51		
: 15 :	52.0	52.07	21.4	21.46		
: 16 :	52.9	52.90	20.2	20.28		
: 17 :			19.1	19.14		
: 18 :	54.5	54.33		18.02		
: 19 :	55.4	55.33		16.80		26235.57
: 20 :		56.12	15.7	15.70		35.42
: 21 :	57.0	56.92	14.3	14.47		35.18
: 22 :		57.65		13.29	26234.9	34.98
: 23 :	58.4	58.37		12.00		34.75
: 24 :		59.18		10.85		
: 25 :	59.8	59.89	09.4	09.53		34.23
: 26 :		60.59		08.40		34.00
: 27 :	61.4	61.32		07.11	33.7	33.71
: 28 :		62.03	05.8	05.93		33.37
: 29 :	62.6	62.67		04.58	33.1	33.12
: 30 :		63.35		03.31		
: 31 :		64.06		02.10		
: 32 :		64.57				
: 33 :		65.27				
: 34 :		65.89		198.07		
: 35 :		66.51		96.71		
: 36 :		67.14		95.51		30.81
: 37 :	67.8	67.71		94.06	30.5	30.40
: 38 :		68.23		92.73		30.02
: 39 :				91.31		29.52
: 40 :					29.0	29.12
: 41 :				88.57		28.68
: 42 :				87.15		
: 72 :	26278.4	26278.56				
: :	(26279.6	(26279.70				

BUS  
LILLE

Bande 0-0 .Système  $C^1\Sigma^m - A^1\Pi$  .

J	R(J)		P(J)		Q(J)	
	v	$v_0(13)$	v	$v_0(13)$	v	$v_0(13)$
4	26 505.8	26 505.69				
5	06.8	06.76				
6	07.7	07.73				
7		08.64				
8	09.7	09.56		26 492.66		
9	10.5	10.47	26 491.6	91.59		
10		11.37	90.2	90.43		
11		12.27	89.3	89.46		
12		13.14		88.42		
13	14.1	14.00	87.2	87.37		
14	14.8	14.90	86.1	86.09		
15	15.6	15.76	84.9	84.92		
16	16.5	16.59		83.85		
17	17.4	17.43		82.59		
18	18.2	18.26	81.4	81.47		
19	19.1	19.08		80.30		
20	19.7	19.88		79.11		
21	20.7	20.68	77.9	77.92		
22	21.4	21.46	76.3	76.56		
23	22.1	22.23	75.6	75.50	26 498.4	26 498.32
24	22.9	22.99		74.35		98.15
25	23.7	23.76		73.06		97.86
26	24.5	24.49		71.88	97.5	97.66
27	25.2	25.22	70.5	70.62		97.35
28	25.9	25.94		69.34	97.1	97.13
29	26.5	26.66		68.15		96.82
30	27.2	27.35	66.9	66.86	96.6	96.55
31	27.9	28.04		65.55		96.24
32	28.7	28.72		64.30		95.92
33	29.3	29.37		62.96		95.64
34	29.9	30.04	61.7	61.72		95.26
35	30.5	30.66		60.36	95.0	94.94
36	31.3	31.29		59.12		94.59
37	31.8	31.92		57.69	94.3	94.23
38	32.4	32.51	56.5	56.34		93.87
39	32.9	33.11	54.9	54.98	93.3	93.46
40	33.6	33.68	53.5	53.65	92.9	93.05
41	34.2	34.28	52.2	52.21		92.66
42	34.7	34.82		50.89		92.24
43	35.3	35.37	49.6	49.52		91.78
44	35.8	35.89	48.3	48.16	91.2	91.36
45	36.3	36.43		46.72	90.8	90.93
46	36.9	36.92		45.28	90.3	90.43
47	37.3	37.42		43.78	89.8	89.95
48	37.7	37.88		42.29	89.3	89.46

Tableau II.3.

J	R(J)		P(J)		Q(J)	
	$v_0$	$v_0(13)$	$v_0$	$v_0(13)$	$v_0$	$v_0(13)$
49		26 538.36	26 440.9	26 440.88		26 488.98
50	26 538.7	38.81		39.45		88.42
51		39.23		37.92	87.8	87.92
52	39.5	39.65		36.47	87.2	87.37
53	39.9	40.05		34.92		86.84
54	40.3	40.47	33.2	33.43		86.23
55	40.8	40.86		31.94	85.5	85.67
56	41.3	41.22		30.39		85.06
57		41.56		28.82	84.3	84.48
58		41.88	27.3	27.23		83.85
59		42.21		25.70		83.21
60		42.53	24.1	24.06	82.7	82.57
61		42.84	22.4	22.46		81.90
62	43.0	43.11	20.7	20.88		81.23
63		43.37	19.3	19.33	80.7	80.54
64	43.7	43.54	17.6	17.64		79.85
65				16.04	79.2	79.11
66				14.35		78.36
67						77.63
68						76.80
69						76.07
70						75.29
71						74.42
72						73.63
73					72.7	72.77
74						71.88
75						71.02
76					70.1	70.12
77						69.21
78						68.23
79						67.29

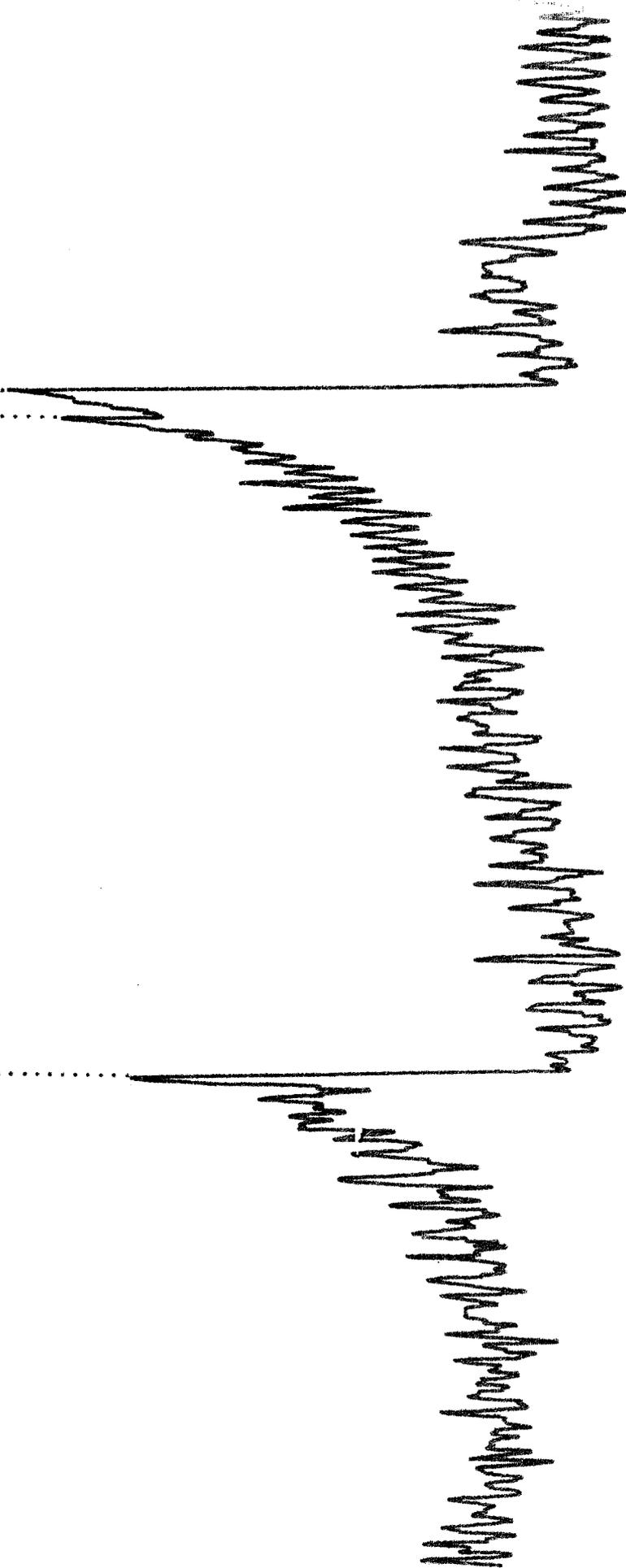
Tableau II.3.(suite).

Tableau II.4. Bande 1-1. Système  $C^1\Sigma^- - A^1\Pi$ .

J	R(J)		P(J)		Q(J)	
	$\nu_0$	$\nu_0(13)$	$\nu_0$	$\nu_0(13)$	$\nu_0$	$\nu_0(13)$
9		26 474.79				
10		76.56				
11	26 477.3	77.40				
12		78.36				
13		79.11				
14	80.0	79.90				
15	80.7	80.75				
16	81.4	81.47				
17		82.37		26 448.15		
18	83.3	83.21		46.71		
19		83.85	26 445.6	45.50		
20		84.63		44.37		26 463.96
21	85.4	85.37		43.02	26 463.8	63.72
22	86.1	86.16		41.85		63.44
23	86.7	86.84		40.63		63.23
24		87.52		39.45		62.96
25	88.3	88.32		38.13	62.7	62.67
26	88.8	88.98		36.82		62.37
27	89.7	89.63		35.63	62.1	62.12
28	90.2	90.34	34.4	34.32	61.7	61.73
29		90.93	33.1	33.01		61.43
30	91.6	91.59		31.70	61.1	61.09
31		92.24		30.39	60.6	60.72
32	92.9	92.81		29.01		60.37
33	93.3	93.46	27.8	27.72	59.9	60.00
34	94.0	94.00		26.42	59.5	58.57
35	94.4	94.58		25.00		59.12
36		95.16	23.6	23.62		58.80
37		95.64		22.21	58.5	58.35
38		96.24		20.88	57.9	57.90
39	96.6	96.72		19.57		57.49
40	97.1	97.20		18.00		56.96
41	97.5	97.66		16.52	56.5	56.48
42	98.1	98.15	15.1	15.07	55.9	55.98
43		98.60		13.65	55.4	55.43
44	99.0	99.01		12.18	54.9	54.98
45	99.6	99.56		10.66	54.4	54.43
46	500.0	99.91		09.20	53.9	53.86
47		500.33		07.66		53.28
48	00.6	00.77		06.12	52.8	52.72
49		01.08		04.58	52.2	52.15
50	01.5	01.41		03.07		51.44
51		01.74	01.5	01.50		50.87
52		02.05	399.9	399.91		50.22
53		02.35		98.35	49.6	49.52
54		02.62		96.72	49.0	48.91
55		02.96		95.15		48.16
56		03.21		93.52		47.49
57		03.47	92.0	91.98		46.72
58				90.26		46.09
59				88.79		45.28
60				87.04		44.52

Q(0-0)  
3805,29...  
3805,51.....

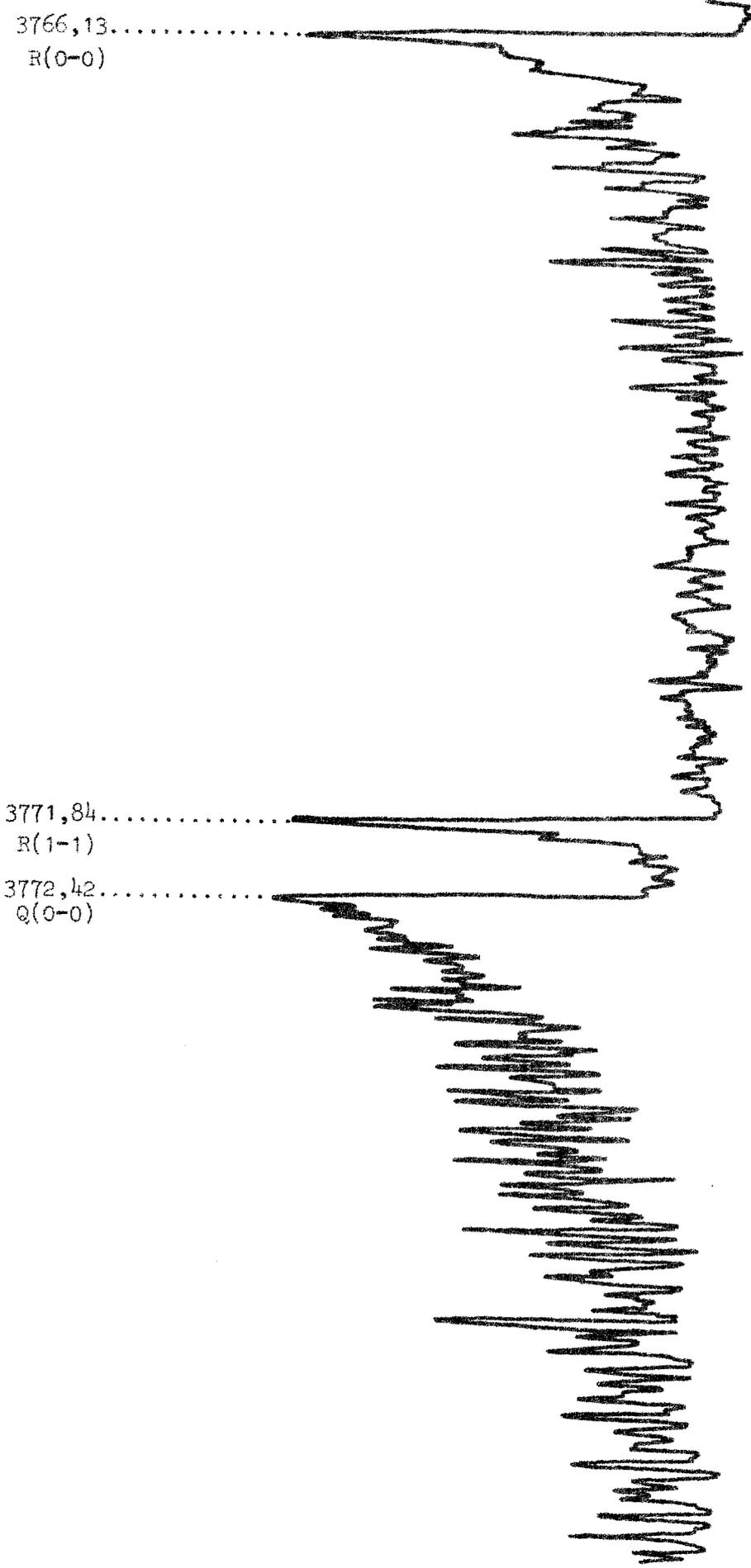
Q(1-1)  
3810;32.....



Système D<sup>1</sup> Δ - A<sup>1</sup> II . ( X 20 ) .

Figure II.2.





Système C I - A I . (x 20).

Figure II.3.



avec

$$v_t = v_c + (B_{v'}^i + B_{v''}^o) m_t + (B_{v'}^i - B_{v''}^o) m_t^2$$

et

$$m_t = \frac{B_{v'}^i + B_{v''}^o}{2(B_{v'}^i - B_{v''}^o)}$$

d'où

$$\sqrt{|v - v_t|} = \sqrt{|B_{v'}^i - B_{v''}^o|} (m - m_t)$$

Nous avons donc pu calculer  $\sqrt{|B_{v'}^i - B_{v''}^o|}$  au moyen de la pente de la droite obtenue en portant

$\sqrt{|v - v_t|}$  en fonction du numéro de la raie (compté tout d'abord à partir d'une raie arbitraire, mais l'intersection de la droite avec l'axe des  $m$  nous donne la valeur de l'origine arbitraire par rapport à l'origine  $m_t$ )

L'état inférieur des deux systèmes envisagés étant l'état  $A^1 \Pi$  dont les constantes de rotation ont déjà été définies (25), puis précisées (13), nous connaissons les  $B_{v'}^i$  et nous pouvons en déduire les  $B_{v''}^o$  correspondants.

Nous avons ainsi obtenu (avec  $F_v = F_e - \alpha_e (v + 1/2)$ ):

Tableau II.5

	$C^1 \Sigma$	$D^1 \Delta$
$B_{v'}^o$	0,4976 (0,4994)	0,4988 (0,4990)
$B_{v''}^i$	0,4930 (0,4936)	0,4945 (0,4942)
$B_{v''}^e$	0,4999 (0,5008)	0,5010 (0,5014)
$\alpha_e$	0,0046 (0,0048)	0,0043 (0,0048)

(les valeurs entre parenthèses sont celles données par (2))

Nous pouvons essayer d'évaluer l'incertitude dont sont entachées nos valeurs de  $B'_v$ . L'incertitude absolue sur la mesure des nombres d'ondes est de  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ . On peut admettre que l'on commet une erreur de  $0,2 \text{ cm}^{-1}$  sur la mesure de  $v_t$ . Pour le système  $D^1 \Delta$  nous avons adopté comme valeur de  $B'_v$ , la moyenne des valeurs  $B'_{v_c}$  et  $B'_{v_d}$  obtenues en utilisant respectivement les têtes c et d. Pour essayer d'éliminer l'influence du facteur  $D_v$ , qui devient importante lorsque  $J$  est grand, c'est à dire, dans le cas des branches R qui nous intéressent, lorsque nous utilisons des raies proches de la tête, nous avons mesuré la pente des droites tracées pour des  $J$  assez faibles, c'est à dire pour des raies situées assez loin de la tête. ( $J < 45$ )

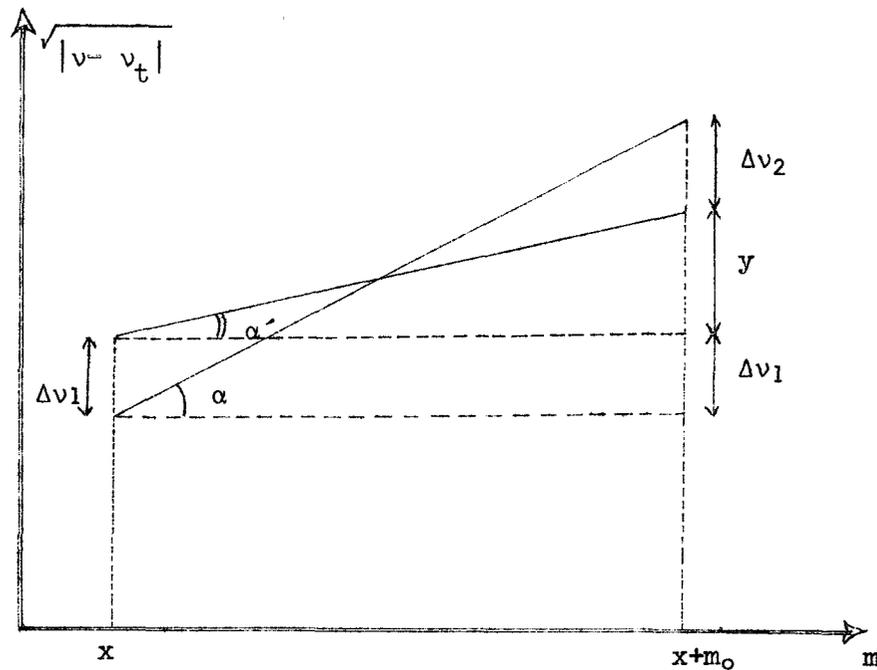


Figure II.4.

l'erreur commise sur  $\sqrt{|v - v_t|}$  sera  $\frac{d(v - v_t)}{2\sqrt{|v - v_t|}}$  soit  $\frac{\Delta v_t + \Delta v}{2\sqrt{|v - v_t|}}$

Soient  $\Delta v_1$  et  $\Delta v_2$  les erreurs commises sur  $\sqrt{|v-v_t|}$  pour  $m = x$  et  $m = x + m_0$ , l'incertitude sur  $\sqrt{|B' - B''|}$  sera mesurée par par la différence

$$\text{comme } \text{tg } \alpha = \frac{y + \Delta v_1 + \Delta v_2}{m_0} \quad \text{et } \text{tg } \alpha' = \frac{y}{m_0}$$

$$\text{tg } \alpha - \text{tg } \alpha' = \frac{1}{m_0} (\Delta v_1 + \Delta v_2)$$

$$\text{d'où } \Delta(\sqrt{|B' - B''|}) = \frac{\Delta B' - B''}{2\sqrt{|B' - B''|}} = \text{tg } \alpha - \text{tg } \alpha'$$

$$\Delta(B' - B'') = 2\sqrt{|B' - B''|} (\Delta v_1 + \Delta v_2) \frac{1}{m_0}$$

$$\text{avec } \Delta v_1 = \frac{\Delta v_t + \Delta v_x}{2\sqrt{|v - v_t|}} \quad \Delta v_2 = \frac{\Delta v_t + \Delta v_{x+m_0}}{2\sqrt{|v_{x+m_0} - v_t|}}$$

Par exemple, pour la branche  $R_{00}$  du système  $C^1 \Sigma - A^1 \Pi$ , nous avons  $v_t = 26544,9 \text{ cm}^{-1}$

$$J_x = 32$$

$$v_x = 26528,7$$

$$J_{x+m_0} = 4$$

$$v_{x+m_0} = 26505,8$$

$$|m_0| = 28$$

nous obtenons

$$\Delta(B' - B'') \approx 3 \cdot 10^{-4}$$

qui est de l'ordre de grandeur de l'écart constaté entre notre valeur et celle de (2), en supposant la valeur de  $B''$  donnée par (13) exacte.

Nous avons pu ainsi vérifier que les valeurs trouvées, tant pour les mesures des nombres d'ondes des raies que pour les constantes de rotation, étaient d'un ordre de grandeur tout à fait comparable

à celles obtenues par (2). Nous pensons pouvoir obtenir sous peu, à l'aide d'un appareil beaucoup plus dispersif, de nouveaux spectres qui permettront une ré-investigation de ces systèmes dans de meilleures conditions.

CHAPITRE III

ETUDE THEORIQUE

## I BUTS PROPOSES

Le spectre de la molécule MgO, dans la région du proche ultra-violet, bien qu'ayant fait l'objet de multiples études de plus en plus couronnées de succès (cf références des chapitres I et II) continue à présenter un certain nombre de problèmes.

Parmi ceux-ci, le moins important n'est pas celui que pose la région 3720 Å, dont la structure vibratoire et rotatoire complexe n'a pas encore été élucidée. Dans cette région, en effet, le spectre présente un double dégradé, avec des maxima d'intensité répartis de façon inégale. Nous avons tenté précédemment de donner une explication à cette configuration (11) mais il ne semble pas que, comme nous l'avions tout d'abord supposé, cette région fasse partie d'une séquence connue de l'un des deux systèmes déjà étudiés. Nous pensons plutôt qu'il s'agit ici d'une configuration due à une perturbation entre deux états électroniques, ce qui nous a amené à tracer les courbes de potentiels des divers états entrant dans la composition des systèmes  $G^1\Sigma - A^1\Pi$  et  $D^1\Delta - A^1\Pi$ , ainsi que celle de l'état inférieur  $^1\Sigma$  du système vert.

D'autre part, le spectre de vibration des deux systèmes étudiés par TRAJMAR et EWING, est caractérisé par la présence presque exclusive de séquences  $\Delta v = 0$ , et, lorsque la séquence  $\Delta v = -1$  du système  $D^1\Delta - A^1\Pi$  apparaît (voir chap 1) elle présente des intensités très inférieures à celles de la séquence  $\Delta v = 0$  de ce même système.

L'étude des intensités nous a conduit à étudier les fonctions d'ondes des différents états vibratoires, ainsi que les intégrales de recouvrement (et par conséquent les facteurs de Franck et Condon). Une tentative de calcul des "r-centroids" a été faite par la même occasion.

## II ETUDE DES COURBES DE POTENTIEL

### 1°) Aperçu des diverses méthodes possibles

#### a/ Méthode R.F.R

Un des procédés les plus utilisés pour construire la courbe de potentiel à partir des données spectroscopiques est celui préconisé par Rydberg (14), KLEIN (15), REES (16). Par cette méthode, on calcule les quantités  $r_{\min}$  et  $r_{\max}$  à partir des formules suivantes

$$r_{\min} = \left[ \frac{f}{g} + f^2 \right]^{1/2} - f$$

$$r_{\max} = \left[ \frac{f}{g} + f^2 \right]^{1/2} + f$$

f et g sont des fonctions de l'énergie totale  $E(I, \chi)$  observée et de l'énergie potentielle U :

$$f = \frac{h}{2\pi(2\mu)^{1/2}} \int_0^I \left[ U - E(I, \chi) \right]^{-1/2} dI$$

$$g = \frac{h}{2\pi(2\mu)^{1/2}} \int_0^I \frac{\partial E(I, \chi)}{\partial \chi} \left[ U - E(I, \chi) \right]^{1/2} dI$$

avec  $I = h \left( v + \frac{1}{2} \right)$  et  $\chi = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu} J(J+1)$

où  $\mu$  est la masse réduite de la molécule et  $I^v$  représente la valeur de I pour laquelle  $E(I, \chi) = U$

Le calcul numérique de ces intégrales peut être passablement compliqué par la singularité aux bornes supérieures. Pour éviter ces difficultés, KLEIN (15) pose

$$f = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{\chi} = \text{cste} \quad g = \left( \frac{\partial S}{\partial \chi} \right)_{U} = \text{cste}$$

$$\text{avec } S(U, \chi) = \frac{1}{\pi (2\mu)^{1/2}} \int_0^I [U - E(I, \chi)]^{1/2} dI$$

et, au lieu de la fonction  $S(U, \chi)$ , il considère la fonction

$$\Phi(U, J) = \int_{-1/2}^{v^1} [U - E(v, J)]^{1/2} dv$$

où  $U$  et  $J$  sont des paramètres donnés,  $v$  une variable d'intégration et  $v^1$  la valeur de  $v$  pour laquelle  $E(v, J) = U$

$$\text{avec } E(v, J) = G(v) + \left[ \frac{B_v}{v} J(J+1) + D_v J^2 (J+1)^2 + H_v J^3 (J+1)^3 \right]$$

$$\text{où } G(v) = G(0) + \sum_{l=1}^v \Delta G_{l-1}$$

$$\text{avec } G(0) = \frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} \omega_e x_e + \frac{1}{6} \omega_e y_e + \dots$$

$\Delta G$  étant la différence d'énergie observée entre deux états de vibration voisins et obtenue à partir du tableau de Deslandres.

Pour déterminer  $r_{\min}$  et  $r_{\max}$  par ce procédé, il suffit de connaître  $G_v$ ,  $B_v$ ,  $D_v$ ,  $H_v$  et  $v^1$ . Mais le calcul numérique est, comme nous l'avons signalé plus haut, passablement complexe et ardu.

### 1/ Méthodes analytiques

Au lieu de calculer point par point le potentiel peut-on obtenir les courbes dites " vraies " de R.F.R., on peut rechercher une formule semi-empirique qui permette de trouver une solution analytique de l'équation de Schrödinger.

- la fonction la plus utilisée reste celle de Morse (17) :

$$V(r) = D_e \left[ 1 - e^{-\beta(r - r_e)} \right]^2$$

avec  $r_e$  = distance internucléaire d'équilibre,  $D_e$  = énergie de dissociation donnée par  $D_e = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e}$

et  $\beta$  donné par  $\beta = 0,243534 \left( \mu_a \omega_e x_e \right)^{1/2}$

où  $\mu_a$  est la masse réduite en unités Aston

- l'énergie potentielle d'une molécule diatomique pouvant être mise sous la forme

$$V = a_0 \xi^2 \left( 1 + a_1 \xi + a_2 \xi^2 + a_3 \xi^3 + \dots \right) hc$$

avec  $\xi = \frac{(r - r_e)}{r_e}$ ,  $h$  = cste de Planck et  $c$  = vitesse de la lumière

Dunham (18) a calculé les coefficients  $a_n$  en utilisant la méthode W.B.K. (19) comme approximation. Il obtient :

$$a_0 = \frac{\omega_e^2}{4Be}$$

$$a_1 = -1 - \frac{\alpha_e \omega_e}{6 Be^2} \quad a_2 = \frac{5}{4} a_1^2 - \frac{2}{3} \frac{\omega_e x_e}{Be}$$

$$a_3 = \frac{\gamma_e \omega_e^2}{30 Be^2} - 2a_1 + \frac{3}{5} a_2 + \frac{13}{5} a_1 a_2 - \frac{3}{2} (a_1^2 + a_1^3) - 1$$

$$a_4 = \frac{(\omega_e \gamma_e) \omega_e}{5 Be^2} + \frac{7}{2} a_1 a_2 + \frac{17}{20} a_2^2 - \frac{45}{8} a_1^2 a_2 + \frac{141}{64} a_1^4$$

Une remarque intéressante à propos de ces équations porte sur le fait que le couplage vibration - rotation se manifeste dès le terme  $a_1$  tandis que la première correction due à l'anharmonicité des niveaux d'énergie de vibration n'apparaît qu'au terme  $a_2$ .

Le désavantage principal de cette méthode repose sur la complication du calcul des coefficients  $a_n$ .

- la fonction à trois paramètres de Manning et Rosen (20) est remarquable par sa simplicité:

$$V = - \frac{A \exp(-cr) + B \exp(-2cr)}{[1 - \exp(-cr)]^2}$$

mais elle n'a guère été adoptée, la plupart des physiciens préfèrent en effet des fonctions plus souples, c'est à dire comportant plus de paramètres.

- La fonction de Pöschl-Teller (21) possède les mêmes niveaux de vibration que la fonction de Morse mais un quatrième paramètre permet un meilleur ajustement des niveaux de rotation. Elle est de la forme :

$$V = D \left[ \frac{\operatorname{sh}^4 a}{\operatorname{sh}^2 (1 + \beta' \xi)} - \frac{\operatorname{ch}^4 a}{\operatorname{ch}^2 (a + \beta' \xi)} \right]$$

$$\text{avec } \beta' = \frac{\omega e}{4\sqrt{B_0} D}$$

- la courbe de potentiel de Hylleraas (22) donne un excellent accord avec les niveaux d'énergie expérimentaux mais elle a deux désavantages: elle possède six paramètres ( ce qui fait un de plus que les habituelles données expérimentales) et il est difficile d'en déterminer les constantes.

Elle est de la forme

$$V = D \left[ 1 - \frac{(1+a)(1+b)(e^{2\beta''\xi} + c)}{(e^{2\beta''\xi} + a)(e^{2\beta''\xi} + b)(1+c)} \right]^2$$

- La courbe de potentiel de Coolidge, James et Vernon (23) est plus pratique.

Elle est de la forme :

$$\frac{V}{D} = \sum_{n=2,3..} c_n (1 - e^{-2\beta''\xi})^n$$

Ce type de potentiel est très simple à utiliser mais il a un désavantage : la valeur de  $\beta''$  est difficile à déterminer.

2°) Méthode de Hulburt - Hirschfelder (24)a/ Résumé de la méthode

La méthode de Hulburt-Hirschfelder consiste à utiliser le potentiel de Morse amélioré par l'emploi d'un facteur correctif qui utilise les deux paramètres expérimentaux négligés par la méthode de Morse employée seule

En posant  $U_1 = D_e \left[ 1 - e^{-\beta(r - r_e)} \right]^2$  (potentiel de Morse)

Le potentiel de Hulburt -Hirschfelder est donné par :

$$U_2 = U_1 + D_e \left[ c\beta^3 (r-r_e)^3 e^{-2\beta(r-r_e)} (1+b\beta(r-r_e)) \right]$$

Les constantes b et c étant déterminées à partir des coefficients de Dunham par les relations

$$c = 1 + a_1 \left( \frac{D}{a_0} \right)^{1/2}$$

$$b = 2 + \frac{1}{c} \left( \frac{7}{12} - \frac{D a_2}{a_0} \right)$$

ce qui donne avec les notations habituelles :

$$c = 1 - \frac{1}{\beta r_e} \left( 1 + \frac{\alpha e \omega_e}{6 B e^2} \right)$$

$$b = 2 - \frac{1}{c} \left[ \frac{7}{12} - \frac{1}{\beta^2 r_e^2} \left( \frac{5}{4} + \frac{5\alpha e \omega_e}{12 B e^2} + \frac{5\alpha e^2 \omega_e^2}{144 B e^4} - \frac{2 \omega_e x_e}{3 B e} \right) \right]$$

b/ Application à MgO

C'est cette dernière méthode que nous avons choisie pour tracer nos courbes de potentiel de la molécule MgO, notre choix

étant motivé par l'amélioration notable susceptible d'être apportée au potentiel classique de Morse, ainsi que par la relative simplicité du calcul des facteurs  $b$  et  $c$ .

Pour calculer ces derniers, ainsi que  $\beta$  et  $D_e$ , nous avons utilisé les données expérimentales de Lagerqvist et Uller (25) en ce qui concerne les états  $X^1\Sigma$  et  $A^1\Pi$ , et celles de Trajnar et Ewing (2) pour ce qui concerne les états  $C^1\Sigma$  et  $D^1\Delta$ . Ces données sont rassemblées dans le tableau III - 1.

	$X^1\Sigma$	$A^1\Pi$	$C^1\Sigma$	$D^1\Delta$
$\omega_e$	785,06 $\text{cm}^{-1}$	664,44 $\text{cm}^{-1}$	632,4 $\text{cm}^{-1}$	632,5 $\text{cm}^{-1}$
$\omega_e x_e$	5,18 $\text{cm}^{-1}$	3,91 $\text{cm}^{-1}$	5,2 $\text{cm}^{-1}$	5,3 $\text{cm}^{-1}$
$\chi_e$	6,60 $10^{-3}$	5,88 $10^{-3}$	8,22 $10^{-3}$	8,38 $10^{-3}$
$D_e$	29750 $\text{cm}^{-1}$	28230 $\text{cm}^{-1}$	19230 $\text{cm}^{-1}$	18870 $\text{cm}^{-1}$
$B_e$	0,5743	0,5056	0,5008	0,5014
$\alpha_e$	0,0050	0,0046	0,0048	0,0048
$r_e$	1,749 $10^{-8}$ cm	1,864 $10^{-8}$ cm	1,873 $10^{-8}$ cm	1,872 $10^{-8}$ cm
$\beta$	1,71716 $10^8$	1,49200 $10^8$	1,72056 $10^8$	1,73710 $10^8$
$\alpha$		1,89142 $10^{18}$	1,80021 $10^{18}$	1,80050 $10^{18}$

Tableau III - 1

$$\text{où } \beta = 2,4254 \cdot 10^7 \cdot \sqrt{\mu_a \omega_e x_e}$$

$$\text{et } D_e = \frac{\omega_e^2}{4 \omega_e x_e}$$

$$\alpha = \frac{\beta^2}{2 x_e}$$

$$\mu_a = 9,59888 \text{ (unités Aston)}$$

Les valeurs  $b$  et  $c$  calculées à l'aide de ces valeurs sont rassemblées dans le tableau (III 2)

	$X^1\Sigma$	$A^1\Pi$	$C^1\Sigma$	$D^1\Delta$
b	-0,49144	-0,59408	-0,41863	-0,40451
c	0,00657	-0,07616	0,06373	0,07354

Tableau III . 2

Les valeurs des potentiels  $U_1$  et  $U_2$  ont été calculées pour  $0,5 \text{ \AA} \leq r \leq 1,5 \text{ \AA}$  avec un pas de  $0,05 \text{ \AA}$   
pour  $1,5 \text{ \AA} \leq r \leq 2,5 \text{ \AA}$  avec un pas de  $0,01 \text{ \AA}$   
pour  $2,5 \text{ \AA} \leq r \leq 5 \text{ \AA}$  avec un pas de  $0,05 \text{ \AA}$

La valeur maximale de  $5\text{\AA}$  affectée arbitrairement à  $r$  nous permet dans les quatre cas d'atteindre des valeurs suffisamment proches de  $D_e$ . Les valeurs numériques nécessaires au tracé des courbes ont été rassemblées dans les tableaux (III,3), (III,4), (III,5) et (III,6).

On peut remarquer que dans le cas de la molécule  $MgO$ , les valeurs de  $U_1$  (potentiel de Morse) et de  $U_2$  (potentiel de Hulbert - Hirschfelder) sont en général très voisines. Pour mettre pourtant en évidence la différence entre les deux courbes, nous avons tracé pour l'état  $A^1\Pi$  les deux potentiels sur la même figure (fig.III.1). C'est en effet l'état pour lequel, en raison de l'importance relative des constantes correctives  $b$  et  $c$ , les différences sont les plus importantes. Les états  $C^1\Sigma$  et  $D^1\Delta$  donnent des courbes moins dissimilables et l'état  $X^1\Sigma$ , quant à lui, ne fait apparaître de différence perceptible que pour  $r < 1,32 \text{ \AA}$ .

Nous avons rassemblé sur la figure (III.2) les quatre courbes représentatives du potentiel  $U_2$  pour les quatre états considérés, de façon à mettre en évidence leurs positions respectives. Pour les valeurs des énergies des positions d'équilibre, nous avons utilisé les valeurs données par J.Schamps (7)

R en Å	U <sub>1</sub>	U <sub>2</sub>	R en Å	U <sub>1</sub>	U <sub>2</sub>
1,27	48456	47664	2,26	10152	10165
1,28	45558	44844	2,34	12092	12106
1,30	40165	39588	2,36	12561	12574
1,32	35278	34814	2,43	14141	14154
1,34	30857	30485	2,54	16419	16430
1,37	25021	24760	2,65	18433	18441
1,40	20044	19864	2,75	20040	20045
1,43	15828	15706	2,91	22198	22199
1,45	13395	13303	3,12	24368	24364
1,48	10255	10195	3,34	26003	25997
1,51	7660	7623	3,52	26975	26969
1,54	5545	5523	3,80	28018	28013
1,57	3852	3840	4,30	29010	29007
1,60	2529	2523	4,99	29523	29522
1,62	1829	1826			
1,65	1022	1020			
1,66	811	810			
1,67	628	628			
1,70	229	229			
1,75	0	0			
1,81	294	294			
1,83	502	502			
1,95	2535	2538			
2,02	4119	4125			
2,10	6096	6105			
2,18	8135	8147			

Tableau III.3.

Etat A<sup>1</sup>Π.

R en Å	U <sub>1</sub>	U <sub>2</sub>	R en Å	U <sub>1</sub>	U <sub>2</sub>
1,30	49174	59515	2,35	7509	7399
1,35	37533	44076	2,48	10200	10080
1,40	28133	32153	2,50	10602	10482
1,45	20619	23002	2,60	12540	12430
1,50	14688	16038	2,75	15183	15107
1,52	12699	13758	2,90	17478	17448
1,55	10081	10802	3,10	20006	20038
1,58	7860	8337	3,35	22415	22503
1,61	5994	6300	3,75	24946	25061
1,66	3573	3705	4,05	26107	26210
1,69	2481	2553	4,45	27051	27122
1,71	1884	1931			
1,74	1166	1188			
1,76	796	808			
1,78	503	509			
1,81	199	200			
1,83	76	77			
1,86	1	1			
1,87	2	2			
1,90	77	77			
1,94	324	322			
1,97	604	598			
2,00	952	942			
2,04	1506	1486			
2,10	2487	2450			
2,20	4388	4318			
2,23	4998	4919			

Tableau III.4.



Etat C<sup>1</sup>ΣEtat D<sup>1</sup>Δ.

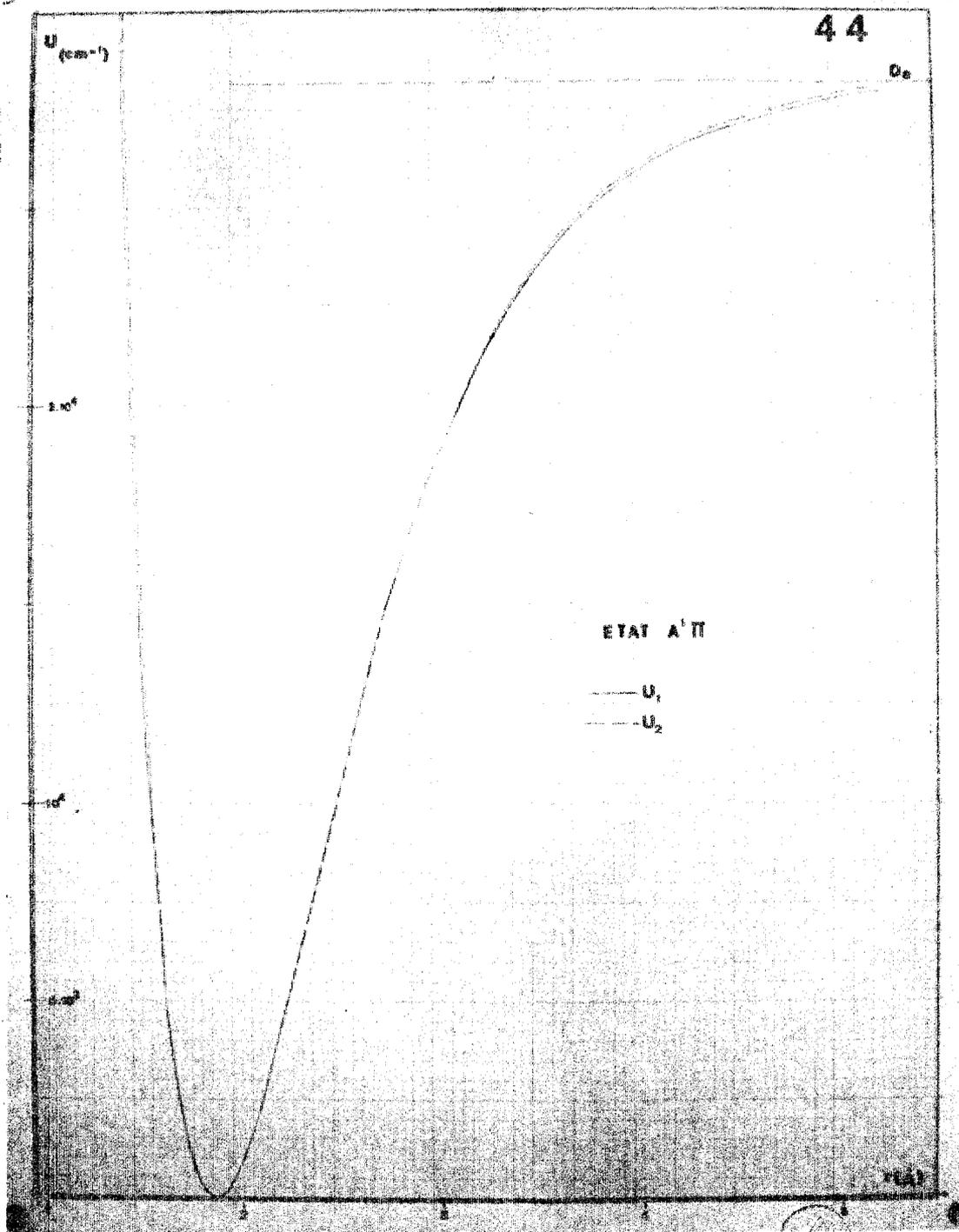
43

R en Å	U <sub>1</sub>	U <sub>2</sub>	R en Å	U <sub>1</sub>	U <sub>2</sub>
1,41	30361	25852	1,41	30450	25200
1,46	22038	19395	1,46	22068	18998
1,51	15571	14087	1,51	15567	13847
1,53	13426	12266	1,53	13414	12069
1,54	12439	11416	1,56	10601	9690
1,56	10623	9835	1,61	6884	6435
1,57	9790	9101	1,66	4178	3979
1,58	9004	8404	1,71	2288	2213
1,60	7567	7116	1,73	1723	1675
1,64	5181	4938	1,76	1052	1030
1,68	3361	3240	1,78	709	697
1,71	2312	2246	1,80	442	436
1,73	1744	1702	1,82	244	242
1,75	1271	1246	1,84	108	107
1,78	723	712	1,88	0	0
1,80	453	448	1,91	43	43
1,82	252	250	1,95	234	236
1,84	113	113	1,96	303	305
1,88	0	0	2,04	1087	1102
1,96	296	298	2,07	1465	1487
1,98	454	458	2,10	1875	1905
2,01	741	748	2,16	2768	2816
2,05	1199	1214	2,24	4046	4118
2,08	1589	1610	2,30	5028	5116
2,21	3560	3615	2,36	6005	6105
2,35	5865	5949	2,43	7114	7224
2,38	6353	6442	2,49	8027	8140
2,39	6514	6604	2,56	9037	9150
2,41	6834	6927	2,66	10365	10469
2,47	7773	7870	2,76	11552	11641
2,66	10455	10544	2,91	13073	13134
2,86	12736	12796	3,06	14309	14343
2,16	15194	15207	3,26	15582	15587
3,31	16070	16066	3,66	17189	17168
3,46	16764	16749	3,86	17675	17652
3,61	17310	17290	4,06	18021	18001
3,91	18072	18050	4,26	18268	18251
4,46	18776	18763	4,46	18444	18431
4,96	19037	19032	4,66	18568	18559
			4,96	18691	18685

Tableau III.5.

Tableau III.6.





Courbes de Potentiel U<sub>1</sub> et U<sub>2</sub> de l'Etat A'Π.

Figure III.1.



Courbes de Potentiel des Etats  $X^1\Sigma$ ,  $A^1\Pi$ ,  $D^1\Delta$ ,  $C^1\Sigma^-$ .

Figure III.2.

c/ Interprétation

On peut remarquer, sur la figure (III,2) que les courbes de potentiel des états  $A^1\Pi$  et  $X^1\Sigma$  se coupent en deux endroits. L'intersection supérieure ne nous intéresse guère car elle correspond à des niveaux de vibration de quantum  $v$  assez élevé (non encore observés dans une transition jusqu'à présent). Mais l'intersection inférieure correspond à une énergie potentielle de  $6000 \text{ cm}^{-1}$  à partir du niveau d'équilibre pour l'état  $X^1\Sigma$  et à une énergie potentielle de  $2500 \text{ cm}^{-1}$  à partir de la position d'équilibre pour l'état  $A^1\Pi$ . Pour ces valeurs, nous nous trouvons entre  $v = 8$  et  $v = 9$  pour  $X^1\Sigma$  (très près de  $v = 8$ ), et entre  $v = 3$  et  $v = 4$  pour  $A^1\Pi$  (assez près de  $v = 4$ ).

L'étude théorique de l'intersection des courbes de potentiel représentatives de l'état électronique d'une molécule diatomique fait appel à la théorie des perturbations (26) et (27) bien que la méthode usuelle de la théorie des perturbations ne soit pas applicable, les valeurs propres de l'énergie du problème non perturbé étant très voisines et leur différence n'étant pas grande en général par rapport à la perturbation.

On obtient, pour condition d'existence de points d'intersection pour les termes électroniques les équations

$$\begin{aligned} E_1 - E_2 + V_{11} - V_{22} &= 0 \\ V_{12} &= 0 \end{aligned}$$

$E_1$  et  $E_2$  sont les valeurs (très voisines l'une de l'autre) des potentiels  $U_1(r)$  et  $U_2(r)$  en un point  $r_0$ .

$$V_{ij} = \int \Psi_i^* V \Psi_j \, d\tau \quad \text{avec } V = \frac{\partial H_0}{\partial r}$$

( $V$  est une petite correction à l'hamiltonien  $H_0$ )  
d'où les équations précédentes définissant l'intersection en un point  $r_0 + \partial r$ . Ces deux équations ne sont pas en général satisfaites simultanément, sauf au cas où l'élément matriciel  $V_{12}$  s'annule identiquement, ce qui ne laisse subsister qu'une équation que l'on peut

résoudre par un choix convenable de  $\lambda$  r. Ceci nécessite que les deux états électroniques considérés jouissent de parités différentes ce qui est bien le cas en ce qui nous concerne puisque nos états possèdent des  $\Lambda$  différents.

L'intersection des termes électroniques conduit à une perturbation des termes de rotation, les termes de même  $J$  appartenant à chaque état se perturbant mutuellement. Ceci conduit à un déplacement des niveaux de rotation de même  $J$  en sens inverse l'un de l'autre, la perturbation étant maximale à l'endroit où les niveaux de même  $J$  avaient une énergie voisine ( la grandeur du déplacement est également fonction de la valeur de  $J$  et elle est nulle pour  $J = 0$  ).

Cette perturbation des termes de rotation est donc susceptible de compliquer passablement la distribution des intensités à l'intérieur d'une même bande, de même que le classement éventuel des raies de rotation. Mais elle est relativement localisée aux transitions mettant en jeu le niveau  $v = 3$  de  $A^1\Pi$ , pour des valeurs de  $J$  de l'ordre de 30 environ.

L'intersection des courbes de potentiel représentant les deux états électroniques contribue très certainement à augmenter la complexité du spectre dans certaines régions et en particulier dans la région  $3720 \text{ \AA} - 3710 \text{ \AA}$  qui nous intéresse ici, mais elle est insuffisante lorsqu'il s'agit d'élucider complètement les causes de l'enchevêtrement particulièrement confus des raies dans cette région. Il faudra très certainement de nouveaux moyens d'investigation : spectrographe à haute résolution et grande dispersion, voire interféromètre; source à caractéristiques d'excitation variables, éventuellement emploi d'isotopes. Une partie de ces nouveaux moyens est en cours de réalisation et nous permettra probablement sous peu une nouvelle approche de ce problème.

### III ETUDE DES FONCTIONS D'ONDE

#### 1°) Méthodes utilisables

Les diverses méthodes permettant de déterminer la forme de la fonction d'onde d'une molécule diatomique placée dans un état électronique et vibratoire donné découlent évidemment de la forme du potentiel choisi.

Par exemple, dans le cas du potentiel "vrai" de R. K. R., on peut déterminer numériquement les fonctions d'onde radiales de vibration de l'équation de Schrödinger par le procédé de Numerov (28). Ce procédé étant d'une grande complexité, nous ne nous attacherons pas à le décrire.

#### a/ Cas du potentiel de Morse

Dans le cas de la formule analytique de Morse, la fonction d'onde vibrationnelle peut être écrite d'après la formule de récurrence :

$$\frac{\Psi_v(r)}{\Psi_{v-1}(r)} = \left[ \frac{(K-v)(K-2v-1)}{v(K-2v+1)} \right]^{1/2} \frac{1}{Z} \left[ \frac{L_v(Z)}{L_{v-1}(Z)} \right]$$

avec :  $L_v(Z) = Z L_{v-1}(Z) - (K-2v) \sum_{r=1}^{v-1} \binom{v-1}{r} \frac{(2r)}{(r+1)} L_{v-r-1}(Z)$

où  $Z = Ke^{-\beta(r-re)}$

$$K = \frac{\omega_e}{\omega_e x_e}$$

et  $\Psi_0(r) = \Psi_0(re) \exp \left[ \frac{K(x-e^{-x}+1) - x}{2} \right]$

$$x = r - re$$

Les fonctions d'onde ainsi déterminées sont d'une grande complexité à calculer, surtout en raison de la présence des polynômes de Laguerre qui arrivent à comporter un nombre de chiffres rapidement prohibitif, même pour des machines électroniques programmables.

b/ Cas du potentiel de Hulburt - Hirschfelder

L'utilisation de ce potentiel sous la forme d'un potentiel de Morse perturbé a été tenté par Nguyen Trong Ba (29). Il obtient bien entendu une forme de fonction d'onde encore plus compliquée que celle déduite du potentiel de Morse. Il parvient cependant à conclure, la fonction potentielle choisie étant celle de Hulburt-Hirschfelder, que la probabilité de transition entre deux états électroniques différents est une fonction linéaire des probabilités de transition obtenues dans le cas où la fonction choisie est celle de Morse.

2°) Méthode de Pillow, modifiée par Grandmontagne

Les méthodes exposées précédemment sont à préférer dans le cas où l'on calcule les fonctions d'onde jusqu'à des niveaux de vibration assez élevés ( $v > 8$ ). Mais dans notre cas, où les seules transitions connues ne dépassent pas  $v = 6$  et où les, plus importantes ont lieu pour  $v' = v'' < 4$ , nous pouvons nous contenter d'une méthode plus simple à employer et suffisamment proche de la réalité malgré l'approximation utilisée.

a/ Exposé de la méthode

La méthode de Pillow (30) consiste à "distordre" les abscisses de la fonction d'onde de l'oscillateur harmonique en conservant les valeurs des ordonnées. Soient: la courbe représentative de l'énergie potentielle, celle de l'oscillateur harmonique et celle du potentiel dit "de Morse" = la courbe en trait pointillé représente la fonction

$$U = D \beta^2 \xi^2$$

et la courbe en trait plein représente la fonction

$$U = D (1 - e^{-\beta \xi})^2$$

$$\text{avec } D = \frac{\omega e^2}{4 \omega e x_e}$$

$$\beta^2 = \frac{8\pi^2 \mu c \omega e x_e}{h}$$

$$\xi = r - r_e \quad (\text{cf Fig III 4})$$



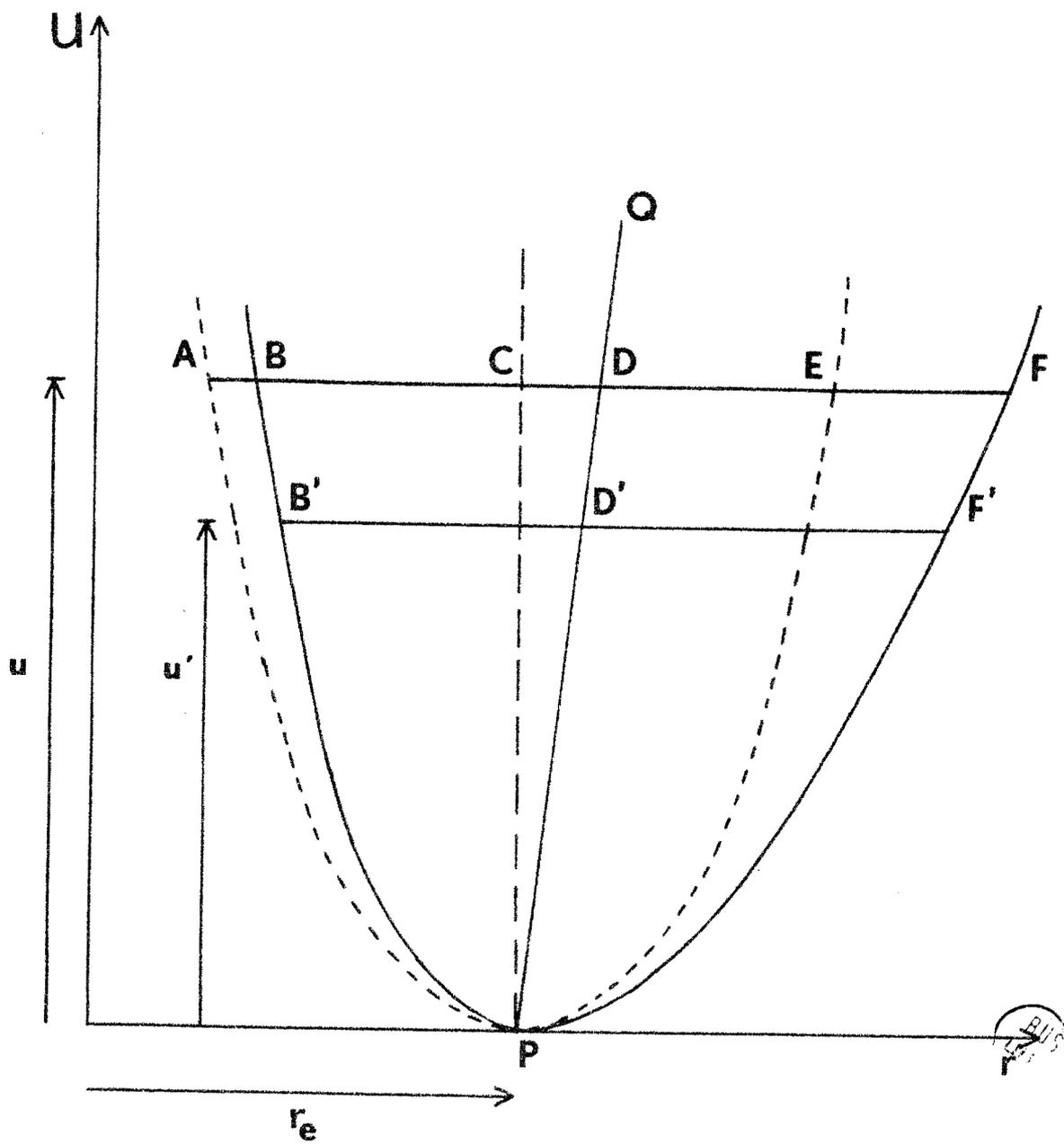


fig III.4

Une première approximation consiste, en se plaçant au niveau d'énergie  $U$ , à remplacer les abscisses  $AC$  et  $CE$  par les abscisses  $BD$  et  $DF$  en restant au même niveau  $U = \omega_e (v + 1/2)$ . Mais sur la courbe de Morse, les niveaux de vibration correspondant à  $U = \omega_e (v + 1/2) - \omega_e x_e (v + 1/2)^2$ , il est préférable de substituer  $B'$   $D'$ ,  $D' F'$  (pris au niveau  $U'$ ) à  $AC$ ,  $CE$  (pris au niveau  $U$ ). Un calcul relativement simple conduit à

$$B'D' = \frac{1}{\beta} \text{Log} \left[ 1 + \beta \xi_0 \left( 1 - \frac{1}{4} \beta^2 \xi_0^2 \right)^{1/2} \right] + \frac{\frac{1}{4} \beta \xi_0^2 \left( 1 - \frac{1}{4} \beta^2 \xi_0^2 \right)}{\left( 1 - \frac{1}{2} \beta^2 \xi_0^2 \right)}$$

$$D'F' = -\frac{1}{2} \text{Log} \left[ 1 - \beta \xi_0 \left( 1 - \frac{1}{4} \beta^2 \xi_0^2 \right)^{1/2} \right] - \frac{\frac{1}{4} \beta \xi_0^2 \left( 1 - \frac{1}{4} \beta^2 \xi_0^2 \right)}{\left( 1 - \frac{1}{2} \beta^2 \xi_0^2 \right)}$$

$$\text{avec } \xi_0 = AC = CE$$

Cette méthode a reçu une considérable simplification de calcul depuis que Grandmontagne (31) a remarqué que les abscisses des points, sur le graphique des fonctions d'onde étaient

$$r_1 = r_e + (v + 1) \frac{x_e}{\beta} + C'F' - C'D'$$

$$r_2 = r_e + (v + 1) \frac{x_e}{\beta} - C'B' - C'D'$$

et qu'au lieu d'écrire

$$C'D' = \frac{\frac{1}{4} \beta \xi_0^2 \left( 1 - \frac{1}{4} \beta^2 \xi_0^2 \right)}{1 - \frac{1}{2} \beta^2 \xi_0^2}$$

il suffit d'écrire

$$C'D' = (v + 1) \frac{x_e}{\beta} = \frac{X^2}{2} \frac{x_e}{\beta} + \frac{x_e}{2\beta}$$

$$\text{avec } X = \frac{\xi - \beta}{\sqrt{2x_e}} = (r - r_e) \frac{\beta}{\sqrt{2x_e}}$$

Ce qui permet de réunir l'écriture des deux abscisses sous la forme

$$r = r_e + \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \frac{x_e}{\beta} - \frac{1}{\beta} \log \left(1 + \sqrt{y}\right) - \frac{x_e X^2}{2\beta}$$

$$\text{avec } y = 2x_e X^2 \left(1 - \frac{x_e X^2}{\beta}\right)$$

Une modification supplémentaire, nécessaire dans le cas où  $\nu > 2$  mais superflue dans les limites qui nous intéressent a été apportée par la suite par Grandmontagne en notant le centre de la fonction sous la forme

$$r_0 = r_e + \frac{4}{3} \frac{x_e}{\beta} \left(\nu + 1/2\right) \quad (32)$$

pris sous la forme

$$r_0 = r_e + \frac{1}{3} \log \left[1 + \frac{4}{3} x_e \left(\nu + 1/2\right)\right] \quad (33)$$

cette dernière ayant été utilisée par Nido (34) dans ses calculs de fonctions d'onde de la molécule  $\text{H}_2^+$  (cela était nécessaire car il va jusqu'à  $\nu = 10$ ).

#### 4/ Application à la molécule $\text{H}_2\text{O}$

Nous avons tracé les fonctions d'onde des états vibratoires pour les trois états électroniques  $A^1 \Pi$ ,  $G^1 \Sigma$  et  $D^1 \Delta$  en portant en ordonnée la valeur de la fonction d'onde de l'oscillateur harmonique soit

$$\Psi_{\nu}(X) = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} H_{\nu} \left(\frac{X}{\alpha}\right) e^{-\frac{X^2}{2\alpha^2}}$$

$$\text{avec } \alpha = \frac{\beta^2}{2x_e}$$

$$N_{\nu} = \frac{1}{\sqrt{2^{\nu} \nu! \sqrt{\pi}}} \quad (\text{facteur de normalisation})$$

$H_v(X)$  = polynôme d'Hermite d'ordre  $v$  en  $X$   
 défini par la loi de récurrence :

$$H_{v+1} = 2XH_v - 2vH_{v-1}$$

avec  $H_0 = 1$ ,  $H_1 = 2X$

Nous avons porté en abscisses les valeurs de  $r_1$  et  $r_2$  en fonction de  $X$  telles qu'elles sont exprimées sous une forme unique vue précédemment. Les constantes  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $r_0$ ,  $x_0$  sont extraites du tableau (III.1).

Nous avons rassemblé dans les tableaux (III.7) à (III.20) les valeurs de  $\Psi$ ,  $r_1$ ,  $r_2$  en fonction de  $X$  pour les valeurs de  $v$  suivantes :

$$\begin{array}{ll} 0, 1, 2, 3, 4, 5 & \text{pour } A^1 \Pi \\ 0, 1, 2, 3 & \text{pour } C^1 \Sigma^- \text{ et } D^1 \Delta \end{array}$$

Seules les valeurs nécessaires au tracé des courbes ont été reproduites dans ces tableaux. Les courbes représentatives de ces fonctions pour des valeurs de  $v$  variant de 0 à 5 pour divers états sont tracées sur les figures (III.5) à (III.10)

#### c/ Validité de ce mode opératoire

Le peu de modification apporté par le potentiel de Hulthert-Hirschfelder dans les régions où  $0 < W < 4000 \text{ cm}^{-1}$  pour chacun des états concernés, prouve que la molécule  $\text{MgO}$  suit assez bien le potentiel de Morse dans cette région qui correspond environ à  $v < 6$  pour les trois états électroniques. D'autre part, pour des valeurs de  $v$  aussi basses, Grandmontagne (33) a montré que les fonctions d'onde calculées à l'aide de la méthode de Pillow étaient très voisines des fonctions d'onde de Morse (zéro central identique, zéros secondaires et maxima très voisins) et il conclut en soulignant l'utilité de ces fonctions d'onde simplifiées pour le

calcul des intensités et des facteurs de Franck et Condon dans une très bonne approximation.

C'est précisément dans ce but que nous avons été amenés à utiliser ce type d'approximation et il semble qu'il soit tout à fait justifié dans ce cas, ce que nous allons d'ailleurs vérifier dans la partie qui va suivre.

Etat  $A^1\Pi. v = 0.$ 

X	$\Psi$	$R_1$ en $\text{\AA}$	$R_2$ en $\text{\AA}$
0,00	27855	1,8660	1,8660
0,05	27821	1,8623	1,8660
0,10	27716	1,8587	1,8723
0,15	27544	1,8551	1,8769
0,20	27304	1,8515	1,8806
0,25	26998	1,8479	1,8843
0,35	26200	1,8408	1,8917
0,45	25173	1,8336	1,8991
0,60	23267	1,8230	1,9103
0,75	21026	1,8125	1,9217
0,85	19410	1,8055	1,9293
1,00	16895	1,7951	1,9408
1,15	14379	1,7847	1,9525
1,30	11965	1,7745	1,9642
1,45	9736	1,7642	1,9761
1,65	7141	1,7507	1,9922
1,90	4582	1,7339	2,0126
2,10	3071	1,7206	2,0292
2,30	1978	1,7073	2,0461
2,45	1385	1,6975	2,0590
2,55	1079	1,6909	2,0677
2,70	728	1,6811	2,0808
2,80	553	1,6746	2,0897
3,00	309	1,6616	2 1077
3,15	195	1,6520	2,1214
3,35	102	1,6391	2,1401
3,55	55	1,6263	2,1591



Tableau III.7.

Etat A<sup>1</sup>Π v= 1

X	Ψ	R <sub>1</sub> en Å	R <sub>2</sub> en Å	X	Ψ	R <sub>1</sub> en Å	R <sub>2</sub> en Å
0,00	0000	1,8699	1,8699	2,60	3487	1,6916	2,760
0,10	3920	1,8627	1,8772	2,80	2189	1,6786	2,0936
0,20	7723	1,8555	1,8845	2,90	1705	1,6721	2,1026
0,30	11298	1,8483	1,8919	3,00	1313	1,6656	2,1116
0,40	14546	1,8411	1,8993	3,10	1000	1,6590	2,1208
0,50	17382	1,8340	1,9068	3,20	753	1,6527	2,1300
0,65	20730	1,8235	1,9180	3,30	561	1,6463	2,1393
0,75	22302	1,8164	1,9256	3,40	414	1,6399	2,1488
0,80	22884	1,8129	1,9294	3,50	302	1,6335	2,1583
0,85	23332	1,8095	1,9332	3,60	218	1,6271	2,1679
0,90	23647	1,8060	1,9371	3,70	155	1,6207	2,1776
0,95	23833	1,8025	1,9409	3,80	110	1,6144	2,1875
1,00	23893	1,7990	1,9448	4,00	52	1,6017	2,2075
1,05	23835	1,7956	1,9486				
1,10	23663	1,7921	1,9525				
1,15	23385	1,7887	1,9564				
1,20	23010	1,7852	1,9603				
1,25	22545	1,7818	1,9642				
1,40	20699	1,7716	1,9761				
1,60	17525	1,7580	1,9921				
1,75	14909	1,7479	2,0042				
1,95	11475	1,7345	2,0206				
2,15	8396	1,7212	2,0373				
2,35	5851	1,7080	2 0543				



Tableau III . 8 .

Etat A<sup>1</sup> II .

v=2

X	Ψ	R <sub>1</sub> en Å	R <sub>2</sub> en Å	X	Ψ	R <sub>1</sub> en Å	R <sub>2</sub> en Å
0							
0,00	-19697	1,8739	1,8739	1,75	21831	1,7518	2,0082
0,05	-19574	1,8702	1,8775	1,80	21361	1,7485	2,0122
0,10	-19207	1,8666	1,8811	1,85	20797	1,7451	2,0163
0,15	-18600	1,8630	1,8848	2,05	17838	1,7318	2,0329
0,20	-17762	1,8594	1,8885	2,20	15203	1,7218	2,0455
0,30	-15441	1,8522	1,8958	2,35	12507	1,7119	2,0583
0,40	-12364	1,8451	1,9033	2,50	9952	1,7021	2,0712
0,50	-8691	1,8380	1,9107	2,70	6987	1,6890	2,0887
0,60	-4607	1,8309	1,9182	2,80	5737	1,6825	2,0976
0,70	-308	1,8239	1,9258	2,90	4649	1,6760	2,1065
0,75	1859	1,8204	1,9296	3,00	3719	1,6695	2,1156
0,85	6108	1,8134	1,9372	3,10	2939	1,6631	2,1247
0,95	10098	1,8064	1,9448	3,25	2016	1,6534	2,1386
1,05	13667	1,7995	1,9526	3,35	1545	1,6470	2,1480
1,15	16726	1,7926	1,9603	3,45	1169	1,6406	2,1574
1,25	19163	1,7858	1,9682	3,55	874	1,6342	2,1670
1,35	20944	1,7789	1,9760	3,65	646	1,6279	2,1767
1,40	21586	1,7755	1,9800	3,80	402	1,6183	2,1914
1,45	22063	1,7721	1,9840	3,90	289	1,6120	2,2014
1,50	22381	1,7687	1,9880	4,00	205	1,6057	2,2114
1,55	22545	1,7653	1,9920	4,20	100	1,5931	2,2319
1,60	22563	1,7619	1,9960	4,30	68	1,5868	2,2423
1,65	22443	1,7586	2,0000	4,40	46	1,5805	2,2529
1,70	22196	1,7552	2,0041				

BIB  
LILLE

Tableau III.9.

Etat A <sup>1</sup>Π v = 3

X	Ψ	R <sub>1</sub> en Å	R <sub>2</sub> en Å	X	Ψ	R <sub>1</sub> en Å	R <sub>2</sub> en Å
0,00	0000	1,8778	1,8778	2,05	21794	1,7357	2,0368
0,05	- 2405	1,8742	1,8814	2,10	21671	1,7324	2,0410
0,15	- 7049	1,8669	1,8887	2,15	21407	1,7291	2,0452
0,25	-11204	1,8597	1,8961	2,20	21016	1,7258	2,0494
0,35	-14586	1,8526	1,9035	2,25	20512	1,7225	2,0537
0,40	-15915	1,8490	1,9072	2,30	19908	1,7192	2,0579
0,45	-16972	1,8455	1,9109	2,40	18460	1,7128	2,0665
0,50	-17741	1,8419	1,9147	2,50	16782	1,7060	2,0751
0,55	-18211	1,8384	1,9184	2,65	14055	1,6962	2,0882
0,60	-18376	1,8349	1,9222	2,80	11329	1,6864	2,1015
0,65	-18237	1,8313	1,9259	2,90	9617	1,6799	2,1105
0,70	-17799	1,8278	1,9297	3,05	7310	1,6702	2,1241
0,75	-17071	1,8243	1,9335	3,20	5376	1,6606	2,1379
0,80	-16069	1,8208	1,9373	3,35	3831	1,6510	2,1519
0,90	-13322	1,8139	1,9449	3,50	2647	1,6414	2,1662
1,00	-9754	1,8069	1,9526	3,65	1776	1,6318	2,1806
1,10	-5603	1,8000	1,9604	3,75	1339	1,6254	2,1904
1,25	1151	1,7897	1,9721	3,85	997	1,6191	2,2003
1,35	5630	1,7829	1,9800	3,95	733	1,6128	2,2103
1,45	9821	1,7761	1,9879	4,05	533	1,6065	2,2204
1,55	13535	1,7693	1,9959	4,15	382	1,6002	2,2307
1,65	16631	1,7625	2,0040	4,20	322	1,5970	2,2358
1,75	19021	1,7558	2,0121	4,30	227	1,5907	2,2463
1,85	20665	1,7491	2,0203	4,40	158	1,5845	2,2568
1,90	21209	1,7457	2,0244	4,50	109	1,5782	2,2675
1,95	21573	1,7424	2,0285	4,60	74	1,5719	2,2784
2,00	21765	1,7391	2,0327	4,70	50	1,5657	2,2893

Tableau III.10.

X	Ψ	R <sub>1</sub> en Å	R <sub>2</sub> en Å	X	Ψ	R <sub>1</sub> en Å	R <sub>2</sub> en Å
0,00	17058	1,8817	1,8817	2,25	20251	1,7224	2,0576
0,05	16866	1,8781	1,8854	2,30	20775	1,7231	2,0619
0,10	16286	1,8745	1,8890	2,35	21106	1,7198	2,0661
0,15	15360	1,8709	1,8927	2,40	21254	1,7165	2,0704
0,20	14081	1,8673	1,8964	2,45	21230	1,7132	2,0747
0,30	10613	1,8601	1,9037	2,50	21048	1,7100	2,0791
0,40	6206	1,8530	1,9111	2,55	20720	1,7067	2,0834
0,50	1255	1,8459	1,9186	2,60	20263	1,7034	2,0878
0,60	- 3807	1,8388	1,9261	2,65	19693	1,7001	2,0922
0,70	- 8543	1,8318	1,9336	2,75	18277	1,6936	2,1010
0,80	-12558	1,8248	1,9412	2,80	17460	1,6904	2,1055
0,85	-14192	1,8213	1,9451	2,90	15695	1,6839	2,1144
0,90	-15532	1,8178	1,9489	3,00	13833	1,6774	2,1235
0,95	-16555	1,8143	1,9527	3,15	11062	1,6677	2,1372
1,00	-17244	1,8109	1,9566	3,30	8512	1,6581	2,1512
1,05	-17588	1,8074	1,9604	3,45	6317	1,6485	2,1653
1,10	-17585	1,8039	1,9643	3,55	5079	1,6421	2,1749
1,15	-17241	1,8005	1,9682	3,65	4024	1,6357	2,1846
1,20	-16566	1,7971	1,9721	3,85	2420	1,6230	2,2042
1,25	-15579	1,7936	1,9760	3,95	1837	1,6167	2,2143
1,35	-12764	1,7868	1,9839	4,05	1376	1,6104	2,2244
1,45	- 9038	1,7800	1,9919	4,15	1017	1,6041	2,2346
1,55	- 4690	1,7732	2,0000	4,25	742	1,5978	2,2450
1,65	- 32	1,7665	2,0079	4,40	451	1,5884	2,2608
1,75	4630	1,7597	2,0160	4,55	267	1,5790	2,2729
1,85	9022	1,7530	2,0242	4,65	185	1,5728	2,2878
1,95	12920	1,7463	2,0325	4,80	104	1,5634	2,3044
2,05	16143	1,7397	2,0408	4,90	70	1,5572	2,3157
2,10	17463	1,7363	2,0450	5,00	47	1,5510	2,3271
2,20	19528	1,7297	2,0534				

Tableau III.11.

Etat A  $^1\Pi$  .  $v = 5$  .

X	$\Psi$	$R_1$ en Å	$R_2$ en Å	X	$\Psi$	$R_1$ en Å	$R_2$ en Å
0,00	00000	1,8857	1,8857	2,20	8373	1,7337	2,0573
0,05	2685	1,8820	1,8893	2,30	12413	1,7220	2,0658
0,10	5296	1,8784	1,8930	2,40	15751	1,7205	2,0744
0,20	10015	1,8712	1,9003	2,50	18270	1,7139	2,0830
0,30	13647	1,8640	1,9077	2,55	19205	1,7106	2,0874
0,35	14929	1,8605	1,9114	2,60	19925	1,7074	2,0917
0,40	15805	1,8569	1,9151	2,65	20434	1,7041	2,0961
0,45	16253	1,8534	1,9188	2,70	20740	1,7008	2,1005
0,50	16265	1,8498	1,9225	2,75	20855	1,6976	2,1050
0,55	15839	1,8453	1,9253	2,80	20790	1,6943	2,1094
0,60	14992	1,8427	1,9300	2,85	20560	1,6911	2,1139
0,65	13746	1,8392	1,9338	2,90	20184	1,6878	2,1184
0,70	12138	1,8357	1,9376	2,95	19676	1,6846	2,1229
0,75	10211	1,8322	1,9414	3,05	18340	1,6781	2,1320
0,85	5619	1,8252	1,9490	3,15	16691	1,6717	2,1412
0,95	4526	1,8183	1,9567	3,30	13915	1,6620	2,1521
1,05	-4760	1,8113	1,9644	3,45	11095	1,6524	2,1693
1,15	-9508	1,8044	1,9722	3,60	8492	1,6429	2,1837
1,25	-13345	1,7976	1,9800	3,75	6255	1,6333	2,1983
1,30	-14811	1,7942	1,9839	3,90	4430	1,6238	2,2132
1,35	-15934	1,7907	1,9879	4,00	3470	1,6175	2,2232
1,40	-16690	1,7873	1,9918	4,10	2669	1,6112	2,2334
1,45	-17072	1,7839	1,9958	4,20	2024	1,6049	2,2437
1,50	-17075	1,7805	1,9998	4,30	1513	1,5986	2,2542
1,55	-16704	1,7771	2,0038	4,45	952	1,5892	2,2700
1,60	-15975	1,7738	2,0078	4,60	581	1,5798	2,2862
1,65	-14909	1,7704	2,0119	4,75	345	1,5705	2,3028
1,70	-13535	1,7670	2,0159	4,90	198	1,5611	2,3196
1,80	-10004	1,7603	2,0241	5,00	135	1,5549	2,3310
1,90	-5699	1,7536	2,0323	5,10	91	1,5490	2,3426
2,00	-973	1,7469	2,0406	5,20	60	1,5425	2,3544
2,10	3824	1,7403	2,0489				



Etat  $C^1\Delta$  .  $v = 0$ .

X	$\psi$	$R_1$ en Å	$R_2$ en Å
0,00	27513	1,8754	1,8754
0,05	27479	1,8717	1,8791
0,10	27376	1,8680	1,8829
0,15	27206	1,8643	1,8866
0,20	26969	1,8606	1,8904
0,25	26667	1,8569	1,8942
0,30	26303	1,8532	1,8980
0,40	25398	1,8459	1,9056
0,50	24280	1,8387	1,9133
0,65	22274	1,8279	1,9249
0,80	19979	1,8172	1,9367
0,95	17521	1,8065	1,9486
1,10	15024	1,7960	1,9606
1,25	12597	1,7855	1,9728
1,40	10326	1,7751	1,9852
1,60	7650	1,7613	2,0019
1,80	5445	1,7477	2,0190
2,05	3365	1,7308	2,0408
2,25	2189	1,7173	2,0587
2,40	1545	1,7073	2,0723
2,55	1066	1,6974	2,0862
2,70	719	1,6875	2,1003
2,90	411	1,6743	2,1196
3,00	306	1,6678	2,1294
3,15	193	1,6580	2,1443
3,35	101	1,6450	2,1647
3,55	54	1,6320	2,1856

Tableau III.13.

Etat  $C^1 \Sigma$   $v = 1$

X	$\psi$	$R_1$ en Å	$R_2$ en Å	X	$\psi$	$R_1$ en Å	$R_2$ en Å
0,00	0000	1,8802	1,8802	2,15	8293	1,7288	2,0545
0,05	1942	1,8764	1,8839	2,30	6354	1,7188	2,0680
0,10	3872	1,8727	1,8876	2,45	4740	1,7088	2,0817
0,20	7628	1,8654	1,8952	2,60	3444	1,6988	2,0957
0,30	11159	1,8580	1,9027	2,75	2439	1,6889	2,1099
0,40	14367	1,8507	1,9104	2,85	1910	1,6824	2,1195
0,50	17169	1,8435	1,9181	3,00	1297	1,6725	2,1341
0,60	19500	1,8363	1,9258	3,15	858	1,6627	2,1491
0,70	21318	1,8291	1,9336	3,30	554	1,6530	2,1643
0,80	22603	1,8220	1,9415	3,45	349	1,6433	2,1799
0,85	23046	1,8184	1,9454	3,60	215	1,6336	2,1958
0,90	23357	1,8149	1,9494	3,75	129	1,6240	2,2120
0,95	23540	1,8113	1,9534	3,90	76	1,6143	2,2286
1,00	23600	1,8078	1,9574				
1,05	23542	1,8043	1,9614				
1,10	23372	1,8008	1,9654				
1,15	23098	1,7973	1,9695				
1,20	22727	1,7938	1,9735				
1,25	22268	1,7903	1,9776				
1,35	21117	1,7833	1,9858				
1,50	18948	1,7730	1,9983				
1,65	16457	1,7627	2,0109				
1,80	13860	1,7525	2,0238				
1,95	11334	1,7423	2,0368				



Tableau III . 14.

Etat  $C^1 \Sigma^-$   $v = 2$ 

$X$	$\Psi$	$R_1$ en Å	$R_2$ en Å	$X$	$\Psi$	$R_1$ en Å	$R_2$ en Å
0,00	-19455	1,8849	1,8849	1,75	21563	1,7606	2,0242
0,05	-19333	1,8812	1,8887	1,80	21099	1,7572	2,0285
0,10	-18971	1,8775	1,8924	1,85	20541	1,7538	2,0329
0,15	-18372	1,8738	1,8962	1,90	19195	1,7471	2,0416
0,20	-17544	1,8701	1,8999	2,05	17619	1,7403	2,0504
0,25	-16499	1,8665	1,9037	2,15	15902	1,7336	2,0592
0,35	-13816	1,8591	1,9113	2,30	13234	1,7236	2,0727
0,45	-10461	1,8519	1,9190	2,45	10646	1,7136	2,0865
0,60	-4550	1,8410	1,9306	2,60	8293	1,7036	2,1004
0,70	-305	1,8359	1,9384	2,75	6264	1,6937	2,1146
0,80	3957	1,8267	1,9462	2,85	5109	1,6871	2,1243
0,90	8045	1,8196	1,9541	2,95	4114	1,6806	2,1340
1,00	11800	1,8126	1,9621	3,05	3270	1,6740	2,1439
1,15	16520	1,8020	1,9742	3,15	2568	1,6675	2,1539
1,25	18923	1,7951	1,9824	3,30	1746	1,6578	2,1691
1,35	20687	1,7881	1,9906	3,45	1155	1,6481	2,1846
1,40	21321	1,7847	1,9947	3,60	744	1,6384	2,2005
1,45	21792	1,7812	1,9989	3,79	546	1,6319	2,2113
1,50	22106	1,7778	2,0031	3,85	337	1,6223	2,2270
1,55	22263	1,7743	2,0073	4,00	202	1,6127	2,2446
1,60	22286	1,7709	2,0115	4,10	142	1,6063	2,2561
1,65	22168	1,7675	2,0157	4,20	99	1,6000	2,2677
1,70	21923	1,7641	2,0200	4,35	56	1,5904	2,2856



Tableau III . 15 .

Etat  $C^1 \Sigma^- v = 3$ 

X	$\Psi$	$R_1$ en Å	$R_2$ en Å	X	$\Psi$	$R_1$ en Å	$R_2$ en Å
0,00	0000	1,8897	1,8897	2,00	21498	1,7485	2,0507
0,10	- 4710	1,8823	1,8972	2,05	21526	1,7451	2,0551
0,20	- 9093	1,8749	1,9047	2,10	21405	1,7417	2,0596
0,30	-12847	1,8676	1,9123	2,15	21144	1,7384	2,0640
0,40	-15719	1,8603	1,9199	2,20	20758	1,7350	2,0685
0,45	-16763	1,8566	1,9238	2,25	20260	1,7317	2,0730
0,50	-17523	1,8530	1,9276	2,30	19664	1,7283	2,0775
0,55	-17987	1,8494	1,9315	2,40	18233	1,7217	2,0866
0,60	-18151	1,8458	1,9354	2,50	16576	1,7150	2,0959
0,65	-18014	1,8422	1,9392	2,60	14793	1,7084	2,1052
0,70	-17580	1,8386	1,9431	2,70	12973	1,7018	2,1147
0,75	-16862	1,8351	1,9471	2,85	10330	1,6919	2,1290
0,80	-15872	1,8315	1,9510	3,00	7941	1,6821	2,1437
0,85	-14630	1,8280	1,9550	3,15	5904	1,6723	2,1586
0,95	-11484	1,8209	1,9629	3,30	4251	1,6626	2,1739
1,05	- 7641	1,8138	1,9709	3,45	2967	1,6528	2,1894
1,20	- 1113	1,8033	1,9831	3,60	2010	1,6432	2,2053
1,30	3371	1,7964	1,9913	3,75	1323	1,6335	2,2215
1,40	7679	1,7894	1,9995	3,85	985	1,6271	2,2326
1,50	11603	1,7825	2,0079	3,95	724	1,6207	2,2438
1,60	14981	1,7757	2,0163	4,10	446	1,6111	2,2609
1,70	17698	1,7688	2,0248	4,25	267	1,6016	2,2784
1,80	19691	1,7620	2,0333	4,40	156	1,5920	2,2064
1,85	20411	1,7586	2,0376	4,55	89	1,5826	2,3148
1,90	20948	1,7552	2,0420	4,70	49	1,5731	2,3338
1,95	21308	1,7518	2,0463				



Etat D 1  $\Delta$   $v = 0$ 

$X$	$\Psi$	$R_1$ en $\text{\AA}$	$R_2$ en $\text{\AA}$
0,00	27514	1,8744	1,8744
0,05	27480	1,8707	1,8781
0,10	27377	1,8670	1,8819
0,15	27207	1,8633	1,8856
0,20	26970	1,8596	1,8894
0,25	26668	1,8559	1,8932
0,30	26304	1,8523	1,8970
0,40	25399	1,8450	1,9046
0,50	24281	1,8377	1,9123
0,65	22275	1,8269	1,9240
0,80	19980	1,8162	1,9357
0,95	17522	1,8056	1,9476
1,10	15025	1,7950	1,9597
1,25	12597	1,7846	1,9719
1,40	10326	1,7742	1,9843
1,60	7650	1,7604	2,0011
1,80	5445	1,7467	2,0181
1,95	4110	1,7366	2,0312
2,10	3034	1,7265	2,0444
2,30	1954	1,7131	2,0624
2,45	1368	1,7031	2,0762
2,60	937	1,6931	2,0902
2,80	546	1,6800	2,1093
2,90	411	1,6734	2,1190
3,05	263	1,6636	2,1338
3,20	164	1,6538	2,1489
3,35	101	1,6441	2,1643
3,55	50	1,6312	2,1854

Etat  $D^1 \Delta v = 1$ 

X	$\psi$	$R_1$ en Å	$R_2$ en Å	X	$\psi$	$R_1$ en Å	$R_2$ en Å
0,00	0000	1,8792	1,8792	1,90	12160	1,7448	2,0316
0,05	1943	1,8755	1,8830	2,05	9756	1,7347	2,0448
0,10	3872	1,8718	1,8867	2,20	7612	1,7246	2,0582
0,15	5771	1,8681	1,8905	2,35	5780	1,7146	2,0718
0,20	7628	1,8644	1,8942	2,50	4274	1,7046	2,0857
0,30	11160	1,8571	1,9018	2,65	3079	1,6947	2,0998
0,40	14368	1,8498	1,9095	2,80	2162	1,6848	2,1141
0,50	17170	1,8425	1,9171	2,95	1480	1,6750	2,1287
0,60	19501	1,8353	1,9249	3,15	859	1,6619	2,1487
0,70	21319	1,8282	1,9327	3,30	554	1,6522	2,1640
0,80	22604	1,8210	1,9405	3,45	349	1,6425	2,1796
0,85	23047	1,8175	1,9445	3,60	215	1,6328	2,1955
0,90	23358	1,8139	1,9485	3,75	129	1,6231	2,2119
0,95	23541	1,8104	1,9525	3,90	76	1,6135	2,2286
1,00	23601	1,8069	1,9565				
1,05	23543	1,8034	1,9605				
1,10	23373	1,7999	1,9645				
1,15	23099	1,7964	1,9686				
1,20	22728	1,7929	1,9726				
1,25	22269	1,7894	1,9767				
1,35	21118	1,7824	1,9850				
1,45	19719	1,7755	1,9933				
1,60	17310	1,7652	2,0059				
1,75	14727	1,7550	2,0187				



Tableau III . 18 .

Etat  $D^1\Delta$   $v = 2$ 

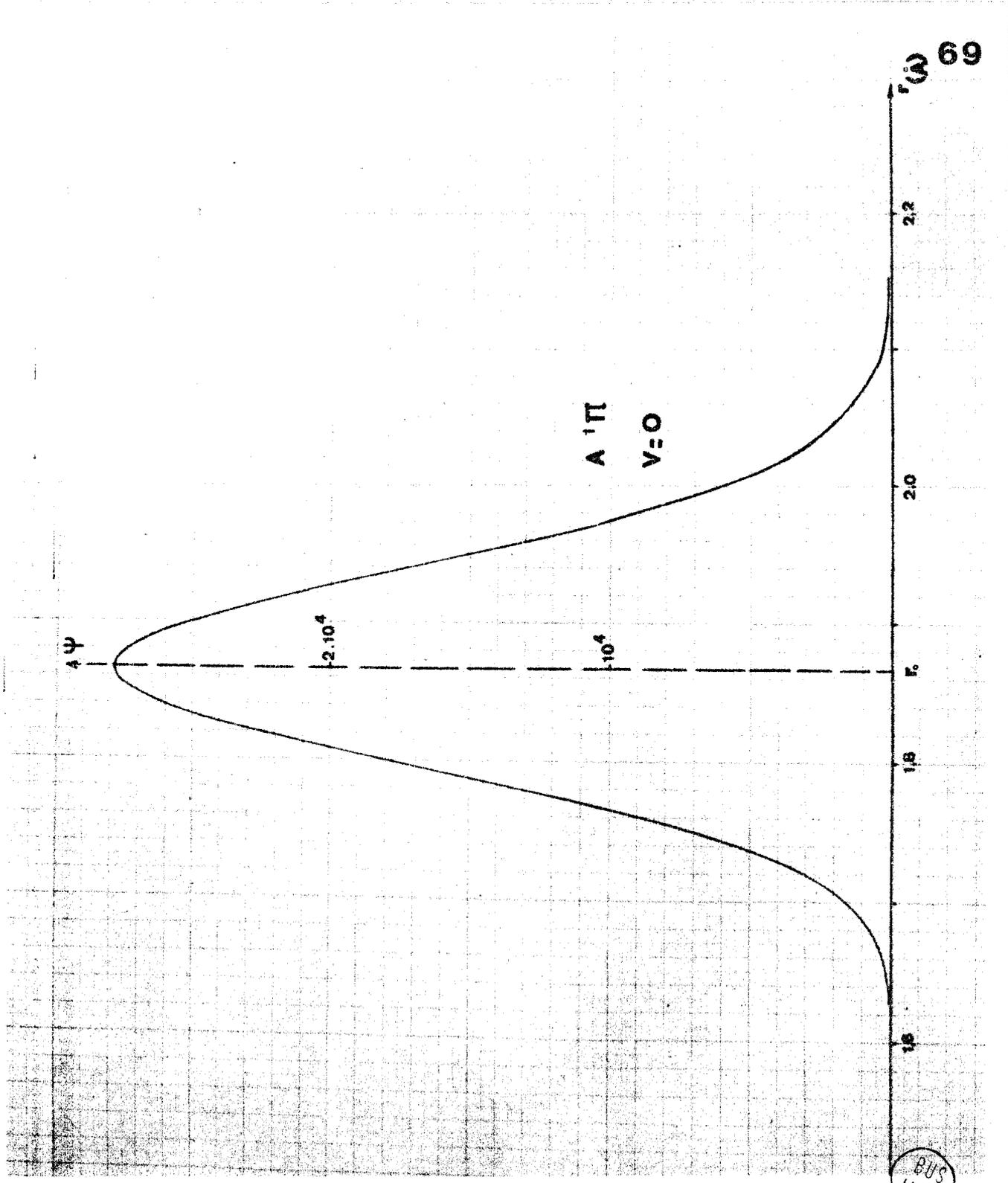
X	$\Psi$	$R_1$ en Å	$R_2$ en Å	X	$\Psi$	$R_1$ en Å	$R_2$ en Å
0,00	-19456	1,8841	1,8841	1,75	21564	1,7598	2,0235
0,05	-19334	1,8803	1,8878	1,80	21099	1,7564	2,0278
0,10	-18971	1,8766	1,8915	1,90	18904	1,7496	2,0365
0,15	-18372	1,8729	1,8953	2,00	18431	1,7429	2,0452
0,20	-17545	1,8692	1,8991	2,15	15903	1,7328	2,0585
0,30		1,8619	1,9066	2,30	13234	1,7227	2,0721
0,40	-12213	1,8546	1,9143	2,45	10647	1,7127	2,0859
0,55	- 6606	1,8438	1,9258	2,60	8293	1,7028	2,0999
0,70	- 305	1,8330	1,9375	2,75	6264	1,6929	2,1141
0,85	6033	1,8223	1,9493	2,90	4592	1,6831	2,1286
0,95	9974	1,8152	1,9573	3,05	3271	1,6732	2,1434
1,05	13509	1,8082	1,9653	3,15	2568	1,6667	2,1535
1,15	16521	1,8012	1,9734	3,30	1546	1,6570	2,1688
1,25	18928	1,7942	1,9816	3,45	1155	1,6473	2,1844
1,35	20688	1,7873	1,9898	3,60	744	1,6376	2,2004
1,40	21322	1,7838	1,9939	3,75	467	1,6280	2,2167
1,45	21793	1,7804	1,9981	3,90	285	1,6184	2,2334
1,50	22107	1,7769	2,0023	4,05	170	1,6088	2,2505
1,55	22269	1,7735	2,0065	4,15	118	1,6024	2,2621
1,60	22287	1,7700	2,0107	4,25	82	1,5960	2,2739
1,65	22168	1,7666	2,0149	4,40	46	1,5865	2,2920
1,70	21924	1,7632	2,0192				



Tableau III . 19 .

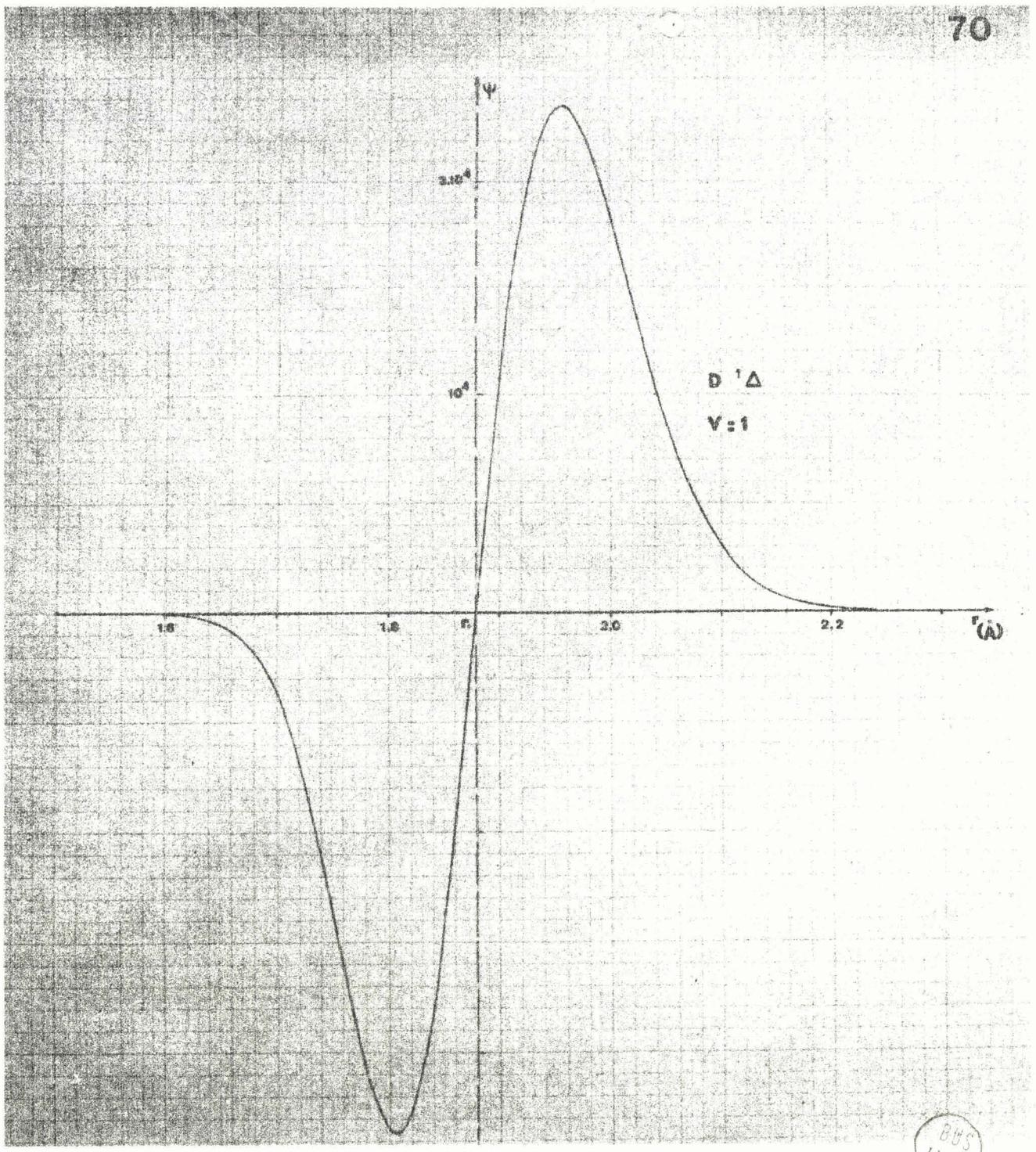
X	Ψ	R <sub>1</sub> en Å	R <sub>2</sub> en Å	X	Ψ	R <sub>1</sub> en Å	R <sub>2</sub> en Å
0,00	0000	1,8889	1,8889	2,00	21499	1,7477	2,0501
0,10	-4710	1,8815	1,8964	2,05	21527	1,7443	2,0545
0,20	-9093	1,8741	1,9039	2,10	21405	1,7409	2,0589
0,30	-12848	1,8667	1,9115	2,15	21145	1,7376	2,0634
0,40	-15720	1,8594	1,9191	2,20	20759	1,7342	2,0679
0,50	-17524	1,8522	1,9268	2,25	20261	1,7309	2,0724
0,55	-17988	1,8486	1,9307	2,30	19665	1,7275	2,0769
0,60	-18152	1,8450	1,9345	2,40	18234	1,7209	2,0861
0,65	-18014	1,8414	1,9384	2,50	16577	1,7142	2,0953
0,70	-17581	1,8378	1,9423	2,60	14794	1,7076	2,1047
0,75	-16862	1,8342	1,9463	2,75	12074	1,6977	2,1189
0,80	-15872	1,8307	1,9503	2,90	9499	1,6879	2,1335
0,85	-14631	1,8271	1,9542	3,05	7220	1,6781	2,1483
0,95	-11485	1,8201	1,9621	3,20	5310	1,6683	2,1634
1,05	-7641	1,8130	1,9701	3,35	3795	1,6586	2,1788
1,15	-3348	1,8060	1,9782	3,50	2615	1,6489	2,1945
1,25	1136	1,7990	1,9864	3,60	2010	1,6424	2,2052
1,35	5561	1,7921	1,9946	3,75	1323	1,6328	2,2215
1,45	9701	1,7852	2,0029	3,90	846	1,6232	2,2382
1,55	13369	1,7782	2,0113	4,00	618	1,6168	2,2495
1,65	16428	1,7714	2,0198	4,15	377	1,6072	2,2629
1,75	18788	1,7646	2,0283	4,25	268	1,6009	2,2787
1,85	20412	1,7578	2,0369	4,35	187	1,5945	2,2908
1,90	20949	1,7544	2,0413	4,50	107	1,5850	2,3092
1,95	21309	1,7511	2,0457	4,65	60	1,5755	2,3281





Etat  $A^1 \Pi, v = 0$ . Fonction d'onde.

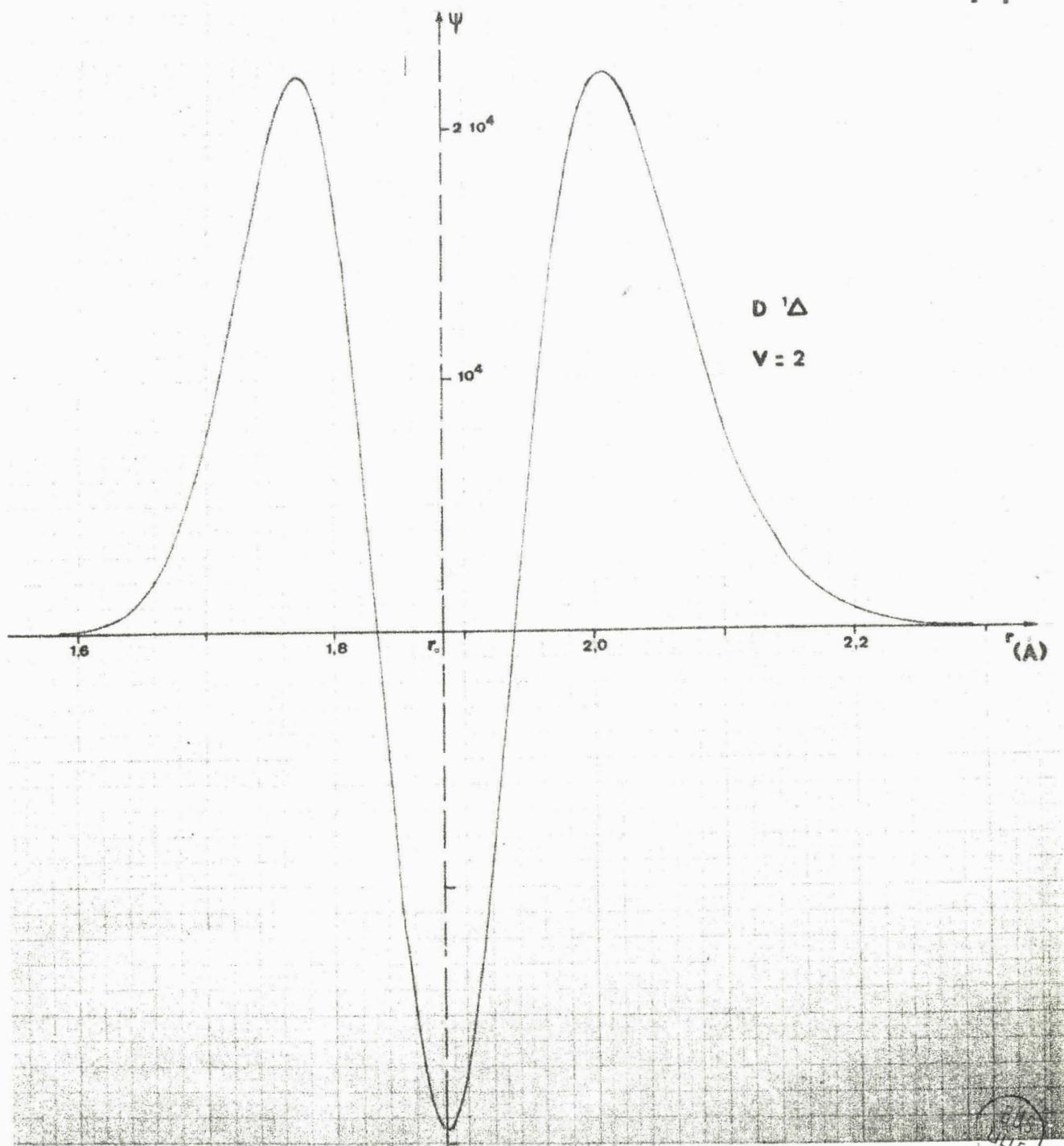
Figure III.5.



BUS  
LILLE

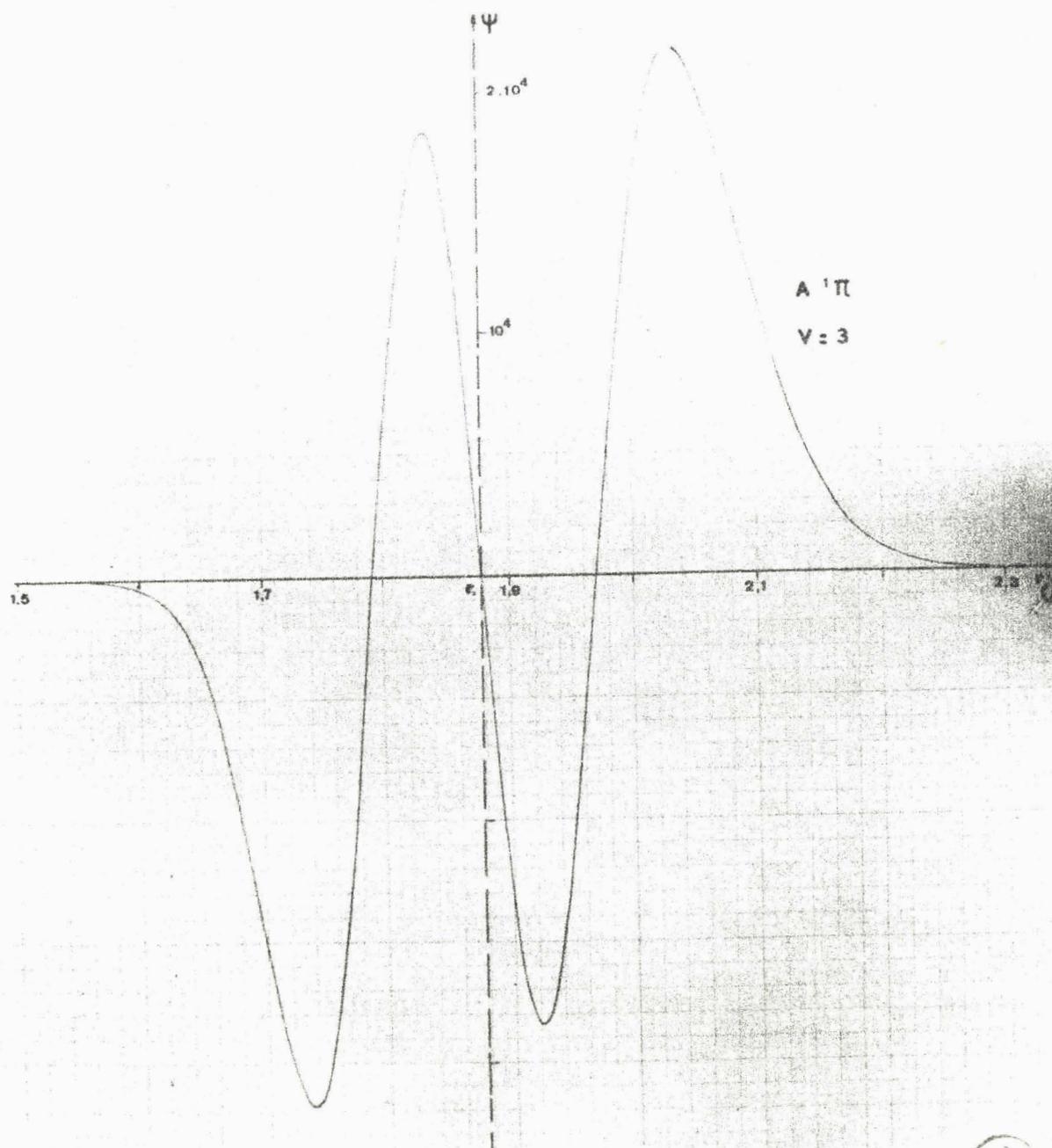
Etat  $D^1 \Delta$  .  $v = 1$ . Fonction d'onde.

Figure III.6.



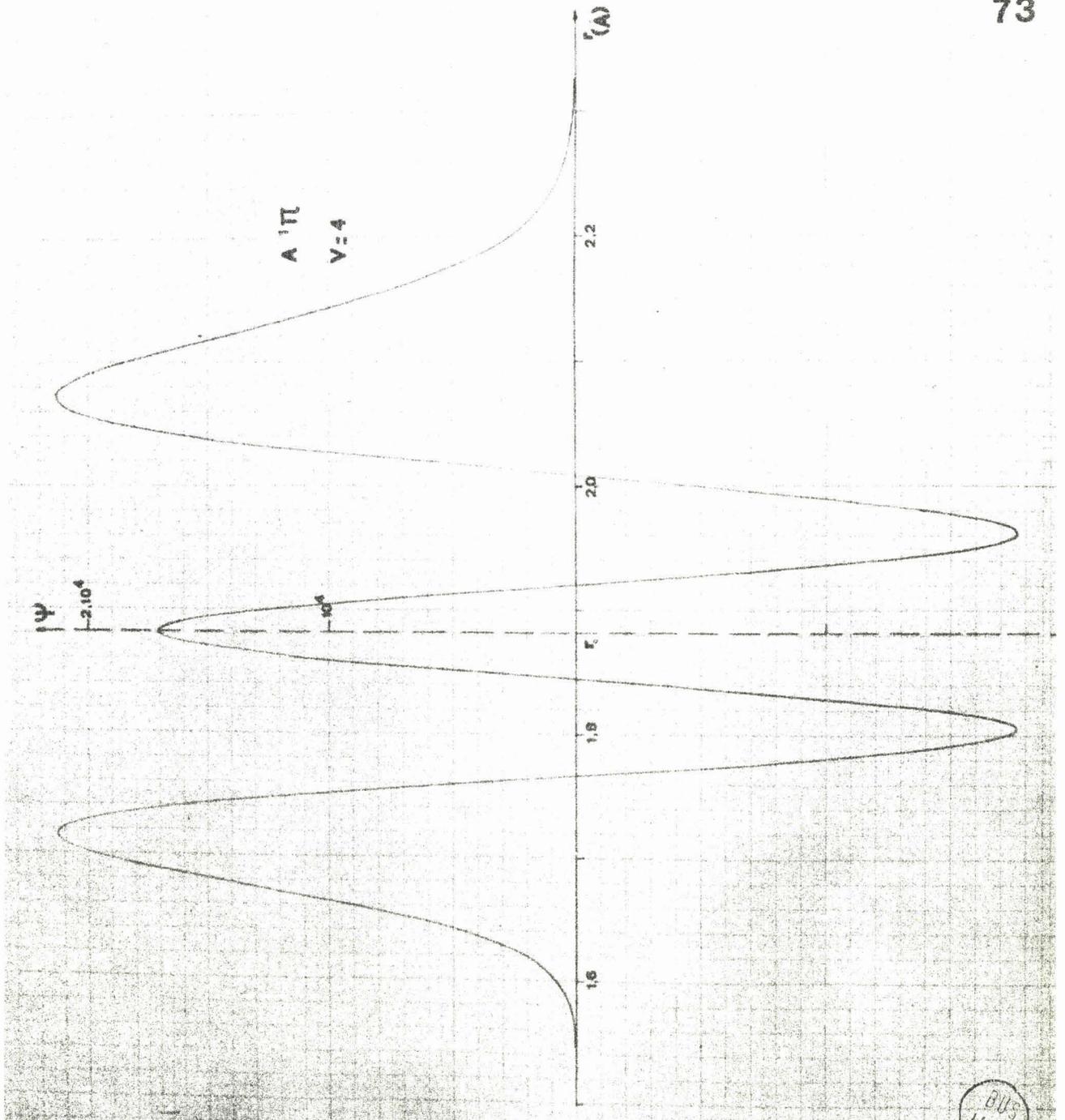
Etat  $D^1\Delta$  .  $v = 2$  . Fonction d'onde.

Figure III.7.

BUS  
LILLE

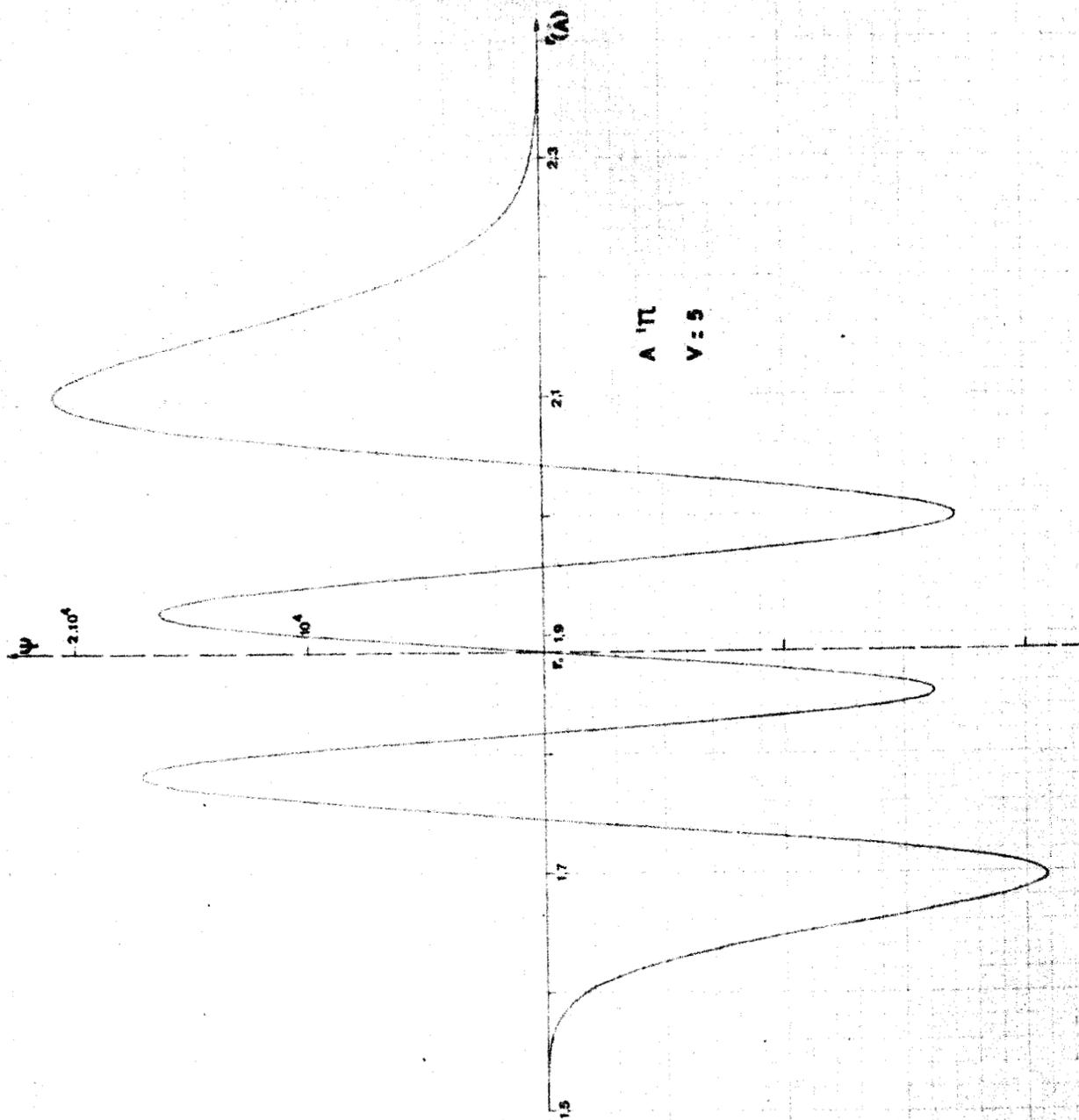
Etat A<sup>1</sup>Π . v = 3 . Fonction d'onde .

Figure \_III.8.



Etat  $A^1\Pi$  .  $v = 4$  . Fonction d'onde.

Figure III.9.



Etat  $A^1 \Pi$  .  $v = 5$ . Fonction d'onde.

Figure III.10.

UNIVERSITY  
LILLE

I.V. ESSAI SUR LES INTENSITES ET LES FACTEURS DE FRANCK ET CONDON

1°) Principe des intégrales de recouvrement et des facteurs de Franck et Condon

a/ Rappel de la théorie

L'intensité, en émission d'une bande correspondant à la transition entre deux états électroniques différents, est donnée par (9)

$$I = K N_{v'} E_{v',v''}^4 R^2$$

K étant une constante

$N_{v'}$ , la population dans le niveau  $v'$ ,  $E_{v',v''}$ , la quantité d'énergie mise en jeu dans la transition et R l'élément dematrice correspondant au moment électrique

$$R = M \int \Psi^{v'*} M \Psi^{v''} d\tau$$

En écrivant que  $\Psi = \Psi_e \Psi_v$   $\Psi_e$  = fonction d'onde des électrons

$\Psi_v$  = fonction d'onde de vibration

et

$$M = M_e + M_n$$

$M_e$  dépendant des électrons

$M_n$  dépendant des noyaux

et en utilisant le fait que les fonctions d'ondes caractérisant les états électroniques sont orthogonales, on parvient à

$$R = \int \Psi_{v'}^e \Psi_{v''}^{e*} dr \int M_e \Psi_{v'}^v \Psi_{v''}^{v*} d\tau$$

soit 
$$R = R_e(r) \int \Psi_{v'}^v \Psi_{v''}^{v*} dr$$

On peut remplacer  $R_e(r)$  par  $R_e(\bar{r}_{v',v''})$

avec 
$$\bar{r}_{v',v''} = \frac{\int \Psi_{v'}^v \Psi_{v''}^{v*} r dr}{\int \Psi_{v'}^v \Psi_{v''}^{v*} dr}$$

( $\bar{r}_{v',v''}$  étant communément appelé "r centroid")

en utilisant le fait que le principe de Franck et Condon suppose que  $R_e(r)$  varie lentement en fonction de r dans la plupart des cas (nous verrons plus loin si cette approximation est ap-

plicable à MgO dans le cas du système  $D^1 \Delta - A^1 \Pi$ .)

De sorte que nous pouvons écrire l'intensité des bandes en émission sous la forme :

$$I = K N_{v'} E_{v'v''}^4 R_e^2 (\bar{r}_{v'v''}) q_{v'v''}$$

$$\text{avec } q_{v'v''} = \left| \int \Psi^{v'} \Psi^{v''} dr \right|^2$$

$q_{v'v''}$  étant appelé "facteur de Franck et Condon"

#### b/ Méthodes diverses

L'étude des intégrales de recouvrement en général des facteurs de Franck et Condon et des "r centroïds" en particulier, a fait l'objet de nombreuses publications tant en France qu'en l'étranger.

Ruamps (35) a utilisé une nouvelle méthode de calcul des intégrales de recouvrement, particulièrement commode dans le cas de la séquence 0-0, dans le cas de l'oscillateur harmonique. Il a montré que dans le cas où  $v' = v''$ , l'intégrale de recouvrement pouvait s'écrire :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_{v'}^{v'} \Psi_{v''}^{v''} dr = e^{-\frac{\Delta^2}{4}} L_{v'}^0 \left( \frac{\Delta^2}{2} \right)$$

$$\text{avec } \Delta = (r_e^{v'} - r_e^{v''}) \left( 0,1725 \sqrt{\frac{\mu}{a}} \omega \right)$$

$$\sqrt{\omega} = \frac{\sqrt{\omega^{v'}} + \sqrt{\omega^{v''}}}{2}$$

$L_{v'}^0$  = polynôme de Laguerre défini par

$$L_n^a(x) = \frac{1}{n!} e^x x^{-a} \frac{d^n}{dx^n} (e^{-x} x^{n+a})$$

M. Bécart (10) a amélioré cette étude, a montré la possibilité de déterminer ainsi la distance d'équilibre des noyaux dans un état donné à partir de la connaissance de la distance d'équilibre dans l'autre état de la transition et du profil des intensités dans la séquence principale. Cette méthode a d'ailleurs

été reprise plus récemment par Prasad (36)

Une forme générale de calcul des facteurs de Franck et Condon a été mise au point par Jarman et Fraser (38). Cette méthode utilise les fonctions d'onde déterminées à partir du potentiel de Morse. Childs (38) a d'ailleurs apporté quelques améliorations de détail à cette méthode. Nicholls (39) a appliqué la méthode (37) au calcul des facteurs de Franck et Condon jusqu'à de hauts niveaux de vibration pour un très grand nombre de molécules et de systèmes, dont en particulier les systèmes ( $B^1 \Sigma - A^1 \Pi$ ) et ( $B^1 \Sigma - X^1 \Sigma$ ) de MgO (systèmes vert et rouge).

Le calcul des  $r$  centroïdes et l'étude de leurs propriétés ont été développés par Nicholls et Jarman (40). Plusieurs méthodes sont proposées :

- la méthode graphique a permis de montrer que  $\bar{r}_{00}$  est généralement un peu plus grand que  $\frac{r_{e1} + r_{e2}}{2}$  pour les systèmes dont les potentiels sont assez peu anharmoniques

- la méthode de "l'équation quadratique" utilise une équation en

$$x = e^{-\alpha \bar{r}_{v',v''}}$$

Elle n'est valable que dans la mesure où

$$0,01 \text{ \AA} < | r_{e1} - r_{e2} | < 0,25 \text{ \AA}$$

et où  $v'$  et  $v'' \leq 10$

- la méthode "de la différence", basée sur des travaux du type de ceux de Ruamps, Bécart ou Prasad, qui permet de déterminer

$$\Delta \bar{r} = \bar{r}_{v'+1, v'+1} - \bar{r}_{v', v''}$$

- La méthode directe qui nécessite la connaissance des fonctions  $\Psi_{v'}$  et  $\Psi_{v''}$ , est la plus précise mais aussi la plus fastidieuse.

## 2°) Méthode utilisée

### a/ Exposé de la méthode

Nous avons à notre disposition les courbes des fonctions d'onde tracées au III de ce chapitre. Nous avons donc fait

une intégration numérique point par point pour obtenir  $\int_0^{\infty} \Psi^I \Psi^{II} r$  en faisant varier  $r$  avec un pas de  $0,01 \text{ \AA}$ . Pour confirmer la validité de cette méthode de sommation discontinue par le rapport à l'intégration

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^I \Psi^{II} dr$$

nous avons porté graphiquement les valeurs  $\Psi^I \Psi^{II}$  en fonction de  $r$  pour deux cas

$$\begin{array}{ll} v^I = v^{II} = 1 & \text{système } C^1 \Sigma - \Delta^1 \Pi \\ v^I = 3 \quad v^{II} = 4 & \text{système } D^1 \Delta - \Delta^1 \Pi \end{array}$$

(figures III.11 et III.12) et nous avons effectué l'intégration à l'aide d'un périmètre polaire O.T.T 30.113 L. L'erreur commise dans les deux cas ne dépassant pas  $0,5 \%$ , nous pouvons admettre notre sommation discontinue comme une bonne approximation de l'intégration continue.

Pour calculer les  $r$  centroïdes, nous avons employé la même méthode, mais en calculant cette fois  $\int_0^{\infty} \Psi^I \Psi^{II} r$  en utilisant toujours le même pas pour la variation de  $r$ , et en faisant ensuite

$$\frac{\int_0^{\infty} \Psi^I \Psi^{II} r}{\int_0^{\infty} \Psi^I \Psi^{II}} = \bar{r}_{v^I v^{II}}$$

#### b/ Application à MgO

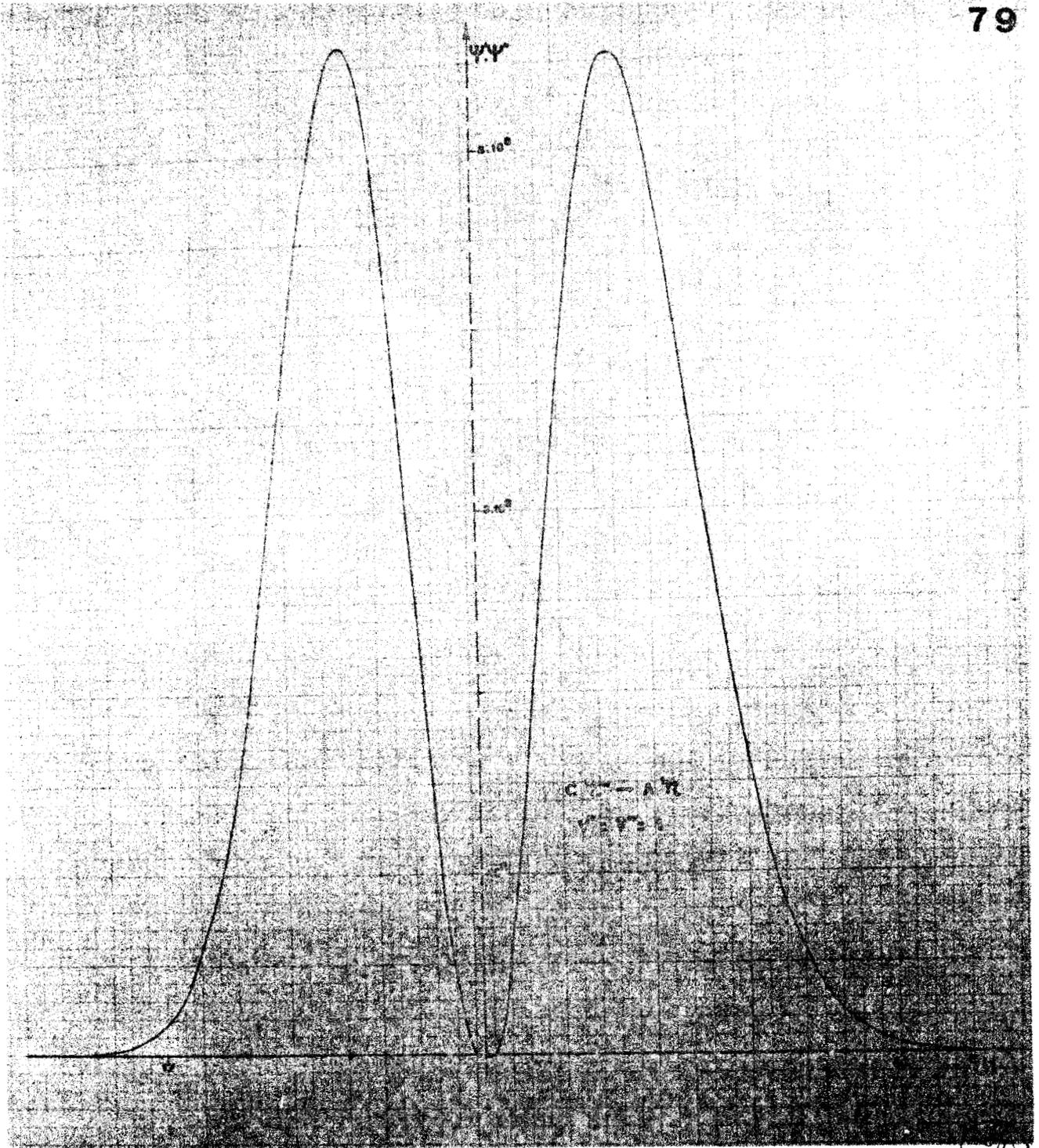
Pour obtenir les facteurs de Franck et Condon, nous avons dû normer nos fonctions d'onde en utilisant :

$$N^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^2 dr = 1$$

ou bien dans notre cas  $N^2 \int_0^{\infty} \Psi^2 r = 1$   
et en écrivant ensuite

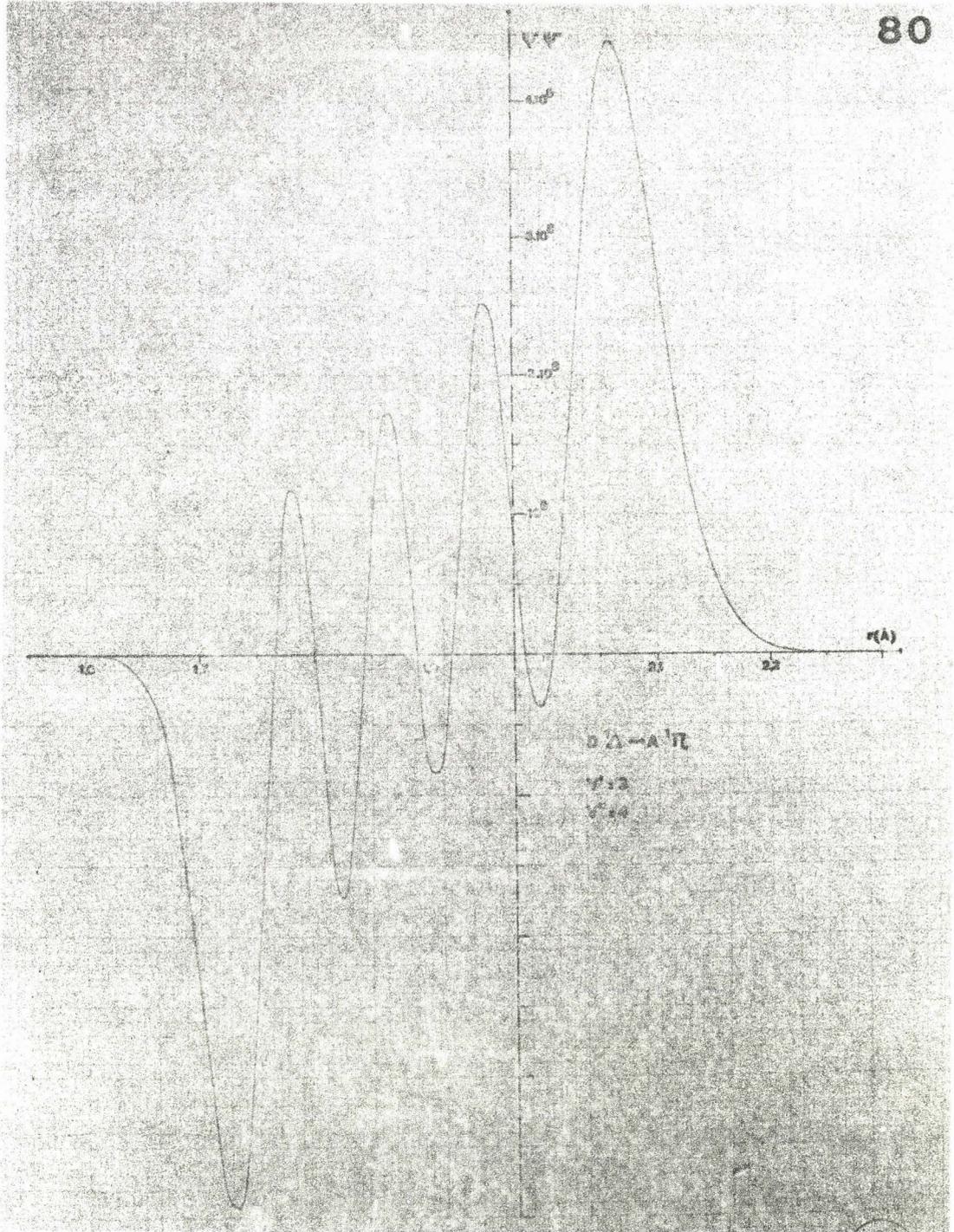
$$q_{v^I v^{II}} = \left| \frac{N^I N^{II} \int_0^{\infty} \Psi^I \Psi^{II} r}{r} \right|^2$$

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux (III.21) à (III.23)



Systeme  $C^1 \Sigma^{-A^1 \Pi}$  .  $v' = v'' = 1$  .

Courbe  $\psi'$   $\psi'' = f(r)$  . Figure III.11.



BUS  
LILLE

Systeme  $D^1 \Delta - A^1 \Pi$  ;  $v' = 3, v'' = 4$  .  
Courbe  $\psi' \psi'' = f(r)$  . Figure III.12.

	$\nu$	$\Sigma \psi^2 \times 10^{-10}$	$N^2 \times 10^{10}$	$M_5 \times 10$
$A^1 \Pi$	0	1,00248	0,99752	0,99876
	1	1,00786	0,99219	0,99609
	2	1,01704	0,98324	0,99159
	3	1,02637	0,97431	0,98707
	4	1,01137	0,98876	0,99436
$C^1 \Sigma^-$	0	1,00415	0,99587	0,99793
	1	1,01513	0,98510	0,99252
	2	1,02449	0,97608	0,98797
	3	1,02477	0,97583	0,98784
$D^1 \Delta$	0	1,00587	0,99416	0,99708
	1	1,01360	0,98654	0,99325
	2	1,02207	0,97840	0,98914
	3	1,03644	0,96484	0,98226

BMS  
LILLE

Tableau (III.21)

$v'$	$v''$	0	1	2	3	4	5
0		$10,002 \cdot 10^9$ 0,99604 0,9921 (0,994)	$0,876 \cdot 10^9$ 0,0037 0,0076 (0,006)				0,9997
1		$-0,872 \cdot 10^9$ -0,0036 0,0075 (0,006)	$9,987 \cdot 10^9$ 0,9881 0,9763 (0,978)	$1,404 \cdot 10^9$ 0,0138 0,0191 (0,016)			1,0029
2			$-1,374 \cdot 10^9$ -0,0133 0,0183 (0,017)	$9,900 \cdot 10^9$ 0,9710 0,9429 (0,952)	$1,873 \cdot 10^9$ 0,0183 0,0335 (0,032)		0,9947
3				$-1,890 \cdot 10^9$ -0,0184 0,0339 (0,032)	$9,822 \cdot 10^9$ 0,9523 0,9069 (0,438)	$2,373 \cdot 10^9$ 0,0232 0,0537 (0,053)	0,9945
S		0,9996	1,0022	0,9959			

BUS  
LILLE

Colonne S :  $\sum_{v'} q_{v'v''}$   
Ligne S :  $\sum_{v''} q_{v'v''}$   
1ère ligne :  $\sum \psi' \psi''$   
2ème ligne :  $N' N'' \sum \psi' \psi''$   
3ème ligne :  $q_{v'v''} = | N' N'' \sum \psi' \psi'' |^2$   
4ème ligne : valeurs de  $q_{v'v''}$  obtenues par Srivastava et Maheshwari (41)

$v^i v^{ii}$	0	1	2	3	4	S
0	$9,930 \cdot 10^9$ 0,9947 0,9894	$0,970 \cdot 10^9$ 0,0096 0,0093				0,9987
1	$-0,986 \cdot 10^9$ -0,0098 0,0095	$9,936 \cdot 10^9$ 0,9823 0,9649	$1,534 \cdot 10^9$ 0,0151 0,0228			0,9972
2		$-1,263 \cdot 10^9$ -0,0124 0,0155	$9,872 \cdot 10^9$ 0,9671 0,9353	$2,016 \cdot 10^9$ 0,0197 0,0387		0,9895
3			$-1,920 \cdot 10^9$ -0,0188 0,0353	$9,759 \cdot 10^9$ 0,9516 0,9055	$2,479 \cdot 10^9$ 0,0244 0,0593	1,0001
S	0,9989	0,9897	0,9934			



Colonne S :  $\Sigma_{v^i} q_{v^i v^{ii}}$   
 Ligne s :  $\Sigma_{v^{ii}} q_{v^i v^{ii}}$

1ère ligne :  $\Sigma \psi^i \psi^{ii}$   
 2ème ligne :  $N^i N^{ii} \Sigma \psi^i \psi^{ii}$   
 3ème ligne :  $q_{v^i v^{ii}} = | N^i N^{ii} \Sigma \psi^i \psi^{ii} |^2$

Systeme C<sup>1</sup>  $\Sigma - A^1 \Pi$  Tableau (III.23)

Nos résultats sont en bon accord avec la théorie de Franck et Condon selon laquelle, si  $r_e^i - r_e^{ii}$  est petit, la séquence principale est très favorisée par rapport aux autres séquences (ici  $r_e^i - r_e^{ii} = 0,009 \text{ \AA}$  pour  $C^1 \Sigma - A^1 \Pi$  et  $0,008 \text{ \AA}$  pour  $D^1 \Delta - A^1 \Pi$ ).

La comparaison avec les travaux de Srivastava et Maheshwari (41) qui ont utilisé la méthode préconisée par Fraser et Jarman (37) pour le calcul des  $q_{v^i, v^{ii}}$  de  $D^1 \Delta - A^1 \Pi$  montre une bonne concordance générale, malgré un désaccord pour la bande 3-3 qui semble dû à une erreur d'impression dans la publication. (41)

D'autre part, la règle  $\sum_{v^i, v^{ii}} q_{v^i, v^{ii}} = 1 = \sum_{v^i, v^{ii}} q_{v^i, v^{ii}}$  est vérifiée avec beaucoup de précision dans tous les cas, compte tenu du fait que seules les séquences  $\Delta v = 0, \Delta v = \pm 1$  ont été envisagées.

Le Calcul des r centroïdes n'a pas posé de problème de norme, les facteurs  $N^i$  et  $N^{ii}$  s'éliminent dans le rapport

$$\bar{r}_{v^i, v^{ii}} = \frac{\sum_{r} \psi^i \psi^{ii} r}{\sum_{r} \psi^i \psi^{ii}}$$

Géométriquement,  $\bar{r}_{v^i, v^{ii}}$  représente l'abscisse selon r du centre de l'aire représentée par l'intégrale de recouvrement. On peut remarquer que  $\bar{r}_{v^i, v^{ii}}$  n'est pas nécessairement la valeur de r pour laquelle la transition  $v^i \rightarrow v^{ii}$  est la plus probable. Ce n'est qu'une valeur moyenne utilisée dans l'hypothèse d'une faible variation du moment électrique en fonction de r.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux (III.24) et (III.25)

ii

$v''$	0	1	2	3	4
0	1,8733 (1,881)	2,4838 (2,041)			
1	1,2783	1,8838 (1,898)	2,4312 (2,043)		
2		1,3507	1,8957 (1,912)	2,4113 (2,046)	
3			1,4197	1,9065 (1,923)	2,3827 (2,049)

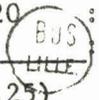
1ère ligne  $\bar{r}_{v''}$

2ème ligne valeurs de  $\bar{r}_{v''}$  obtenues par Srivastava et Maheshwari(41)

Système D<sup>1</sup> Δ - A<sup>1</sup> Π Tableau (III.24)

$v''$	0	1	2	3	4
0	1,8738	2,4364			
1	1,3468	1,8843	2,3855		
2		1,3049	1,8960	2,3764	
3			1,4318	1,9068	2,4820

$\bar{r}_{v''}$  Système C<sup>1</sup> Σ - A<sup>1</sup> Π . Tableau (III.25)



En ce qui concerne le système D1  $\Delta - A^1\Pi$  (le seul pour lequel une comparaison avec des travaux antérieurs soit possible), les valeurs de  $\bar{r}_{v^i v^j}$ , obtenues par notre méthode directe sont assez différentes de celles de Srivastava et Maheshwari (calculées par la méthode de l'équation quadratique donnée dans (40) ) en ce qui concerne la séquence  $\Delta v = 0$ , et notablement dissemblables dans le cas de la séquence  $\Delta v = -1$ . D'autre part, si la règle selon laquelle

$$\Delta \bar{r} = \bar{r}_{v^i+1, v^i+1} - \bar{r}_{v^i v^i}$$

est constant dans une séquence donnée est vérifiée pour  $\Delta v = 0$ , elle l'est beaucoup moins pour  $\Delta v = +1$ , presque pas pour  $\Delta v = -1$ . Pour cette dernière séquence,  $\bar{r}_{v^i v^j}$  varie d'ailleurs en sens contraire des deux autres.

Il semble également que, pour la séquence  $\Delta v = -1$ ,  $\bar{r}_{v^i v^j}$  varie d'une façon beaucoup plus nette et entre des limites plus larges que celles prévues par (41)

Pour ce qui est du système C<sup>1</sup>  $\Sigma - A^1\Pi$ , la règle précédemment énoncée est encore valable pour la séquence  $\Delta v = 0$ , mais ne l'est pas du tout pour les séquences  $\Delta v = \pm 1$ , pour lesquelles la variation de  $\bar{r}_{v^i v^j}$  n'est pas monotone mais présente un minimum pour les deux séquences quand  $v^i = 2$ . Nous n'avons pas encore pu, jusqu'à présent trouver une explication à cette anomalie.

Pour achever cette étude, nous avons voulu comparer les résultats théoriques que pouvaient laisser prévoir nos calculs de  $q_{v^i v^j}$  et de  $\bar{r}_{v^i v^j}$  avec les intensités mesurées dans différentes publications.

En ce qui concerne les séquences  $\Delta v = 0$  des deux systèmes considérés, la proportionnalité entre  $(q_{v^i v^j} \cdot v^{\frac{4}{3}})$  et l'intensité mesurée par Pesic et Gaydon (3) est vérifiée d'une manière très acceptable et on peut admettre que, pour ces deux séquences, la valeur de  $R_c(r)$  ne varie presque pas en fonction de  $r$  et que ce terme peut être considéré comme constant.

Mais, en ce qui concerne la séquence que nous avons identifiée au chapitre I comme étant la séquence  $\Delta v = -1$  du

système  $D^1 \Delta - A^1 \Pi$ , le désaccord est total entre les valeurs de l'intensité mesurées dans (3) et celles que laissait prévoir le calcul des valeurs correspondantes des  $(q_{V'V''} \nu^4)$ .

Il est probable que, pour cette séquence, l'approximation  $R_e(r) = \text{cste}$  n'est plus valable et qu'au contraire,  $R_e(r)$  varie assez fortement en fonction de  $r$ . Les variations notables des  $\overline{r_{V'V''}}$  pour cette même séquence (tableau (III.24)) et l'obtention difficile des bandes de cette séquence en fonction des conditions expérimentales tendraient à corroborer cette supposition. A ce sujet Nicholls (42), dans les conclusions qu'il tire d'une assez longue étude des probabilités de transition, souligne l'importance que peut prendre la variation du moment de transition électronique dans certains cas (introduisant parfois un facteur de l'ordre de cinq, ou plus encore).

D'autre part, Bates (43) émet l'hypothèse selon laquelle on peut s'attendre à une plus grande variation de  $R_e(r)$  lorsque la transition est du type  $\Delta \Lambda = \pm 1$ , ce qui est le cas pour le système  $D^1 \Delta - A^1 \Pi$  que lorsque la transition est du type  $\Delta \Lambda = 0$ .

Il semble donc que l'influence de  $R_e(r)$  n'est en aucun cas nécessairement négligeable au contraire.

## C O N C L U S I O N

La partie expérimentale de notre étude nous a permis de proposer le classement d'un certain nombre de bandes du spectre de la molécule Mg O en quatre séquences appartenant à trois systèmes différents. Nous avons pu vérifier de manière satisfaisante notre étude du spectre de rotation en le comparant aux résultats déjà obtenus par ailleurs.

Enfin, la partie théorique de cette étude nous a permis de proposer une explication partielle à la complexité du spectre de Mg O dans la région  $3\ 710\ \text{Å} - 3\ 720\ \text{Å}$ , et de vérifier en grande partie nos résultats expérimentaux.

La poursuite de l'étude du spectre de Mg O à l'aide de méthodes d'excitation nouvelles et l'utilisation d'appareillages améliorés nous permettront sous peu d'étendre nos investigations tant du point de vue expérimental que théorique.

---

B I B L I O G R A P H I E

- (1) - BARCOGK(H.D) Astrophys J 1945 . 102 . 154
- (2) - TRAJMAR (s) & EWING (G) Astrophys J 1965.142.1.77
- (3) - PESIC (D) & GAYDON (A.G) Proc. Phys. Soc 1959. 73. 244
- (4) - PESIC (D) Proc. Phys. Soc. 1960.76. 844
- (5) - BREWER (L) & TRAJMAR (S) J.Chem. Phys. 1962. 36. 1585
- (6) - TRAJMAR (S) & EWING (G) Symp. on. Molec. Struct. Spect. Colombus  
(Ohio) 1964
- (7) - SCHAMPS (J) D.E.A. Lille. 1967
- (8) - SCHAMPS (J) GANDARA (G) & BECART (M) J.Spect. du Canada (sous presse)
- (9) - HERZBERG. Spectra of Diatomic Molecules 1950 (Van Nostrand)
- (10) - BECART (M) Thèse Lille 1960.
- (11) - GANDARA (G) D.E.A. Lille.1966
- (12) - MAHIEU (J.M) D.E.A. Lille. 1965
- (13) - BREWER (L) TRAJMAR (S) & BERG (R.A) Astrophys. J. 1962. 135. 955
- (14) - RYDBERG (R) Z. Physik. 1932. 73. 376
- (15) - KLEIN (O) Z. Physik. 1932. 76.226
- (16) - REES (L.G) Proc. Phys. Soc. London. 1947; 59. 998
- (17) - MORSE (P.M) Phys. Rev. 1929. 34. 57
- (18) - DUNHAM (J.L) Phys. Rev. 1932. 41. 713.
- (19) - FLUVINAGE (P) Elements de Mécanique quantique.1955. P.169
- (20) - MANNING & ROSEN. Phys. Rev. 1933. 44. 953.
- (21) - POSCHL (G) & TELLER (E) Z.Physik. 1933.83. 143
- (22) - FYLLERAAS (E.A) Z.Physik. 1935.96.661
- (23) - COOLIDGE (A.S) JAMES (H.M) & VERNON (E.L) Phys. Rev. 1938.54.726.
- (24) - HULBURT (H.M) & HIRSCHFELDER (J.O).J.Chem. Phys. 1941. 9.61.
- (25) - LAGERQVIST (A) & ULLER (U). Arkiv.f. Fysik. 1949.21.459.
- (26) - KING (G.W) Spectroscopy and Molecular Structure.1964 (Holt,Rinehart  
& Winston) P.239.
- (27) - LANDAU (L) & LIFCHITZ (E). Mécanique Quantique 1966 (Mir-Moscou)  
P.331
- (28) - NUMBEROV (B).Publ.Obs.Cent. Astrophys. Russ. 1933. 2. 188

- (29) - NGUYEN TRONG HA, Journal de Physique. 1967. 28. 681.
- (30) - PILLOW (M.E) Proc. Phys. Soc. A. 1951. 64. 772.
- (31) - GRANDMONTAGNE (R) J. Phys. Rad. 1957. 18. 358.
- (32) - GRANDMONTAGNE (R) C.R. Acad. Sciences. 1957. 244. 2586.
- (33) - GRANDMONTAGNE (R) J. Phys. Rad. 1958. 12. 151
- (34) EIDO (R) Thèse de 3ème cycle. Lyon. 1959
- (35) - RUWAPS (J). Thèse Lille. 1957
- (36) - PRASAD (S.S) Proc. Phys. Soc. A. 1963. 81. 705.
- (37) - FRASER (F.W) & JARMAIN (W.R) Proc. Phys. Soc. A. 1953. 66. 1145.
- (38) - CHITDS (O.R.) J. Quant. Spect. Rad. Transfer. 1964. 4. 283.
- (39) - NICHOLLS (R.W) J. of Res. of. Nat. Bur. of. Stand. A.  
     { 1961. 65. 227. (1<sup>o</sup> partie)  
     { 1962. 66. 451. (2<sup>o</sup> partie)
- (40) - NICHOLLS (R.W) & JARMAIN (W.R). Proc. Phys. Soc.A. 1956. 69. 253.
- (41) - SRIVASTAVA (Y.P) & MAHESHWARI (R.G). Proc. Phys. Soc.A. 1967. 90. 1177
- (42) - NICHOLLS (R.W) Annales de Géophysique. 1958. 14. 208.
- (43) - DATES. Proc. Roy. Soc. A. 1949. 196. 217.

