58

THÈSE

présentée à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE Centre de 3° cycle d'Optique

en vue d'obtenir

le titre de Docteur de Spécialité en Physique (Option Spectroscopie)

par

Pierre CARETTE

Contribution à l'étude des spectres des molécules La₂ et LaO

Membres du Jury : M. BECART, Président.

M. SCHILTZ, Rapporteur.

M. MONTEL, Examinateur.

UNIVERSITE DE LILLE

Faculté 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 Automatique.

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 Automatique
	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	Géologie et Minéralogie
	DESCOMBES	Mathématiques Pures
	DURCHON	Biologie et Physiologie Animales
	FOURET	Physique
	CABILLARD	Electronique, Electrotechnique et Automatique
	GLACET	Chimie

GONTIER

Mathématiques Appliquées

HEIM DE BALSAC

Biologie et Physiologie Animales

HEUBEL

Chimie

HOCQUETTE

Biologie Végétale

LEBRUN

Electronique, Electrotechnique et Automatique

Mle LENOBLE

Physique

LINDER

Biologie Végétale

LURQUIN

Chimie

MARTINOT-LAGARDE

Mathématiques Appliquées

Mle MARQUET

Mathématiques Pores

MONTARIOL MONTREUIL

Chimie Chimie

MORIAMEZ

Physique

PARREAU

Mathématiques Pures

PEREZ

Physique

PHAM MAU OUAN

Mathématiques Pures Sciences de la Terre

PROUVOST SAVARD

Chimie Physique

SCHILTZ SCHALLER

Biologie et Physiologie Animales

Mme SCHWARTZ

Mathématiques Pures

TILLIEU

Physique Chimie

TRIDOT

Mathématiques Pures

VAILLANT VIDAL

Automatique Théorique et Appliquée

WATERLOT

Sciences de la Terre

WERTHEIMER

Physique

Maîtres de Conférences.

MM. AUBIN

Mathématiques Pures Mécanique des Fluides

BEGHIN BELLET

Physique

BENABOU

Mathématiques Pures

BILLARD

Physique

BOILLET

Physique

BUI TRONG LIEU

Mathématiques Pures Biologie Animale Calcul Numérique

CAPURON CARREZ

Mathématiques Pures

CHERRUAULT CORTOIS

Physique Chimie

DEVRAINNE Mme DRAN

Chimie

GOUDMAND

Chimie

GUILBAULT

Biologie et Physiologie Animales

GUILLAUME

Biologie Végétale

HUARD DE LA MARRE Mathématiques Appliquées

JOLY

Biologie et Physiologie Animales

LABLACHE-COMBIER Chimie

LACOSTE

Biologie Végétale

LANDAIS

Chimie

LAURENT

Mathématiques

LEHMANN Mathématiques Pures
Mme LEHMANN Mathématiques Pures

LOUCHEUX Chimie
MAES Physique

MONSIGNY Chimie Biologique

MONTEL Physique

PANET Electronique, Electrotechnique et Automatique

PARSY Mathématiques Pures

PONSOLLE Chimie CSU Valenciennes

RACZY Physique

ROBERT Calcul Numérique

SAADA Physique

SALMER Radioélectricité et Electronique

SEGARD Chimie

Mme ZINN-JUSTIN Mathématiques Pures

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES

SPECTRES DES MOLECULES La₂ et LaO

INTRODUCTION

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie Optique de la Faculté des Sciences de LILLE sous la direction de Monsieur le Professeur J. SCHILTZ. Je tiens à exprimer ma vive gratitude à Monsieur le Professeur SCHILTZ pour les conseils et les encouragements qu'il m'a prodigués.

Je remercie Monsieur le Professeur BECART qui m'a fait 1'honneur de présider le Jury de cette thèse. Je remercie également Monsieur le Professeur MONTEL qui a accepté d'en être membre.

Que mes camarades de Laboratoire trouvent ici l'expression de ma reconnaissance, en particulier R. HOUDART, J.L. BOCQUET et J.M. BLONDEAU qui a étroitement collaboré à cette étude.

Enfin, je remercie les membres du personnel technique et administratif et tous ceux qui ont participé, de près ou de loin, à ce travail.

INTRODUCTION

L'étude spectroscopique des spectres d'émission des molécules contenant du lanthane présente un intérêt certain pour l'astrophysique depuis que P.C. KEENAN (II) a mis en évidence la présence de lanthane dans certaines étoiles de type S.

Le spectre de la molécule La 0 est actuellement relativement bien connu et a été l'objet de nombreuses publications. C'est pourquoi il nous a paru nécessaire de faire le point des travaux concernant cette molécule (chapitre I), ce qui nous a permis de mettre à l'épreuve nos techniques et notre matériel dans ce domaine de recherche (chapitre II).

Au cours de notre réinvestigation du spectre de vibration de La O, nous avons mis en évidence un spectre nouveau que nous attribuons à la molécule La, (chapitre III).

Enfin l'analyse de la rotation du système bleu de La O nous a permis de calculer les constantes de rotation de cette molécule dans l'état $C^2\pi$ (chapitre IV).

CHAPITRE 1

ETAT ACTUEL DE LA CONNAISSANCE

DE LA MOLECULE LaO

APERCU HISTORIQUE

La première étude systématique et détaillée de l'ensemble du spectre de la molécule La O a été effectuée par W. JEVONS (8), W.J. MEGGERS et J.A. WHEELER (13). Les observations antérieures avaient été résumées par KAYSER (10) et les bandes les plus caractéristiques avaient été étudiées à grande dispersion par J. OKUBO (16), H. AUERBACH (2) et J. QUERBACH (17). R. MECKE (12) fut le premier à proposer une analyse quantique des bandes de La O.

Actuellement le classement généralement admis est celui proposé par W.F. MEGGERS et J.A. WHEELER et revu par L.W. JOHNSON et R.C. JOHNSON (9), par F.A. JENKINS et A. HARVEY (5) et par S. HAUTECLER et B. ROSEN (6).

Enfin, l'analyse de la rotation des systèmes rouge et jaunevert de LaO a été entreprise par Lars AKERLIND (1).

LES DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

1°) Les sources

Les plus anciens expérimentateurs utilisaient comme source la "flamme de carbone" produite en chauffant à 3000°C une baguette de graphite exposée à l'air et recouverte d'oxyde de lanthane ${\rm La_2^0}_3$ très pur (Gatterer).

Plus récemment la source était constituée par un arc électrique ordinaire dans lequel on introduisait un sel de lanthane. JEVONS utilisait un arc au charbon et du nitrate de lanthane, MEGGERS et WHEELER un arc à électrodes d'argent et du chlorure ou de l'oxalate de lanthane, HAUTECLER et ROSEN un arc au charbon avec de l'oxyde de lanthane La₂0₃ dans le creuset de la cathode et AKERLIND un arc au charbon ou à électrodes de cuivre et du chlorure de lanthane.

L'avantage de ces sources est qu'elles sont très intenses et permettent des temps de pose raisonnables à grande dispersion.

Jusqu'à maintenant la seule source qui ne soit pas un arc électrique a été employée par R. BACIS (3) qui a entrepris une étude à très haute résolution à l'aide d'une lampe à cathode creuse spécialement conçue pour l'étude des composés réfractaires : le bloc cathodique est en acier ou en aluminium ; la paroi de la cavité est recouverte d'un alliage obtenu par frittage de deux constituants en poudre (35 p. cent de limaille de lanthane et 65 p. cent d'oxyde de lanthane La₂0₃) ; cette couche d'alliage a environ un millimètre d'épaisseur. La lampe travaille sous atmosphère d'argon.

2°) Les spectromètres

Nous nous bornons ici à indiquer les principales caractéristiques des spectromètres utilisés par les différents auteurs.

a) MEGGERS et WHEELER

Deux réseaux concaves de 6,55 m de rayon de courbure. L'un comportant 295 traits au millimètre et destiné au rouge et à l'infra-rouge (dispersion de 10,4 Å/mm), l'autre comportant 787 traits au millimètre et destiné au bleu et au vert (dispersion de 1,8 Å/mm).

b) HAUTECLER et ROSEN

Un réseau concave de 6 m de rayon de courbure en montage WADSWORTH (dispersion de 5 A/mm).

Un réseau concave de 6 m de rayon de courbure en montage PASCHEN (dispersion de 2,5 A/mm).

c) AKERLIND

Un réseau concave de 10,7 m de rayon de courbure, comportant 119000 traits en tout (dispersion de 0,72 Å/mm à 5.600 Å et 0,68 Å/mm à 7.000 Å) pour le système jaune-vert et la bande 1,0 du système rouge du spectre de LaO.

Un réseau concave de 6,4 m de rayon de courbure, comportant 165.000 traits en tout pour les bandes 0,0 et 0,1 du système rouge de LaO (dispersion de 1,13 A/mm pour la zone 7.400 A - 8.500 A).

d) BACIS

Un spectromètre Hypeac de résolvance R = 450.000.

RESULTATS

1°) Les systèmes de bandes de La0

On attribue actuellement au spectre de LaO quatre systèmes de bandes comprenant plus de 350 bandes en tout.

- a) Le système rouge $A^2\pi \to X^4\Sigma$ s'étendant de 9.730 A à 6.860 A et comportant environ 150 bandes dégradées vers le rouge. La séparation considérable du doublet électronique (pour l'état $A^2\pi$, $\Delta v = 864$ cm⁻¹) entraîne une large séparation des deux sous-systèmes $2\pi_1 \to X^4\Sigma$ et $2H_3 \to X^4\Sigma$.
- b) Le système jaune-vert $B^2\Sigma \rightarrow X^4\Sigma$ s'étendant de 6.450 Å à 5.015 Å dont les bandes sont dégradées vers le rouge.
- c) Le système bleu $C^2\pi \to X^4\Sigma$ s'étendant de 4.625 Å à 4.340 Å dont les bandes sont dégradées vers le rouge et dont les deux soussystèmes sont nettement séparés.
- d) Le système ultra-violet D \rightarrow X⁴ Σ s'étendant de 3.710 Å à 3.450 Å dont les bandes sont dégradées vers le violet et peuvent être classées en deux systèmes D-X et F-X. Le classement de ce système ne semble pas définitif.
- e) En plus de ces quatre systèmes il existe un certain nombre de bandes dégradées vers le violet dans la région 6.430 Å 6.825 Å que S. HAUTECLER et B. ROSEN supposent pouvoir appar-

tenir à un système G. Ce classement est encore incertain.

2°) Les constantes de vibration.

Les constantes de vibration calculées par MEGGERS et WHEELER, HAUTECLER et ROSEN, sont résumées dans le tableau ci-dessous.

(((ETAT (: : ωe(cm ⁻¹)	: : ωexe(cm ⁻¹)	: : De(cm ⁻¹)
((D	: :	:	
$C^2\Pi_3$: 788,2	2,52	61630
$\begin{pmatrix} & c^2 \Pi_{\frac{1}{2}} \\ \end{pmatrix}$; 782,7	2,39	: 64080
$B^2\Sigma$	732,9	1,84	72980
$(A^2\Pi_{\frac{3}{2}})$: 754,2	2,07	68700
$A^2\Pi_{\frac{1}{2}}$	756,5	2,18	: 65630
(G	:	; !	: :
(Χ _τ Σ	: : 811,6 :	2,23	:

3°) Les constantes de rotation.

Lars AKERLIND (1) a analysé la structure de rotation des bandes 0,0 et 1,0 de ${}^2\Pi_{\frac{3}{2}}$ - ${}^4\Sigma$, de la bande 0,1 de ${}^2\Pi_{\frac{1}{2}}$ - ${}^4\Sigma$ du système rouge et des bandes 0-0, 1-0 et 0,1 du système jaune-vert de LaO.

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau cidessous.

((ETAT	B (cm ⁻¹)	D (cm ⁻¹)	α (cm ⁻¹)	: τ e (cm)
($B = 0$; $V = 1$;	0,3405	$0,25 \times 10^{-6}$ $0,20 \times 10^{-6}$	0,0017	: : : 1,825x10 ⁻⁸ :
v = 0	0,3463	0,31x10 ⁻⁶	0,0017	1,840x10 ⁻⁸
(0,3519 : 0,3505 :	0,26.10 ⁻⁶ 0,26.10 ⁻⁶	; ; ; 0,0014 ;	: : 1,825x10 ⁻⁸ :

$$B^{2}\Sigma - X^{4}\Sigma \begin{cases} \gamma'_{1} = 0,256 \text{ cm}^{-1} \\ \gamma'_{1} = 0,255 \text{ cm}^{-1} \end{cases} 3E'' = 0,48 \text{ cm}^{-1} \qquad \sigma_{oo} = 17837,8 \text{ cm}^{-1} \end{cases}$$

$$A^{2}\Pi_{\frac{3}{2}} - X^{4}\Sigma \qquad \sigma_{oo} = 13497,63 \text{ cm}^{-1}$$

$$A^{2}\Pi_{\frac{1}{2}} - X^{4}\Sigma \qquad a = 0,267 \text{ cm}^{-1} \qquad \sigma_{oo} = 12635,65 \text{ cm}^{-1}$$

$$A^{2}\Pi - X^{4}\Sigma \qquad A = 862,6 \text{ cm}^{-1} \qquad \sigma_{oo} = 12635,65 \text{ cm}^{-1}$$

BUS

CHAPITRE 2

APPAREILLAGE

LE FOUR DE KING

l°) Caractéristiques générales

Notre source est un four électrique en laiton à résistance de carbone, refroidi par eau, conçu par J. RUAMPS (18) modifié par J. SCHILTZ (19). (figure 1).

Le tube de carbone résistant dans lequel est placé le corps à vaporiser est encastré dans des logements creusés dans les joues C du four et maintenu en place grâce aux embouts coniques de graphite D. Le contact électrique est assuré par la pression exercée sur la joue C par le serpentin de refroidissement arrière A qui forme ressort. Le courant est amené par quatre grosses tresses de cuivre directement reliées aux flasques avant et arrière. L'avant et l'arrière du four sont isolés par un joint torique T protégé du rayonnement par un décrochement annulaire prévu dans la masse du four.

2°) L'alimentation électrique.

Le four est alimenté par un montage de Giroz (figure 2) qui permet de ne pas trop déséquilibrer le secteur triphasé.

Le secteur est branché en étoile, après traversée d'un transformateur 380-220V et des ampèremètres de contrôle A₁, A₂, A₃, aux trois enroulements d'un auto-transformateur triphasé Variac. A la sortie, sont montés en triangle : le condensateur C, l'inductance L et le primaire D du transformateur d'intensité T qui se comporte comme une résistance pure R

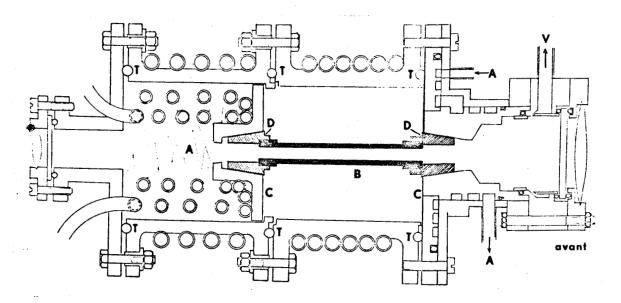


fig. 1 - Le four de King

A-circuit de refroidissement

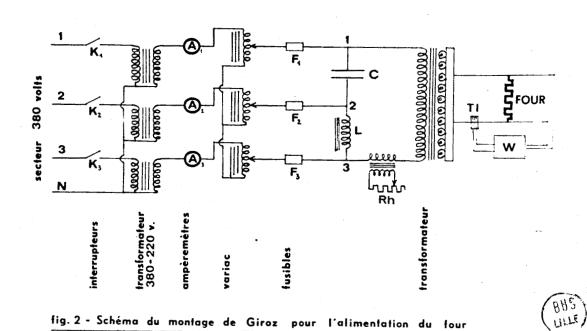
B-tube en carbone

C-électrodes d'amenée de courant

D-embouts

T-joints toriques

V-vers la pompe à vide



(résistance du four).

R. variant avec la température du four, on ne peut exactement l'adapter aux caractéristiques du circuit, c'est pourquoi le secondaire du transformateur T comporte douze secondaires de trois volts chacun.

La tension de sortie fournie par le gros Variac triphasé étant discontinue (elle varie par bonds de IV), le rhéostat Rh permet un réglage fin. W est un wattmètre qui permet de mesurer la puissance dissipée dans le four.

Cette alimentation permet d'obtenir une puissance supérieure à 10 kw et des courants de 800 à 1000 ampères.

3°) Les fours de carbone.

L'utilisation de spectrographes à réseau nécessite des temps de pose relativement longs (au minimum dix minutes), il faut donc ne pas vaporiser le métal trop vite pour avoir le temps d'enregistrer le spectre. Mais, pour obtenir une émission, il est nécessaire de porter les vapeurs à assez haute température. Pour satisfaire à ces deux impératifs on utilise un tube de carbone résistant dont la longueur comprend deux parties de sections différentes (figure 3). La partie de faible section a une résistance plus élevée que celle de la partie de forte section. Par conséquent la partie de faible section est la plus chaude. On place donc le morceau de métal dans la partie de forte section que l'on dispose à l'arrière du four de King. Spontanément les vapeurs métalliques ont tendance à se condenser dans le fond du four plus froid. On les ramène vers l'avant du tube de carbone grâce à un léger balayage gazeux, elles sont alors portées à haute température et on peut espérer obtenir un spectre d'émission sans que le métal disparaisse trop rapidement.

Un dégazage énergique des fours est nécessaire avant leur utilisation pour éliminer les impuretés les plus gênantes, en particulier le soufre : pour cela on chauffe le four de carbone vers 2600° C sans interrompre le pompage. Vingt minutes de dégazage suffisent pour faire disparaître le spectre de CS dont les bandes s'étendent de 2400 Å à 3300 Å et affaiblir considérablement les raies du sodium et du potassium.

4°) Dispositif de pompage et de balayage du four.

La figure 4 montre comment est réalisé le dispositif de pompage et de balayage. En remplissant d'un gaz approprié le réservoir R et en faisant le vide dans le réservoir R', on peut, grâce aux fuites réglables F et F', établir un courant gazeux de l'arrière vers l'avant du four. Toutes les conduites de ce montage sont réalisées en cuivre soudé. Les robinets sont des robinets à membrane "Speedivac".

5°) Mesure de la température.

On mesure directement la température à l'intérieur du four à l'aide d'un pyromètre optique "Pyro". On a ainsi un moyen de contrôle permanent qui permet de déterminer la température d'apparition du spectre.

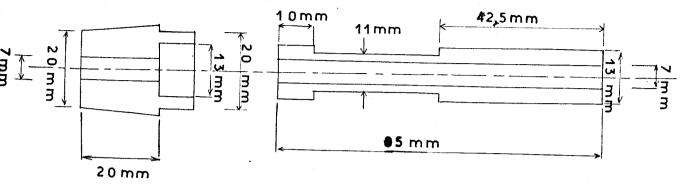


figure 3: four de carbone

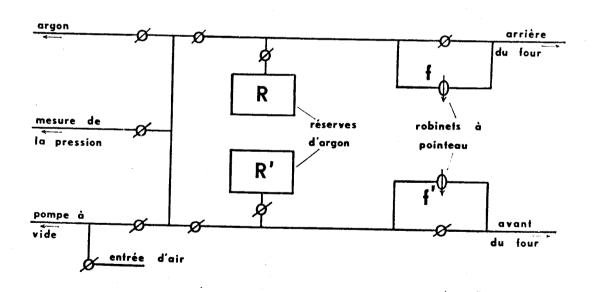


figure 4 : dispositif de pompage



LES SPECTROGRAPHES

A - ETUDE A FAIBLE DISPERSION

L'étude préliminaire du spectre de LaO à faible dispersion a été faite à l'aide d'un spectrographe à prisme de quartz de type "Z3" Jobin et Yvon qui donne un spectre plan de 540 mm entre 2050 Å et 9000 Å. (figure 5).

Le système dispersif est un prisme de Cornu à 65°, de hauteur d'arêtes de 52 mm, auquel est associé un objectif de chambre triple, aplanétique, de 1900 mm de focale.

Ce spectrographe est particulièrement bien adapté à une étude spectrale dans l'ultra-violet (figure 6) et sa dispersion reste suffisante pour une étude préliminaire dans le visible et même le proche infra-rouge. On peut tirer dix spectres sur film de 35 mm sans avoir à recharger l'appareil.

B - ETUDE A GRANDE DISPERSION

Cette étude a été menée à bien à l'aide de deux spectrographes à réseaux différents selon la région spectrale concernée.

1°) Le spectrographe à réseau de 4 m de focale

a) Description.

Ce spectrographe, construit par J. BROCHARD et

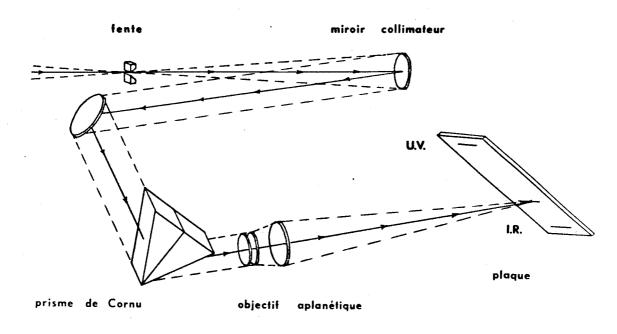
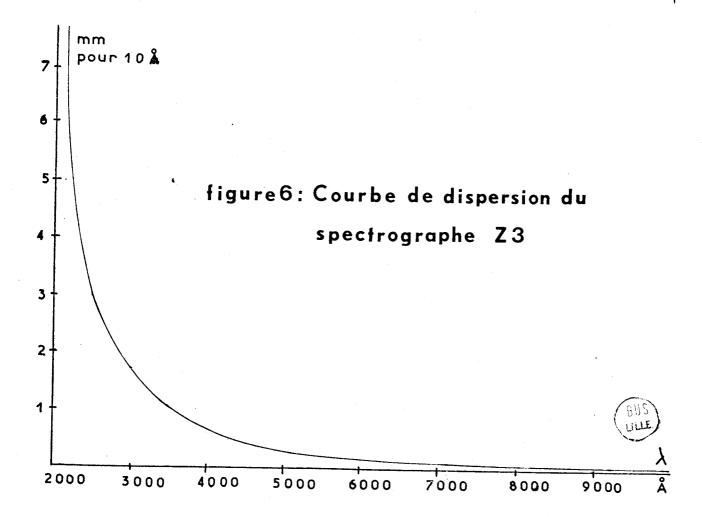


fig. 5 - Schéma du spectrographe Z 3



modifié par M.M. NIAY (15) et THIBAULT (20) est un spectrographe à réseau à montage de Littrov (figure 7).

Le réseau est un réseau à échelettes "Bausch et Lomb" de dimensions : 220 mm x 110 mm x 30 mm, comportant 1200 traits au mm. Son angle de blaze est de 36°52' (longueur d'onde de blaze : 10 000 Å dans le premier ordre). Sa résolvance théorique est de 264 000 dans le premier ordre.

Le miroir aluminé de 4 m de focale, de 40 cm de diamètre, est placé à 2 m du réseau afin d'avoir un bon stigmatisme. Le champ photographique a une largeur de 25 cm et est pratiquement entièrement utilisable.

Ce spectrographe présente l'avantage d'avoir une dispersion élevée (environ 1 A/mm dans le deuxième ordre). Le dispositif de rotation du réseau conçu pour un réseau de 300 traits par millimètre utilisé entre le 8° et le 16° ordre a été conservé provisoirement; il en résulte qu'une plage de longueurs d'onde s'étendant de 5450 Å à 7300 Å est inaccessible. La vis de commande de la rotation du réseau est trop petite, compte tenu de la disposition des différents organes.

b) Montage optique annexe

Nous avons utilisé le montage optique représenté

sur la figure 8. La lentille L₁ solidaire du four donne une image de l'extrémité arrière du four de carbone sur le diaphragme O porté par la lentille L₂. Cette dernière forme l'image de l'extrémité avant de la résistance sur la fente F du spectrographe. La lentille L₃, placée contre la fente donne une image de D sur le réseau R.

En mettant l'oeil à l'emplacement du châssis photographique, on règle le centrage du système jusqu'à ce que le réseau soit parfaitement couvert pour l'utiliser dans les meilleures conditions possibles. L'ensemble des diaphragmes D et C élimine la lumière provenant des parois du four.

2°) Le spectrographe à réseau de 2 m de focale.

a) Description.

Dans la région spectrale inaccessible à l'aide du spectrographe de 4 m de focale, nous avons utilisé le spectrographe à réseau mis au point par J. SCHILTZ (19).

Il comporte un réseau de 2160 traits par millimètre, de dimensions : 65 mm x 55 mm, et un achromat de 2 m de focale. Sa résolvance théorique est,
dans le premier ordre, de 140 000. La dispersion
atteinte est de l'ordre de 2 Å par millimètre dans
la région considérée.

La largeur du champ photographique étant de 25 cm, la portion de spectre utilisable s'étend sur une

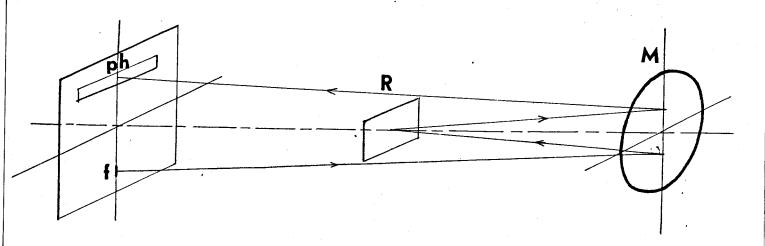


figure 7: Spectrographe de 4 m de focale

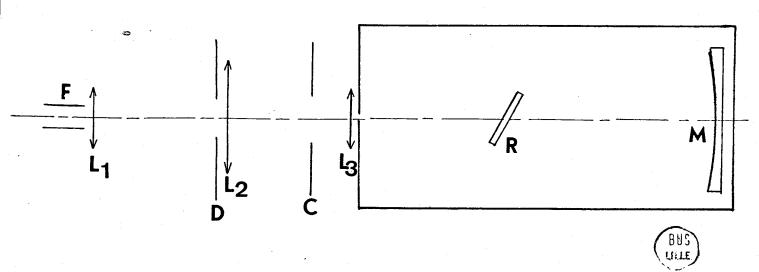


figure 8: Montage optique annexe

plage de 400 A environ.

b) Montage optique annexe.

Le montage optique (figure 9) est identique à celui décrit pour le spectrographe à dispersion linéaire à cette différence près que la lentille L_3 forme l'image de D sur l'achromat L_4 .

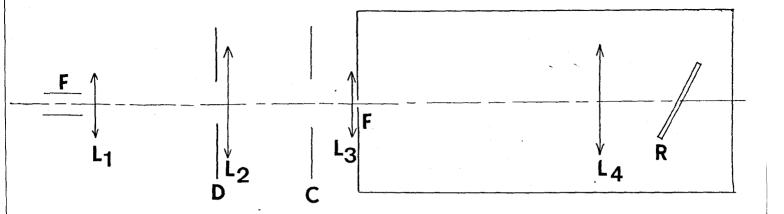
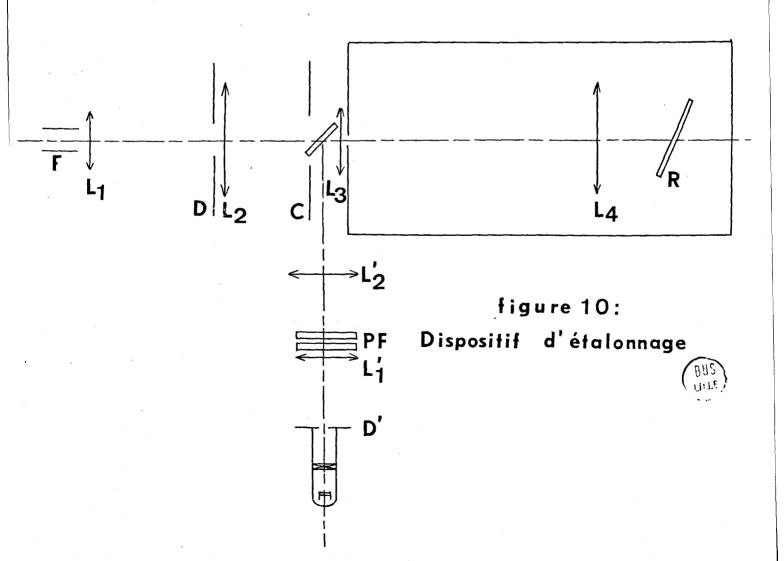


figure 9: Montage optique annexe



ETALONNAGE DES SPECTRES

1°) ETALONNAGE DES SPECTRES A FAIBLE DISPERSION

Le spectrographe "Z3" comporte une échelle de longueur d'onde pouvant être imprimée directement sur la survace sensible du film. Sa précision s'est révélée suffisante pour une étude préliminaire.

2°) ETALONNAGE DES SPECTRES A GRANDE DISPERSION

a) Spectrographe de 4 m de focale

Le découpage du cache fente permet d'enregistrer, de part et d'autre du spectre de bandes à étudier, un spectre de référence fourni par une lampe à vapeur de thorium.

Pour le calcul des longueurs d'onde on peut se contenter d'une interpolation linéaire étant données la richesse du spectre d'étalonnage et la dispersion élevée du spectrographe.

b) Spectrographe de 2 m de focale

On est, cette fois, obligé d'utiliser un montage d'étalonnage annexe. En plus du spectre d'étalonnage proprement dit,
on enregistre les cannelures produites par un étalon de
Perot et Fabry de 0,5 cm d'épaisseur. Ces cannelures sont
distantes de 1 cm⁻¹ dans l'échelle des nombres d'ondes.

On règle l'étalon par la méthode du déplacement de l'oeil en observant directement une source lumineuse par transparence. On éclaire le Perot-Fabry en lumière parallèle en plaçant une lampe à ruban au foyer de la lentille L' solidaire de l'étalon. La lentille L' forme l'image du trou du diaphragme D' de la lampe à ruban sur la fente du spectrographe. Le réglage fait, on remplace la lampe à ruban par un arc au charbon, ce qui permet de réduire les temps de pose. Le dispositif d'étalonnage est monté perpendiculairement à l'axe du spectrographe. (figure 10). Une glace amovible disposée à 45° par rapport à cet axe permet de former l'image du trou du diaphragme D' sur la fente F' du spectrographe.

Le cache fente est découpé de telle sorte que les cannelures chevauchent un peu, à la fois le spectre à étudier et le spectre d'étalonnage.

Pour déterminer les nombres d'ondes des cannelures à partir du spectre de référence, on pointe cinq ou six cannelures autour de chaque raie d'étalonnage. On moyenne les mesures par interpolation géométrique. On en déduit les valeurs exactes des nombres d'ondes des deux cannelures encadrant la raie considérée. Il est alors facile de déterminer les nombres d'ondes des cannelures voisines et leur excédent fractionnaire commun. Cette opération étant répétée pour chaque raie du spectre de référence, on trace la courbe représentative de la valeur de l'excédent fractionnaire en fonction du nombre d'ondes p. C'est une droite, aux erreurs de mesure près. On en déduit la correction à apporter à chaque détermination de p.

Pour mesurer les longueurs d'onde des têtes de bande, il suffit de pointer cinq ou six cannelures autour de chacune d'elles. Par interpolation linéaire, on détermine les distances des cannelures encadrant la tête de bande, d'où son nombre d'ondes.

3°) Les films

Pour les zones visible et ultra-violette du spectre, nous avons utilisé du film Kodak plus X et du film Ilford FP4 à grain-fin ; pour l'infra-rouge, du film Kodak infra-rouge.

Les positifs ont été tirés en faisant subir au papier une translation uniforme parallèlement aux raies du spectre. Ce procédé augmente la quantité d'information et permet de déceler des détails imperceptibles sur le négatif.

Les agrandissements ont été faits sur papier extra dur. Le fort contraste obtenu présente cependant l'inconvénient suivant : quand les raies de rotation éloignées de la tête de bance apparaissent nettement, la tête elle-même est sur-exposée et l'on ne discerne plus les raies qui la composent. On tourne la difficulté en faisant un montage à partir de deux agrandissements tirés avec des temps de pose différents.

CHAPITRE 3

ETUDE DES SPECTRES DE VIBRATION

DES MOLECULES LaO et La2

I. - CONDITIONS EXPERIMENTALES

Pour provoquer l'émission du spectre de la molécule de LaO nous introduisons un morceau de lanthane pur dans la partie la moins chaude du four de King et nous ramenons les vapeurs métalliques dans la partie la plus chaude au moyen d'un faible courant d'air sous une pression d'environ 50 mm de mercure. Les vapeurs de lanthane sont portées à une température d'à peu près 2000° C.

La lumière émise dans ces conditions est rouge vif. L'intensité de l'émission se trouve renforcée si l'on introduit une goutte d'eau dans le tube de carbone (cette méthode est employée par R. BACIS (3) dans sa lampe à cathode creuse) ou si l'on ajoute au lanthane un peu d'oxyde de calcium CaO. C'est cette dernière façon de procéder que nous avons surtout utilisée car l'émission dure ainsi beaucoup plus longtemps (environ trois heures avec quelques grammes de lanthane).

A grande dispersion les temps de pose varient de dix minutes à une heure suivant l'intensité du système considéré.

II. - RESULTATS CONCERNANT LaO

Nous avons identifié 91 têtes de bande appartenant à LaO. Les valeurs des longueurs d'onde et des nombres d'ondes de ces têtes sont réunies dans la table 1. La première colonne de ce tableau, outre v'et v'', indique à quel système appartient la bande (chiffre romain) et la nature de la tête (R ou Q). Les deuxième et troisième colonnes donnent respectivement les valeurs des longueurs d'onde et des nombre d'ondes des têtes de bande d'après nos mesures. La quatrième et la cinquième colonnes donnent les valeurs de ces mêmes grandeurs mesurées par MEGGERS (16) et WHEELER (26)

(dans l'air pour les longueurs d'onde, dans le vide pour les nombres d'ondes).

Evidemment nous observons moins de têtes de bande que MEGGERS et WHEELER étant donné que notre mode d'excitation est beaucoup moins énergique. Ainsi n'observons-nous aucune tête dans l'ultra-violet (si certaines apparaissent faiblement, elles sont probablement masquées par les bandes de C₂ qui ont une intensité considérable vers 3600 Å). Seule dans le système VI, la tête 0-0 apparaît très faiblement. Nous n'observons non plus aucune des bandes du système G.

Nos spectrographes permettent de séparer les têtes doubles des bandes IV 0,0, IV 2,2, V 0,0, V 2,2, V 3,3, V 4,4, V 5,5 et V 6,6 alors que MEGGERS et WHEELER les considèrent comme simples.

Nous avons réuni les mesures concernant les systèmes les plus complets III et VII dans les tableaux de DESLANDRES 2 et 3.

TABLE I. - TETES DE BANDE DU SPECTRE DE LaO.

v' v''	λ (Å)	v (cm ⁻¹)	λ _{MW} (A)	ν _{MW} (cm ⁻¹)
I 0,0	4 371,80	22 867,9	4 371,872	22 867,09
10,0	371,91	867,2	371,968	866,59
I 1,1	375,69	847,5	375,839	846,89
I 1,1	375,81	846,9	375,837	846,38
II 0,0	4 418,09	628,2	4 418,142	627,62
II 0,0	418,19	627,7	418,240	627,11
II 1,1	423,01	603,0	423,070	602,41
II 1,1	423,10	602,6	423,170	601,89
II 2,2	427,94	577,9	428,002	577,23
11 2,2	42,04	577,3	428,101	576,73
11 3,3	432,90	552,6	432,950	552,03
II 3,3	432,99	552,1	433,040	551,57
II 4,4	437,87	527,3	437,908	526,83
II 4,4	437,96	526,9	438,008	526,32
II 5,5	442,85	502,1	442,900	501,53
11 5,5	442,95	501,6	443,001	501,01
				(E83)

v' v"	λ (Å)	v (cm ⁻¹)	λ _{MW} (Å)	ν _{NW} (cm ⁻¹)
III R _{1,0}	5 380,48	18 580,7	5 380,48	18 580,6
III Q _{1,0}	382,44	582,9	382,48	573,6
III R _{2,1}	405,60	494,3	405,66	494,0
III Q _{2,1}	407,66	487,3	407,69	487,1
III R _{3,2}	431,00	407,8	431,05	407,5
III Q _{3,2}	433,05	400,9	433,07	400,7
III R _{4,3}	456,60	321,5	456,63	321,3
III Q _{4,3}	458,71	314,4	458,66	314,4
III R _{5,4}	482,29	235,6	482,27	235,6
III Q _{5,4}	484,25	229,1	484,30	228,8
III R _{O,O}	599,88	17 852,7	599,89	17 852,6
III R _{O,O}	600,04	852,2	600,02	852,1
III Q _{0,0}	602,35	844,8	602,36	844,7
III Q _{0,0}	602,49	844,4	602,50	844,2
III R	626,00	769,8	626,03	769,6
III Q _{1,1}	628,59	761,6	628,60	761,5
			* •	
III R _{2,2}	652,30	687,1	652,34	686,9
	·			Ruse
				(4/45)

v * v**	λ (A)	v (cm ⁻¹)	λ _{MW} (Å)	∨ _{MW} (cm ⁻¹)
III Q _{2,2}	654,82	679,2	654,82	679,1
III R _{3,3}	678,54	605,5	678,56	605,2
III Q _{3,3}	681,06	597,6	681,10	597,4
III R _{4,4}	705,26	523,0	705,3	522,7
III Q _{4,4}	707,87	515,0	707,9	514,7
III R _{O,1}	866,43	041,5	866,42	041,5
III Q _{0,1}	869,50	032,6	869,50	032,5
III R	893,54	16 963,2	893,57	16 963,0
III Q _{1,2}	896,64	954,3	896,67	954,0
III Q _{2,3}	920,89	884,8	920,84	884,8
III Q _{2,3}	924,00	875,9	923,97	875,9
V 1,0	7 011,18	14 259,0	7 011,22	14 258,9
V 2,1	040,80	199,0	040,84	199,0
IV 3,2	054,75	170,9	054,80	170,8
V 3,2	070,77	138,8	070,79	138,8
		į		
V 4,3	101,02	078,7	101,02	078,6
V 5,4	131,60	018,3	131,58	018,3
	:			
				(Bys)

v' v"	λ (A)	ν (cm ⁻¹)	λ _{MW} (A)	ν _{MW} (cm ⁻¹)
IV 0,0	380,05	13 546,3	1	
IV 0,0	380,38	545,7	379,84	13 546,7
	1			
V 0,0	403,54	503,3	403,52	500 /
V 0,0	403,80	501,9	\$ 403,32	503,4
IV 1,1	411,40	489,0	411,34	489,1
			4	
V 1,1	434,04	447,9) (2/ 22	
V 1,1	434,30	447,5	} 434,28	447,5
IV 2,2	442,78	432,2		
IV 2,2	443,67	430,6	} 442,92	431,-9.
V 2,2	464,90	392,4	} 465,25	201 =
V 2,2	465,16	391,9	\ \int 403,23	391,7
V 3,3	498,47	332,4	1 100 -	
V 3,3	498,61	332,2	} 496,50	335,9
			·	
V 4,4	527,86	280,0	} 500 01	•
V 4,4	528,15	79,9	} 528,21	279,7
V 5,5	559,85	224,5)	
V 5,5	560,13	223,9	560,09	223,7
				(Rica
				(July)

v' v''	λ (A)	v (cm ⁻¹)	λ _{MW} (A)	∨ _{MW} (cm ⁻¹)
V 6,6	592,20	167,8	502.26	167.7
V 6,6	592,46	167,4	} 592,26	167,7
VI 0,0?	876,7	12 692,2	876,867	691,91
VI 0,0?	877,0	691,8	877,22	691,35
VII 0,0	910,20	638,4	910,19	638,43
VII 0,0	910,55	637,9	910,54	637,89
VII 1,1	944,62	583,7	944,61	583,70
VII 1,1	944,92	583,2	944,95	583,16
				:
VII 2,2	979,43	528,9	979,35	528,91
VII 2,2	979,73	528,3	979,70	528,36
VII 3,3	8 014,42	474,1	8 014,43	474,07
VII 3,3	014,83	473,5	014,79	473,51
VII 4,4	049,90	419,1	049,92	419,07
VII 4,4	050,25	418,6	050,26	418,55
VII 0,1	453,39	11 826,4	453,41	826,30
VII 0,1	452,68	827,4	453,74	825,83
VII 1,2	489,59	775,9	489,63	775,86
				$\begin{pmatrix} g_{\mathcal{E}_{\mathcal{S}}} \\ g_{\mathcal{U}_{\mathcal{E}_{\mathcal{E}}}} \end{pmatrix}$

v' v"	λ (Å)	ν (cm ⁻¹)	λ _{MW} (Å)	v _{MW} (cm ⁻¹)
VII 1,2	489,95	775,4	489,99	775,35
VII 2,3	526,20	725,3	526,22	725,31
VII 2,3	526,58	724,8	526,62	724,76
			·	
VII 3,4	564,04	673,3	564,03	673,54
VII 3,4	564,33	673,1	564,37	673,08
VII 4,5	600,45	624,1	600,45	624,10
VII 4,5	600,80	623,6	600,81	623,62
				·
VII 5,6	638,09	573,4	638,13	573,40
VII 5,6	638,42	573,0	638,46	572,96
		1		(8

ATTE AA

				1	1			
	9							
	Ŋ							
	7					17523,0	18235,6	
	က			16884,8	17605,5	18321,5		
	2		16963,2	17687,1				
	_	17041,5	17769,8	18494,3				
	0	R { 17852,7 852,2 Q { 17844,8	18580,7 582,9					
".»	1,1	. 0	-	2	က	4	٦	(1865)

TABLEAU 2 : TABLEAU DE DESLANDRES DU SYSTEME III DE LaO.

,	v' v''	0	1	2	3	4	5	6
	0	12638,4 637,9	11826,4 827,4					
	1		12583,7 583,2	{11775,9 775,4	,			
	2			{12528,9 528,3	11725,3 724,8			
	3				{12474,1 473,5	{11673,3 673,1		
	4					{12419,1 418,6	{11624,1 623,6	
	5							{11573,4 573,0

TABLEAU 3 : TABLEAU DE DESLANDRES DU SYSTEME VII de LaO.

III. - SPECTRE DE LA MOLECULE La

Au cours de notre étude de l'ensemble du spectre de LaO, nous avons enregistré dans la région de 6040 Å à 6100 Å un spectre dont nous n'avons trouvé trace dans aucune table.

Ce spectre est très fugace et très difficile à obtenir. Nous n'avons pu déterminer avec certitude les conditions expérimentales optimales de son obtention. Lorsqu'il n'apparait pas, on observe à sa place un continuum assez intense. Il semblerait donc qu'il soit dû à une molécule assez fragile.

Seule la présence du lanthane est nécessaire à l'apparition de ce spectre. Nous l'avons obtenu en l'absence d'oxygène, après un dégazage soigneux du four et un chauffage prolongé du lanthane sous vide. Nous avions pensé, primitivement, que les impuretés du four ou du lanthane pouvaient être à l'origine de ce spectre. Mais l'adjonction de calcium, de sodium, de potassium, de chlore, de soufre et de vanadium (contenu sous forme de traces dans le lanthane) ne le renforce pas. L'hypothèse la plus vraisemblable est, par suite, qu'il s'agit du spectre d'amission de la molécule La₂.

1°) Description.

Le spectre obtenu est composé de deux systèmes de têtes de bandes extrêmement serrées et dégradées vers le violet (planche 0). Ces deux systèmes sont nettement séparés et d'allure absolument identique. Le premier (vers le violet) que nous nommerons B, le plus intense, comporte deux séquences d'intensités inégales et dont les têtes sont nettement visibles. La séquence correspondant aux plus faibles longueurs d'onde est la plus intense. Le

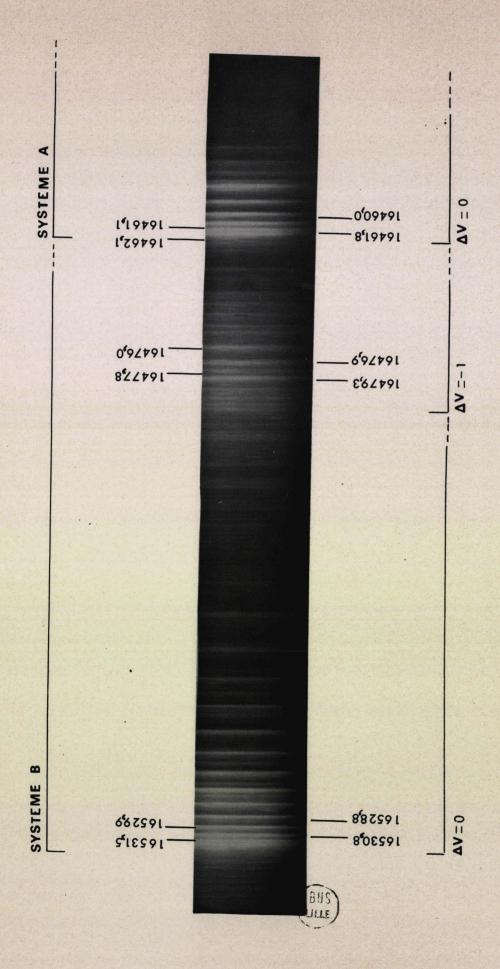


PLANCHE 0: SPECTRE de La2

deuxième système ne comporte qu'une seule séquence, avec tête des têtes également. Nous le nommerons A.

Cette structure générale fait penser à une transition électronique dont l'état supérieur serait un état $^2\Pi$ dans le cas (a) de Hund.

Les têtes de bandes sont trop serrées pour que nous puissions déterminer si elles sont simples ou multiples.

2°) Mesures.

Les tableaux 4 et 5 donnent les longueurs d'onde et les nombres d'ondes des têtes de bandes du spectre de La₂.

3°) Détermination des constantes de vibration.

Les nombres d'ondes des têtes de bandes d'une séquence d'un spectre moléculaire diatomique sont donnés par la relation:

$$v = v_{\infty} + \omega_{0}^{\dagger} \Delta v - \omega_{0}^{\dagger} x_{0}^{\dagger} (\Delta v)^{2} + (\omega_{0}^{\dagger} - \omega_{0}^{\dagger} - 2 \omega_{0}^{\dagger} x_{0}^{\dagger} \Delta v) \quad v - (\omega_{0}^{\dagger} x_{0}^{\dagger} - \omega_{0}^{\dagger} x_{0}^{\dagger}) \quad v^{2} \quad (3,1)$$
ou
$$v = v_{\Delta v} + bv - av^{2} \quad (3,2)$$

$$v_{\Delta v} = v_{\infty} + \omega_{0}^{\dagger} \Delta v - \omega_{0}^{\dagger} x_{0} \quad (\Delta v)^{2}$$

$$b = \omega_{0}^{\dagger} - \omega_{0}^{\dagger} - 2 \omega_{0}^{\dagger} x_{0}^{\dagger} \Delta v$$

$$a = \omega_{0}^{\dagger} x_{0}^{\dagger} - \omega_{0}^{\dagger} x_{0}^{\dagger}$$

Si on choisit une origine arbitraire caractérisée par $v_0 = v - v'$

TABLEAU 4 : TETES DE BANDES DU SYSTEME B de La₂

Séquence $\Delta v = 0$

v'	v"	λ (A)	ν (cm ⁻¹)	v¹	v"	λ (A)	ν (cm ⁻¹)
19	19	6047,42	16531,5	32	32	6053,70	16514,4
18	18	6047n68	16530,8	9	9	6054,30	16512,8
17	17	6047,00	16529,9	33	33	6054,65	16511,8
16	16	6048,43	16528,8	8	8	6055,53	16509,4
15	15	6049,00	16527,3	7	7	6057,17	16505,2
			·				
27	27	6049,24	16526,6	6	6	6058,35	16501,7
14	14	6049,60	16525,5	37	37	6059,41	16498,8
28	28	6049,66	16525,4	5	5	6060,08	16497,5
13	13	6050,32	16523,7	4	4	6061,45	16493,3
29	29	6050,70	16522,6	38	38	6062,38	16490,7
12	12	6051,17	16521,3	3	3	6063,32	16488,2
11	11	6052,09	16518,8	2	2	6064,76	16483,4
31	31	6052,77	16516,9				
10	10	6053,16	16515,9				
•			•				



TABLEAU 4. - (suite)

Séquence $\Delta v = -1$

v!	v"	λ (A)	ν (cm ⁻¹)	v'	v"	λ (Å)	v (cm ⁻¹)
22	21	6066,60	16479,3	36	35	6069,81	16470,5
21	20	6067,14	16477,8	17	16	6070,31	16469,2
34	33	6067,14	16477,8	37	36	6070,72	16468,1
20	19	6067,82	16476,0	16	15	6071,14	16467,0
35	34	6068,41	16474,4				
					,		
19	18	6069,00	16472,8				
18	17	6069,65	16470,1				
L				<u></u>	<u> </u>		

TABLEAU 5 : TETES DE BANDES DU SYSTEME A DE La₂

Séquence $\Delta v = 0$

v'	v"	λ (Å)	∨ (cm ⁻¹)	v'	v"	λ (A)	v (cm ⁻¹)
20	20	6072,93	16462,1	30	30	6077,14	16450,7
19	19	6073,03	16461,8	31	31	6078,13	16448,0
18	18	6073,32	16461,1	9	9	6079,98	16442,3
17	17	6073,69	16460,0	8	8	6081,15	16439,8
16	16	6074,07	16459,0	35	35	6082,96	16435,0
15	15	6074,63	16457,5			İ	
14	14	6075,12	16456,2				
28	28	6075,46	16455,2]			
13	13	6075,95	16453,9				
12	12	6076,88	16451,4				BUS

on a:

$$v = v_{\Delta v} - a (v' + v_{o})^{2} + b (v' + v_{o})$$

$$v = v_{\Delta v} - av^{2} + bv_{o} - av'^{2} + v' (b - 2 av_{o})$$

$$v = v_{\Delta v}^{i} - av'^{2} + b'v' \qquad (3,3)$$

$$v'_{\Delta v} = v_{\Delta v} - av_{o}^{2} + bv_{o}$$

$$b' = b - 2 av_{o} \qquad (3,4)$$

Dans le cas considéré les nombres d'ondes des têtes de bandes des trois séquences se placent facilement sur trois paraboles de coefficient $a = \omega_0' x_0' - \omega_0'' x_0'' = 0,137 \text{ cm}^{-1}$ (figures 11, 12 et 13).

On peut penser que la séquence la plus intense du système A est la séquence $\Delta v = 0$. L'autre séquence comportant des têtes de nombres d'ondes plus faibles est certainement, dans ce cas, la séquence $\Delta v = 1$.

Par conséquent, on aura, en vertu de (3,4), pour les séquences Δv = 0 et Δv = -1 respectivement :

$$b_0' = b_0 - 2av_0 (3,5)$$

 $b_1' = b_0 + 2\omega_0' x_0' - 2av_1 (3,6)$

Calculons b' et b' en fonction de v_0 et v_1 , c'est à dire en prenant successivement chaque tête mesurée comme origine et représentons graphiquement les résultats. Naturellement $b_0' = b_1' = 0$ pour les têtes des têtes. (figure 14).

On obtient une différence d'ordonnée à l'origine b' - b' de l'ordre de -0,5 cm $^{-1}$.

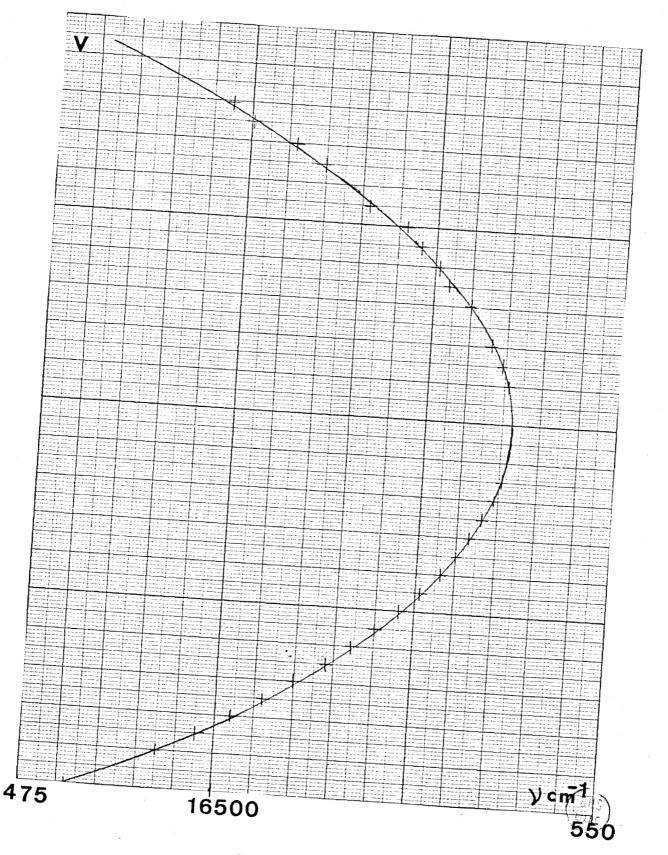


figure 11

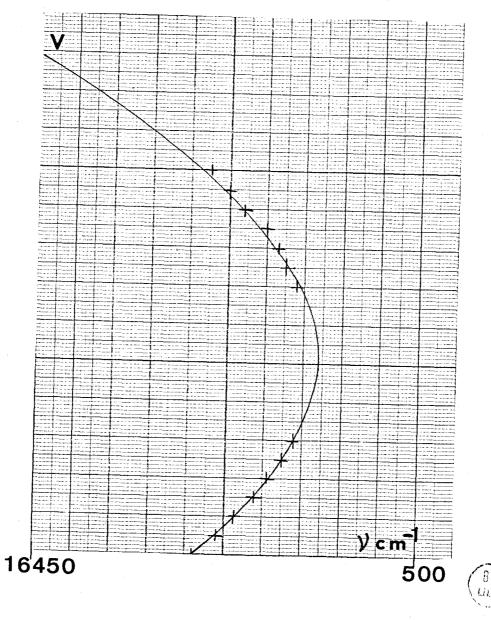
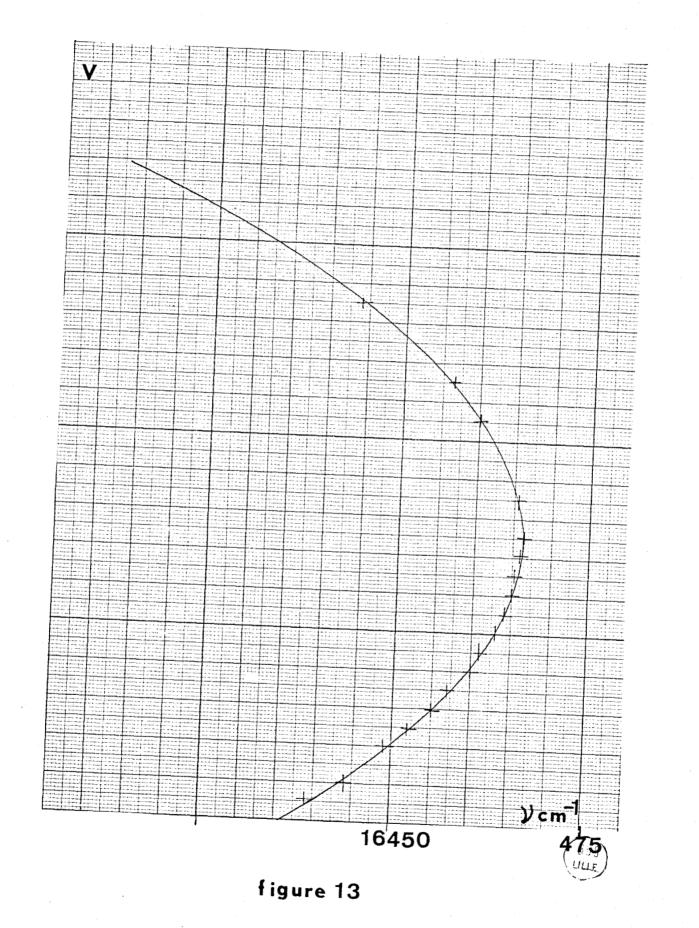
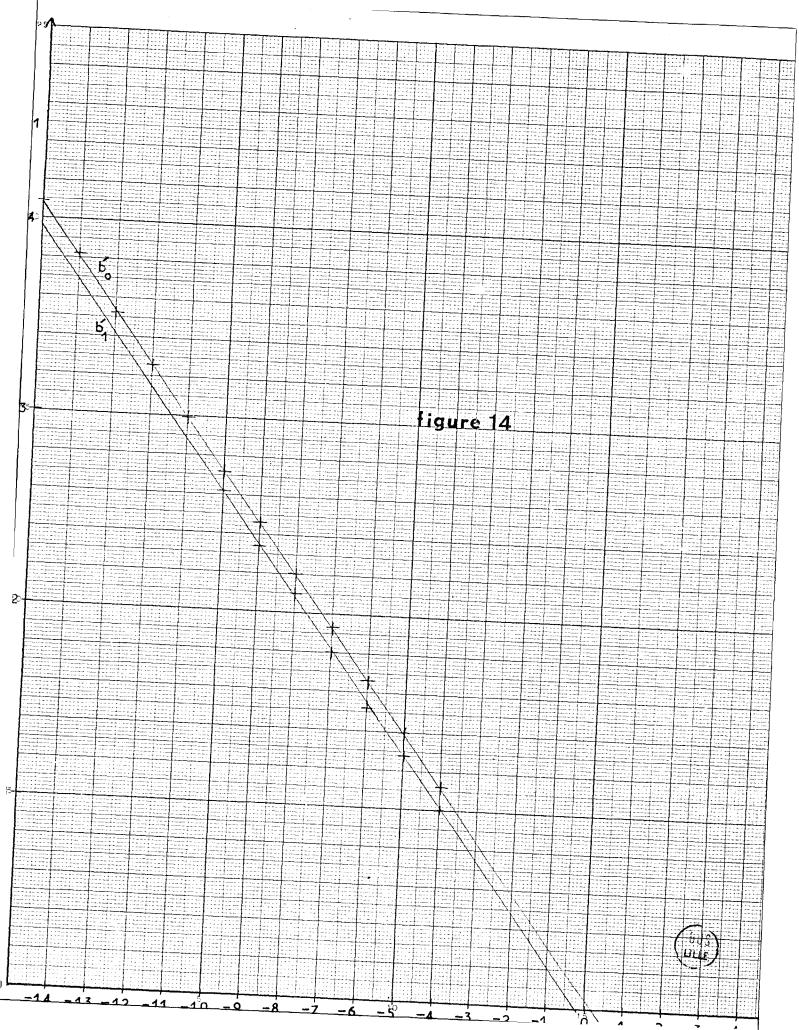


figure 12





Par conséquent, notre numérotation est telle que :

$$2\omega_{0}^{\dagger}x_{0}^{\dagger} + 2a (v_{0} - v_{1}) = -0,5$$

$$\omega_{0}^{\dagger}x_{0}^{\dagger} + a \Delta v_{0} = -0,25$$
(3,7)

On peut remarquer dès maintenant que $\Delta v_0 > 3$ puisque l'on doit avoir $\omega_0^* x_0^* > a$

Le problème est donc d'évaluer Δv_0 .

Les nombres d'ondes des têtes de la séquence $\Delta v = 0$ sont donnés par la relation :

$$v_0 = v_\infty + bv - av^2$$

Les nombres d'ondes des têtes de la séquence $\Delta v = -1$ sont donnés par la relation :

$$v_1 = v_{\infty} - \omega_0' - \omega_0' x_0' + (b + 2\omega_0' x_0') v - av^2$$

Donc:
$$v_0 - v_1 = \Delta v = \omega_0^{\dagger} + \omega_0^{\dagger} x_0^{\dagger} - 2\omega_0^{\dagger} x_0^{\dagger} v$$

et
$$\frac{d(\Delta v)}{dv} = -2\omega_o' x_o'$$

Il suffit donc de calculer $\frac{d(\Delta v)}{dv}$ en associant deux à deux les têtes des séquences $\Delta v = 0$ et $\Delta v = -1$. Une seule de ces associations doit donner théoriquement une valeur de $\frac{d(\Delta v)}{dv}$ constante. Pratiquement, étant données les incertitudes sur les mesures on peut hésiter entre plusieurs valeurs de $\frac{d(\Delta v)}{dv}$. Cependant si une des associations envisagées donne pour $\omega_0^* x_0^*$ une valeur proche de l'une de celles fournies par la formule (3,7), la valeur de Δv_0 correspondante permet d'établir un classement relatif des têtes de bandes par rapport à une origine arbitraire commune, donc de déter-

miner les constantes de vibration et d'établir en définitive un classement absolu.

La formule (3,7) donne les valeurs possibles suivantes pour $\omega_0^{\prime} x_0^{\prime}$:

Δv _o	$\omega_{o}^{\dagger}x_{o}^{\dagger}$ (cm ⁻¹)
3	0,161
4	0,298
5	0,435
6	0,572
7	0,709
8	0,846
	•
•	•
•	•

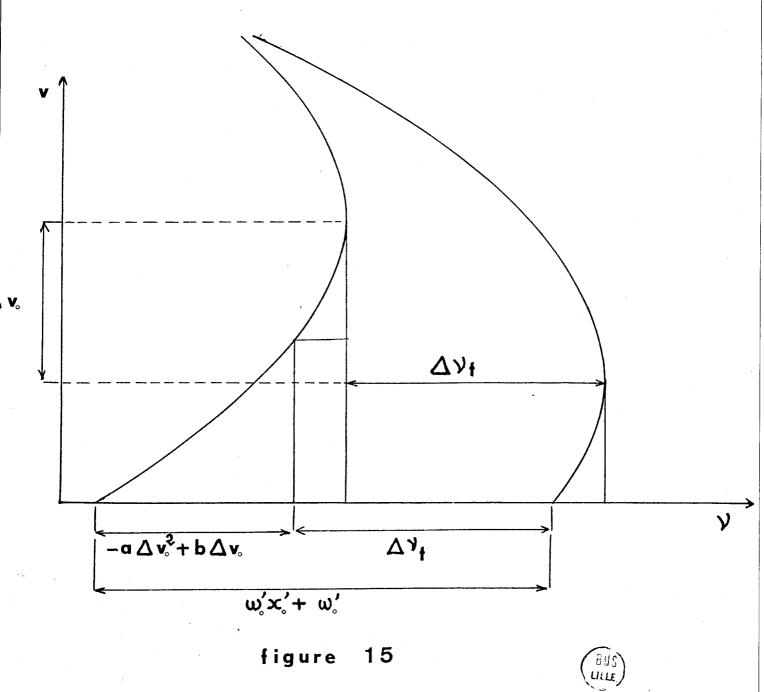
Or l'une des valeurs possibles de $\frac{1}{2}$ $\frac{d(\Delta v)}{dv}$ est 0,712. Les autres associations donnent des valeurs de $\omega'_0 x'_0$ nettement différentes de celles fournies par (3,7). Donc la valeur correcte de Δv_0 est 7.

On en déduit :
$$\omega_0^{\prime} x_0^{\prime} \quad \underline{\sim} \quad 0,71 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega_0^{\prime\prime} x_0^{\prime\prime} \quad \underline{\sim} \quad 0,57 \text{ cm}^{-1}$$

Il reste à évaluer les constantes ω_o' et ω_o'' . Pour cela il suffit de remarquer que $\omega_o' x_o' + \omega_o' = -a \Delta v_o^2 + b \Delta v_o + \Delta v_T$ (figure 15). (3,8)

Or
$$\Delta v_{\rm T} = \omega_{\rm o}^{\dagger} \mathbf{x}_{\rm o}^{\dagger} + \omega_{\rm o}^{\dagger} - \frac{\omega_{\rm o}^{\dagger} \mathbf{x}_{\rm o}^{\dagger} \mathbf{b}}{\mathbf{a}} - \frac{\omega_{\rm o}^{\dagger} \mathbf{x}_{\rm o}^{\dagger} \mathbf{2}}{\mathbf{a}}$$



$$b = \frac{\frac{\omega_0^{\dagger} x_0^{\dagger 2}}{a} + \Delta v_0^2 a}{\Delta v_0 - \frac{\omega_0^{\dagger} x_0^{\dagger}}{a}}$$

Or on sait que $\Delta v_0 = 7$. On en tire $b = 5,715 \text{ cm}^{-1}$. Mais on connait $\Delta v_T = 50,0 \text{ cm}^{-1}$.

On tire alors de (3,8): $\omega_0' = 82,6 \text{ cm}^{-1}$, donc $\omega_0'' = 76,9 \text{ cm}^{-1}$.

En résumé, les constantes de vibration de la molécule de La₂ sont, pour la transition considérée :

$$\omega_{0}^{\prime} = 82,6 \text{ cm}^{-1}$$
 $\omega_{0}^{\prime} \mathbf{x}_{0}^{\prime} = 0,71 \text{ cm}^{-1}$
 $\omega_{0}^{\prime\prime} \mathbf{x}_{0}^{\prime\prime} = 0,57 \text{ cm}^{-1}$

4°) Classement

L'identification des têtes que nous proposons est donnée dans les tableaux 4 et 5. Il lui correspond les formules :

- Pour le système B :

$$v = 16472,6 + 82,6 \quad (v' + \frac{1}{2}) - 0,71 \quad (v' + \frac{1}{2})^2$$
$$- \left(76,9 \quad (v'' + \frac{1}{2}) - 0,57 \quad (v'' + \frac{1}{2})^2\right)$$

- Pour le système A

$$v = 16402,8 + 82,6 (v' + \frac{1}{2}) - 0,71 (v' + \frac{1}{2})^2$$

$$-\left(76,9 \left(v'' + \frac{1}{2}\right) - 0,57 \left(\sigma'' + \frac{1}{2}\right)^{2}\right)$$

5°) Conclusion.

Les valeurs théoriques des énergies de dissociation de La₂ dans les états supérieur et inférieur de la transition observée sont respectivement de 2443 cm⁻¹ et de 2634 cm⁻¹. Pour Au₂, molécule un peu plus lourde que La₂, les valeurs des énergies de dissociation sont de 10900 cm⁻¹ 11300 cm⁻¹ et 21600 cm⁻¹ pour les états B, A et X respectivement (18). Ceci montre la fragilité de la molécule La₂ et explique les difficultés que l'on a à observer son spectre d'émission. Il n'est donc pas étonnant que ce spectre soit passé inaperçu des expérimentateurs qui ont étudié LaO avec des moyens d'excitation plus énergiques que le four de King.

CHAPITRE 4

ETUDE DE LA ROTATION DU SYSTEME

BLEU DU SPECTRE D'EMISSION DE

LA MOLECULE LaO

I - DESCRIPTION DES BANDES DES SYSTEMES I ET II DE LaO.

1°) Allure générale des systèmes I et II

Les systèmes I et II du spectre de LaO constituent les deux sous-systèmes d'une transition ${}^2\Pi \to {}^4\Sigma$ dans le cas (a) de Hund, les composantes ${}^2\Pi_{\frac{3}{2}}$ (système I) et ${}^2\Pi_{\frac{1}{2}}$ (système II) du doublet Π étant nettement séparées.

L'excitation purement thermique obtenue au moyen du four de King ne nous permet d'observer que les têtes de bandes 0-0 et 1-1 de 1a transition ${}^2\Pi_{\frac{3}{2}} \to {}^4\Sigma$ et les têtes de bandes 0-0, 1-1, 2-2, 3-3, 4-4 et 5-5 de 1a transition ${}^2\Pi_{\frac{1}{2}} \to {}^4\Sigma$. Cette circonstance est favorable à une étude de 1a rotation des bandes de ces systèmes dont 1a structure est déjà assez compliquée, car une superposition des raies des deux sous-systèmes rendrait le dépouillement pratiquement impossible.

Nous avons effectué notre étude à partir des bandes 0-0 et 1-1 du système I et des bandes 0-0 et 1-1 du système II.

2°) Bandes 0-0 et 1-1 du système I

La planche 1 montre la structure de rotation des bandes 0-0 et 1-1 du système I. Les têtes sont doubles et les raies de rotation bien résolues. On devine la position de la tête 3-3 à un renforcement de l'intensité. Cependant cette bande n'est pas pointable et ne vient pas se superposer à la bande 1-1 dont on peut observer la rotation pour des valeurs élevées de J. Les quelques raies atomiques intenses visibles sur le cliché sont dues à du vanadium contenu sous formes de traces dans le lanthane. On trouvera dans les planches 3 et 4 les enregistrements au

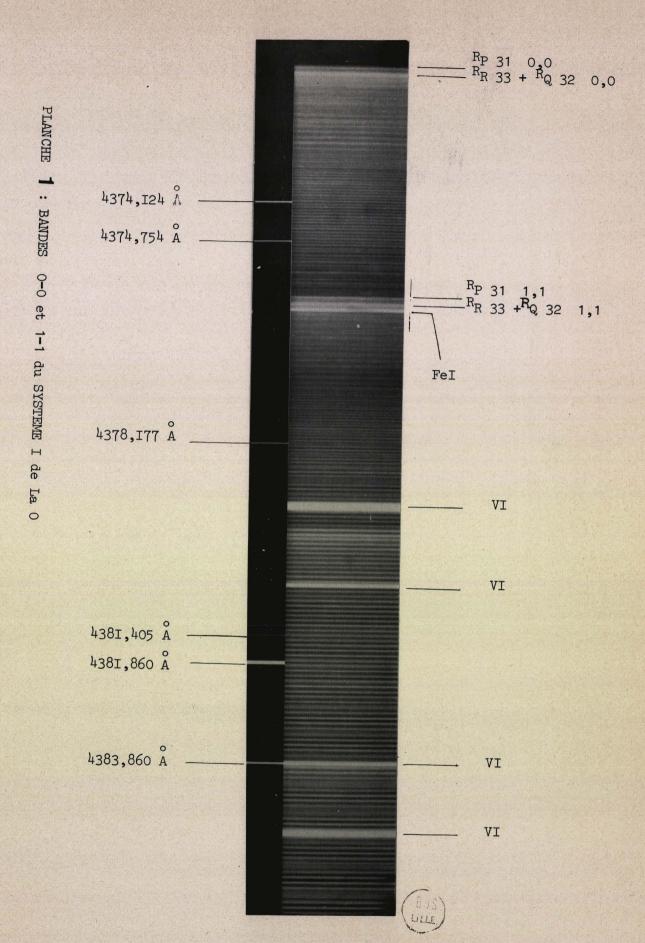


PLANCHE 2: BANDES 0-0, 1-1 et 2-2 du SYSTEME II de La O

2,2 VI LaI R_R 2,2 RQ 2,1 VI R_R 2,2 R_Q 2,1 0,0 VI

4416,236 Å ——

PLANCHE 3: BANDE 0 - 0 du SYSTEME I de LaO

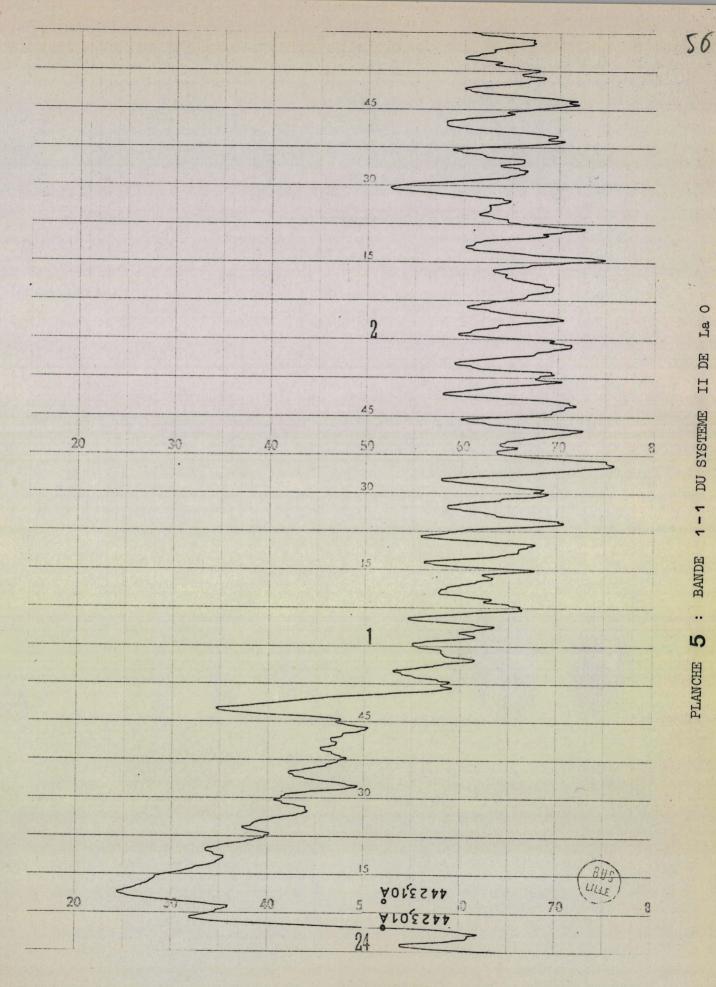


PLANCHE 6 : BANDE 0-0 DU SYSTEME II DE La O.

microdensitomètre des bandes 0-0 et 1-1 du système I.

3°) Bandes 0-0 et 1-1 du système II.

Les bandes 0-0, 1-1 et 2-2 du système II ont une allure générale assez différente de celles du système I. Les têtes sont également doubles mais l'intensité globale des bandes est moins importante que dans le système I. La rotation au voisinage des têtes est plus serrée, les raies sont plus fines et on les devine doubles. On s'aperçoit facilement de la présence de branches Q. Un montage photographique nous permet de distinguer à la fois les raies de rotation très fines et très serrées au voisinage des têtes et les raies de rotation correspondant à des valeurs élevées du nombre quantique de rotation. (planche 2).

Bien qu'individuellement chacune des bandes du système II soit moins intense que son homologue du système I, on observe cinq têtes doubles. La superposition des structures de rotation est telle que seules les bandes 0-0 et 1-1 sont exploitables. Les planches 5 et 6 donnent les enregistrements au photodensitomètre de ces bandes.

II - RAPPELS THEORIQUES CONCERNANT LA TRANSITION $^2\Pi$ \rightarrow $^4\Sigma$.

BUDÓ et KOVACS (4) ont étudié théoriquement la transition électronique $^2\Pi \rightarrow ^4\Sigma$. Le schéma de principe d'une telle transition dans le cas (a) de Hund est donné sur la planche 7.

1°) Termes spectraux des niveaux ${}^{4}\Sigma$ et ${}^{2}\Pi$.

a) BUDO (4) donne les formules suivantes pour les termes spectraux d'un niveau $^4\Sigma$:

$$F_1(N) = B_v N(N+1) - \frac{3}{2} \epsilon \left(1 - \frac{3}{2N+3}\right) - D_v N^2 (N+1)^2$$
 (4-1)
avec $N = J - \frac{3}{2}$

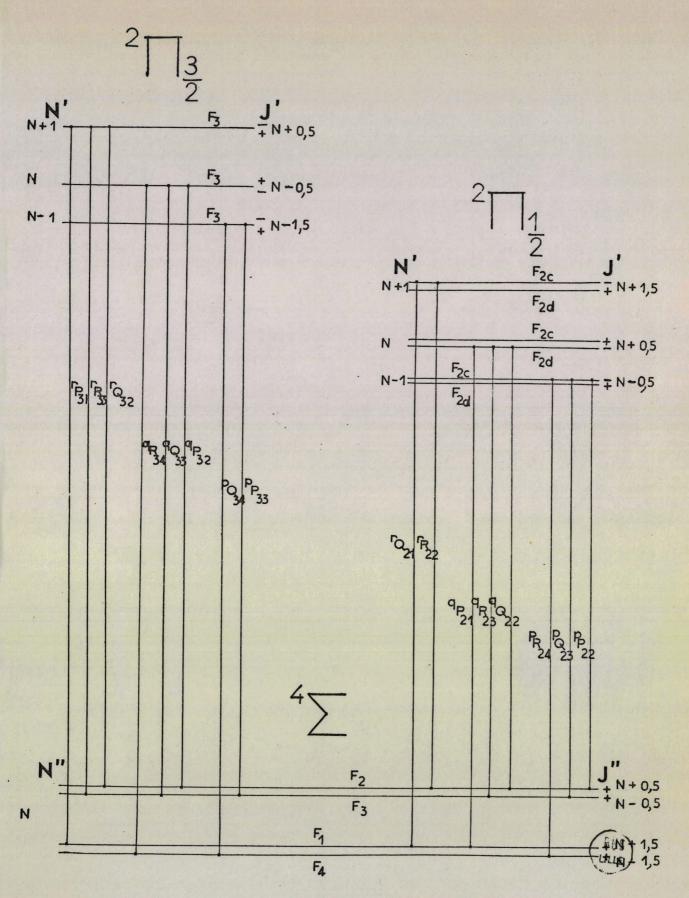


Planche7: Transition ² ☐ (a) ⁴ ∑

$$F_{2}(N) = B_{v} N(N+1) + \frac{3}{2} \varepsilon \left(1 + \frac{3}{2N+3}\right) - D_{v}N^{2} (N+1)^{2} (4-2)$$

$$avec N = J - \frac{1}{2}$$

$$F_{3}(N) = B_{v} N(N+1) + \frac{3}{2} \varepsilon \left(1 - \frac{3}{2N-1}\right) - D_{v}N^{2} (N+1)^{2} (4-3)$$

$$avec N = J + \frac{1}{2}$$

$$F_{4}(N) = B_{v} N(N+1) - \frac{3}{2} \varepsilon \left(1 + \frac{3}{2N-1}\right) - D_{v}N^{2} (N+1)^{2} (4-4)$$

b) HILL et VAN VLECK (7) donnent les formules suivantes pour les termes spectraux d'un niveau doublet :

$$F_2(J) = B_v \left\{ (J + \frac{1}{2})^2 - \Lambda^2 - \frac{1}{2} \sqrt{4 (J + \frac{1}{2})^2 + Y (Y - 4) \Lambda^2} - D_v J^4 \right\}$$

$$A = \frac{1}{2} \sqrt{4 (J + \frac{1}{2})^2 + Y (Y - 4) \Lambda^2} - D_v J^4$$

$$A = \frac{1}{2} \sqrt{4 (J + \frac{1}{2})^2 + Y (Y - 4) \Lambda^2} - D_v J^4$$

$$A = \frac{1}{2} \sqrt{4 (J + \frac{1}{2})^2 + Y (Y - 4) \Lambda^2} - D_v J^4$$

$$A = \frac{1}{2} \sqrt{4 (J + \frac{1}{2})^2 + Y (Y - 4) \Lambda^2} - D_v J^4$$

avec N = J + $\frac{3}{2}$

$$F_{3}(J) = B_{v} \left\{ (J + \frac{1}{2})^{2} - \Lambda^{2} + \frac{1}{2} \sqrt{4 (J + \frac{1}{2})^{2} + Y (Y - 4) \Lambda^{2}} - D_{v}(J + 1)^{4} \right\}$$

$$(4-6)$$
avec $J = N - \frac{1}{2}$

Dans ces expressions $Y = \frac{A}{B_v}$ où A est la distance entre les sous-systèmes.

Dans le cas (a) de Hund, c'est-à-dire lorsque A est important, MULLIKEN (14) a montré que l'on pouvait écrire pour un niveau ² II :

$$F_{2c}(J) = -\frac{A}{2} + \frac{a}{2}(J + \frac{1}{2}) + B_v J (J + 1) - D_v J^4$$
 (4-7)

$$F_{2d}(J) = -\frac{A}{2} - \frac{a}{2}(J + \frac{1}{2}) + B_v J (J + 1) - D_v J^4$$
 (4-8)

$$F_{3c}$$
 (J) = F_{3d} (J) = $\frac{A}{2}$ + B_v J (J + 1) - D_v (J + 1) 4 (4-9)

2°) Les branches de la transition $^2\Pi \rightarrow ^{4}\Sigma$.

a) On voit sur le schéma de la planche 7 que chacune des transitions ${}^2\Pi_{\frac{3}{2}} \rightarrow {}^4\Sigma$ et ${}^2\Pi_{\frac{1}{2}} \rightarrow {}^4\Sigma$ comporte au moins huit branches permises par les règles de sélection.

Le principe de notation de ces branches est le suivant. La branche est notée P, Q ou R selon que $\Delta N = -1$, O ou +1. On lui affecte l'exposant P, Q ou R en haut et à gauche suivant que $\Delta J = -1$, O ou +1. Enfin on indique par deux chiffres en exposant en bas et à droite du symbole les sous-niveaux supérieurs et inférieurs concernés par la transition considérée.

Les transitions avec $\Delta K = \pm 2$ ne sont pas interdites dans le cas (a) de Hund et on peut voir apparaître des branches supplémentaires $^{S}Q_{31}$, $^{S}R_{32}$, et $^{O}Q_{24}$, $^{O}P_{23}$.

b) BUDO et KOVACS (4) ont étudié théoriquement les intensités relatives des branches dans une transition $^2\Pi$ \rightarrow $^4\Sigma$. Les résultats sont qualitativement les suivants :

Pour la transition ${}^2\Pi_3 \rightarrow {}^4\Sigma$ les branches les plus intenses sont ${}^RP_{31}$, ${}^RR_{33}$, ${}^QR_{34}$, et ${}^QP_{32}$. Les branches ${}^SQ_{31}$, ${}^SR_{32}$, ${}^PQ_{34}$ et ${}^PP_{33}$ ont une intensité moyenne. Enfin les branches ${}^RQ_{32}$ et ${}^QQ_{33}$ sont les plus faibles.

Pour la transition ${}^2\Pi_1 \rightarrow {}^4\Sigma$ on a deux branches intenses : ${}^Q_{P_{21}}$ et ${}^P_{R_{24}}$. Les branches ${}^R_{Q_{21}}$, ${}^R_{R_{22}}$, ${}^O_{Q_{24}}$ et ${}^O_{P_{23}}$ ont une intensité moyenne. Enfin les branches ${}^Q_{Q_{22}}$ et ${}^Q_{Q_{23}}$ sont faibles et les branches ${}^Q_{R_{23}}$ et ${}^P_{P_{22}}$ très faibles.

III. - NOS MESURES.

Nos mesures concernant les bandes 0-0 et 1-1 des systèmes I et II sont réunies dans les tables 2, 3, 4 et 5. Les nombres d'ondes sont données en cm⁻¹. Les valeurs marquées d'un astérisque concernent des raies superposées ou non résolues. Deux astérisques indiquent que la raie correspondante est masquée par une raie atomique.

Nos mesures s'accordent bien avec la théorie. Nous n'observons cependant aucune des branches supplémentaires ${}^SQ_{31}$, ${}^SR_{32}$, ${}^QQ_{24}$ et ${}^QP_{23}$. Il nous a été impossible de distinguer les niveaux ${}^PP_{13}$, d'une part, ${}^PP_{23}$, d'autre part, de l'état ${}^PP_{23}$. Les branches ${}^PP_{33}$, et ${}^PQ_{32}$, ${}^QQ_{33}$ et ${}^QP_{32}$, ${}^QP_{32}$, et ${}^QQ_{22}$, ${}^PQ_{23}$ et ${}^PP_{22}$ sont confondues deux à deux.

Le dédoublement Λ n'est pas décelable dans la transition $^2\Pi_{\frac{3}{2}} \rightarrow {}^4\Sigma$. On le devine dans la transition $^2\Pi_{\frac{1}{2}} \rightarrow {}^4\Sigma$ mais il n'est pas mesurable.

Enfin, les branches ${}^{Q}R_{23}$ et ${}^{P}P_{22}$ de ${}^{2}\Pi_{\frac{1}{2}}$ \rightarrow ${}^{4}\Sigma$ apparaissent avec une intensité plus importante que ne le laisse prévoir la théorie.

IV. - METHODE DE DETERMINATION DES CONSTANTES DE ROTATION.

1°) Recherche d'une formule pratique.

Pour des valeurs suffisamment élevées du nombre quantique de rotation J, on peut écrire, pour l'état fondamental $^4\Sigma$:

$$F_1$$
 (J) = F_{Δ} (J) = B_{V}^{II} J (J + 1) - $\frac{3}{2}$ ϵ - D_{V}^{II} J² (J + 1)² (4-10)

$$F_2$$
 (J) = F_3 (J) = $B_V^{"}$ J (J + 1) + $\frac{3}{2} \epsilon - D_V^{"}$ J² (J + 1)² (4-11)

TABLE 2. ______ NOMBRES D'ONDES DE LA TRANSITION $C^2\Pi_3 \rightarrow {}^4\Sigma$ (bande 0-0)

N	R _{P31} R _{R3}	33 + ^R Q ₃₂	Q _{R34}	Q _{Q33} + Q _{P32}	P _{Q34}	P _P 33
5	22854,6 *		,			:
6	55,3 *	54,6 *				
7.	55,9 *	55,3 *				
8	56,5 *	55,9 *			·	
9	57 , 1 *	56,5 *	į			

10	57 , 7 *	57,1 *				
11	58,2 *	57,7 *				
12	58,8 *	58,2 *				
13	59,4	58,8 *				•
14	59,9 *	59,4 *				
15	60,4 *	59,9 *				
16	60,9 *	60,4 *				
17	61,5 *	60,9 *				
18	62,0 *	61,5 *				
19	62,4 *	62,0 *				
20	63,0 *	62,4 *				00004 6 *
21	63,5	62,9 *			2202/ 6	22834,6
22	63,9 *	63,4 *		:	22834,2	33,6
23	64,4	i i			33,3	32,7
24	64,4	63,8			32,3	31,7 *
24		64,3			31,5 *	30,8 (ĝ//

N	R _P 31	$^{R}_{R_{33}} + ^{R}_{Q_{32}}$	Q _{R34}	Q _{Q33} + Q _{P32}	PQ34	P _P 33
25					30,4	29,9 *
26					29,4 *	28,9
27					28,5	27,9
28					27,5 *	26,9
29			•		26,5 *	25,9
30				•	25,5	24,9
31				v :	24,5	23,9
32					23,4	22,8
33					22,4 *	21,8
34					21,3	20,8
35					20,3	19,7
36		•			19,2	18,6
37					18,1	17,5 *
38					17,0	16,4
39				·	15,9	15,3 *
40					14,7 *	14,2 *
41				·	13,6	13,1
42					12,5	11,9
43					11,3 *	10,8
44					10,2	09,6
45					09,0 *	08,5 *
46					07,8	07,2
47					06,6	06,1
48					* *	04,8 BUS

N	R _P 31	$^{R}_{R_{33}} + ^{R}_{Q_{32}}$	Q _{R34} Q	Q ₃₃ + Q _{P₃₂}	P _{Q34}	P _P 33
49			·		04,2	03,6
50					03,0	02,4
51					01,7 *	01,2
52					00,5 *	22799,9
53					22799,2	98,7
54				22834,6 *	98,0	97,4
55			22834,6 *	34,0 [*]	96,7 *	96,1
56			34,0 *	33,4 *	95,4	94,8 *
57			33,4 *	32,8 *	94,1	93,5
58			32,8 *	32,2 *	92,8	92,2 *
59			32,2 *	31,5 *	91,4 *	90,9 *
60			31,5 *	30,8 *	90,2 *	89,6 *
61			30,8	* *	88,8	88,2
62			* *	29,5	87,5	86,9
63			29,4	28,9	86,1	85,5
64			28,7 *	28,2	84,7	84,1
65		•	28,0	27,5	83,3	82,8
66			27,3 *	26,7 *	81,9	81,4 *
67			26,6 *	26,0 *	80,5	79,9 *
68			25,9 *	25,2 *	79,1 *	78,5 *
69			25,1	24,5 *	77,7	77,1
70			24,4 *	23,8		
71			23,6	23,0		(BYS)

N	R _P 31	$^{R}_{R_{33}} + ^{R}_{Q_{32}}$	Q _{R34} Q _Q	33 ^{+ Q} P ₃₂	P _{Q34} P _{P33}
72			22,8 *	22,2 *	
73			22,0	21,5 *	1
74			21,2	20,6 *	
75			20,4	19,8	
76			19,6 *	19,0 *	
77			18,7 *	18,2 *	
78			17,9	17,3	
79			17,0	16,4	
80			16,2	15,6 *	
81			15,3 *	14,7 *	
82			14,4	13,8 *	
83			13,5 *	12,9	
84			12,6	12,0	
85			11,7 *	* *	
86			10,7	10,1 *	
87			09,8 *	09,2 *	
88			08,8 *	08,2 *	
89			07,9	07,3	
90			06,9 *	06,3 *	
91			05,9	* *	
92			04,9	04,3	
93			03,9 *	03,3 *	
94		·	02,8 *	02,3	BUS

'n	R _{P31} F	R ₃₃ + R _{Q₃₂}	Q _{R34}	Q _{Q33} + Q _{P32}	P _{Q34}	P _P 33
95			01,8	01,2 *		
96	·		00,8	00,2		
97			22799,7	22799,2 *		
98			98,7 *			
99			97,6	97,0 *		
100			06.5	, 05 0		
101			96,5 95,4	95,9 94,8 *		
102			94,3			
103			93,2 *			
104	22863.9 *	22863,4 *	92,0	91,4 *		
	,	, ·	, ,	,,,		
105	63,5 *	60,3 *				
106	63,0 *	59,8 *				
107	62,4 *	59,2 *				
108	62,0 *	58 , 7 *				
109	61,5 *	58,1 *				
		·				
110	60,9 *	57,5 *				
111	60,3 *	56 , 9 *	·			
112	59,8 *	56,2 *				
113	59,2 *	55,6 *				
114	58,7 *	55,0 *				
115	50 1 *	- *				
116	58,1 *	57,5 *				
117	57,5 * 56,9 *	56,9 * 56,2 *				
118	56,9 *	55,6 *				
119	55,6 *	55,0 *				(,863)

N	R _P 31	R _{R33} + R _{Q32}	Q _R 34	Q _{Q33} + Q _{P32}	P _{Q34} P _{P33}
120	55,0 *	54,3			
121	54,2	53,7			
122	53,6	53,0			
123	52,9	52,3			
124	52,2	51,6			
				÷	
125	51,5	50,9			
126	50,8	50,2			
127	50,0	49,4			
128	49,3	48,7			
129	48,5	47,9			
130	47,7	47,2			
131	47,0	46,4			
132	46,2	45,6			
133	45,3	44,8			
134	44,5	43,9 *			·
135	43,7	43,1			
136	42,9	42,3			
137	42,0	41,4			
138	41,1	40,5			
139	40,2 *	39,6 *			
				- -	
140	39,4	38,8			
141	38,5 *	37,9 *			
142	37,5	37,0			
143	36,6 *	36,0			
144	* *	* *			BNO

N	R _P 31	R ₃₃ + R _{Q₃₂}	Q _{R34}	Q _{Q33} + Q _{P32}	PQ34	P _P 33
145	34,7	34,1				
146	33,7 *	33,2				
147		32,2 *				
148	31,7 *	31,2 *				
149	. 1	* *				•.
150	29,7 *	29,2 *				
151	28,7 *	28,1				
152	27,7 *	27,1		į.		
153	26,6 *	26,1				
154	25,6	25,0 *				
:	1.					
155	24,5 *	23,9				
156	23,4	22,8 *				
157	22,3 *	21,7 *				
158	21,2	20,6 *				
159	20,0 *	19,5				
160	19,0 *	18,3				
161	17,8	17,2 *				
162	16,6	16,0				
163	15,4 *	14,9 *				
164	14,2 *	13,7				
		6 0				
165	13,0	12,5				
166	11,8 *	11,3				
167	10,6	10,0				
168	09,4	08,8				
169	08,1	07,5				e Ta
170	06,9 *	06,3 *				Bys

	г					
N	R _P 31	$^{R}_{R_{33}} + ^{R}_{Q_{32}}$	Q _{R34} QQ	Q ₃₃ + Q _{P₃₂}	PQ34	P _P 33
5						
6	22838,1	22837,6			22829,7 *	22829,2 *
7	38,7	38,2			29,0	28,4
8	39,3				28,2	27,7 *
9	39,9	* 39,4			27,3 *	26,9
10	40,5	* 39 , 9 *	,		26,5 *	26,0 *
11	41,0	* 40,5 *			25,7	25,2 *
12	41,6	* 41,0 *			24,9 *	24,4 **
13	42,1	* 41,6 *			24,0	· · ·
14	1 6 6 6	42,1	,		23,2	22,7
		* * * * * * * * * * * * * * * * * * *				
15					22,3 *	21,8
16					21,5 *	20,9
17					20,5 *	20,0 *
18					16,6 *	19,1 *
19					18,7 *	18,2 *
!						
20					17,7 *	17,2 *
21					16,8 *	16,3 *
22		: •			15,8 *	15,3 *
23		. '			14,9 *	14,3
24					13,8 *	13,3

N	R _P 31	R _{R33} + R _{Q32}	Q _{R34} Q _{Q33} + Q _{P32}	PQ34	P _P 33
25 26 27 28 29 30 31 32 33	31	33 32	34 33 32	12,8 * 11,8 * 10,8 10,8 09,8 * 08,7 07,6 06,6 * * * 04,4	12,3 11,3 * 10,3 * 09,2 * 08,2 * 07,1 06,1 * * *
35 36 37 38 39				03,3 ** 02,1 01,0 ** 22799,9 98,7 ** 97,5	02,8 01,6 0,05 ** 22799,3 ** 98,2 ** 97,0 **
40 41 42 43 44			22823,3 * 22,8 * 22,8 * 22,2 * 21,7 * 21,7 * 21,1 *	96,3 ** 95,2 ** 93,9 ** 92,7 ** 91,4 **	95,8 ** 94,6 93,4 92,2 ** 90,9 **
45 46 47			21,1 * 20,5 * 20,0 * 19,9 19,4	90,2 ** 88,9 87,7	89,7 * 88,4 81,2

N	R _P 31	R ₃₃ + R _{Q32}	Q _R 34	Q _{Q33} + Q _{P32}	PQ34	P _P 33
48			19,3	18,8	86,4	85,9 *
49			18,7	18,2 *	85,1	84,6
50			18,1	17,5 *	83,8	83,3
51			17,4	16,9	82,4	81,9
52			16,8	16,3 *	81,1	80,6
53		,	16,1	15,6 *	79,7 *	79,3
54			15,4	14,9 *	78,4	77,9 *
55			14,7	* 14,2	77,0	76,6 *
56			14,0	13,5 **	75,7 *	75,2 *
57			13,3		74,3 *	73,7 *
58			12,6	12,0 *	72,9	72,3
59			11,8	* 11,3 *	71,4	70,9
				,5		,,,,,
60			11,1	k 10,6	70,0 *	69,5
61			10,3	* 09,8 *	68,6	68,0
62			09,5	6 09,0	67,1	66,6
63			08,7	* 08,2 *	65,6	65,1
64			07,9	* 07,4 *	64,1	63,6
65			07,1	06,6 *	62,7 *	62,2 *
66			06,3	05,8	61,1	60,6
67			* *	* . *	59,6	59,1
68			04,6	04,0	58,1 *	57,6
69			03,7	03,2	56,5	56,0
70			02.8	¥	F.F. 0	-, - *
70			02,0	02,5	55,0	54,5
71			01,9	01,4	53,4	52,9(() ()

N	$^{R}P_{31}$ $^{R}R_{33}$ + $^{R}Q_{32}$	Q _{R34} Q _{Q33}	3 + ^Q P ₃₂	PQ34	P _P 33
48		19,3	18,8	86,4	85,9 *
49		18,7 *	18,2 *	85,1	84,6
			*		
50		18,1	17,5 *	83,8	83,3
51		17,4	16,9	82,4	81,9
52		16,8 *	16,3	81,1	80,6
53		16,1	15,6 *	79,7 *	79,3
54		15,4 *	14,9 *	78,4	77,9 *
55		14,7 *	14,2	77,0	76,6 *
56		14,0	13,5 *	75,7 *	75,2 *
57		13,3 *	12,8	74,3 *	73,7 *
58		12,6	12,0 *	72,9	72,3
59		11,8 *	11,3 *	71,4	70,9
		*		*	
60		11,1 *	10,6	70,0 *	69,5
61		10,3 *	09,8	68,6	68,0
62		09,5 *	09 , 0	67,1	66,6
63		08,7 *	08,2 *	65,6	65,1
64		07,9 *	07,4	64,1	63,6
65		07,1	06,6 *	62,7 *	62,2 **
66		06,3 *	05,8	61,1	60,6
67		* *	*.*	59,6	59,1
68		04,6 *	04,0 *	58,1 *	57,6
69		03,7	03,2	56,5	56,0
70	Andrew Control of the	02,8 *	02,3 *	55,0	54,5 *
71		01,9	01,4	53,4	52,9 Py

N	R _P 31	R ₃₃ + R _{Q₃₂}	Q _{R34} Q ₀	Q ₃₃ + Q _{P₃₂}	PQ34	P _{P33}
72			01,0 *	00,5 *	51,9	51,3
73			I .	22799,6		21,0
. 74			22799,2 *			
			-			
75			98,2 *	97,7		
76			97,3			,
77			96,3 *			
78			95,3	94 , 8 *		
79			94,3 *	93,8		
			CALLEGE (N. D.			
80			93,3	92,8		
81			92,3	91,8		
82			91,3	90,8		4
83			90,2 *	89,7 *		
84			89,2	88,6		:
			·	A.		
85			88,1 *	87,6 *		
86			87,0	86,5		
87			85,9 *	85,4 *		
88			84,8	84,3		
89		22844,8 *	83,7	83,2		
				'	·	
90	22844,9	44,4 *	82,5	82,0		
91	44 , 4 *	43,9 *	81,4 *	80,9		
92	43,9 *	43,4 *	80,2	79,8 *		
93	43,4 *	42,9 *	79,1 *	78,6		
94	42,9 *	42,4 *	77,9 *	77,4		(31/5)

N	R _{P31} R _R	k ₃₃ + ^R Q ₃₂	Q _{R34} Q	9 ₃₃ + ^Q _{P₃₂}	PQ34	P _P 33
95	42,4 *	41,9 *	76,7	76,2		
96	41,9 *	41,3 *	75,5	75,0		
97	41,3 *	40,8 *	74,2	73,7 *		
98	40,8 *	40,2 *	73,0	72,5		
99	40,2 *	39,6 *	71,8	71,3 *		
100	39 , 6 *	39,1	70,5	70,0 *		
101	39,0	38,5 *	69,3 *	68,8		
102	38,4	37,9 *	68,0	67,5		
103	37,7	37,2	66,7	66,2		
104	37,1	36,6 *	65,4	64,9		
			. •			
105	36,4	35,9	64,0	63,5		
106	35,8	* *	62,7 **	62,2 *		
107	* *	* *	61,4	60,9		
108	34,4	33,9	60,0	59,5		
109	33,7 *	33,2	58,6	58,1 *		
110	32,9 *	32,5	57,3	56,7		
111	32,2 *	31,8 *	55,9 *	55,3 *		
112	31,5 *	31,0	54 , 5	53,9		
113	30 , 7 *	* *	53,0	52,5		
114	30 , 0 *	29,4 *	51,6	51,1		
				- ; • -		
115	29 , 2 *	28,7				
116	28,4	28,9				
117	27 , 5 *	27,0				
118	26,7 *	26,2				
119	25,9 *	25,4				(Bys)

N	R _P 31	$^{R}_{R_{33}} + ^{R}_{Q_{32}}$	Q _R 34	Q _{Q33} + Q _{P32}	P _{Q34}	P _{P33}
120	25,0 *	24,5 *				
121	24,2	23,7				
122	23,3 *					
123	22,4 *	21,9				
124	21,5 *	21,0				
125	20,5 *	20,0 *				
126	19,6 *	19,1 *				
127	18,7 *	18,2 *				
128	17,7 *	17,2 *				
129	16,8 *	16,3 *				
130	15,8 *	15,3 *				
131	14,8 *	14,2 *				
132	13,8	13,2				
133	12,7	12,2				
134	11,7 *	11,2				
135	10,6 *	10,1 *				
136	09,5 *	09,0 *				
137	08,5 *	07,9 *				
138	07,4 *	06,9 *				
139	06,3 *	05,8 *				
40	* *	04,6 *				
41	04,0 *	03,5				
42	02,9	02,3 *				
43	01,7 *	01,2 *				
44	*00,5 *	00,0	*	·		(845)

N	R _P 31	R ₃₃ + R _{Q32}	Q _R 34	Q _{Q33} + Q _{P32}	PQ34	P _P 33
145	22799,3 *	22798,8				
146	98,2 *	97,6				
147	96,9	96,4				
148	95,7	95,2 *				
149	94,5	93,9 *				
150	93,2 *	*92 , 7 *				
151	91,9	91,4 *				
152	90,7	90,2 *				
153	89,4	88,8 *				
154	88,1 *	87,6 *				
155	86,7	86,2				
156	85,4 *	84,9				
157	84,0	83,5				
158	82,7	82,2				
159	81,3	80,8				
- ;		·				
160	79,9 *	79,4			,	
161	78,5 *	78,0				
162	77,1	76,6 *				
163	75,7 *	75,2 *			·	
164	74,2 *	73,7 *				
165	72,8	72,3				
166	71,3 *	70,8				
167	69,8	69,3 *				
168	68,3	67,8				
169	66,8	66,3		į		
	<u> </u>			<u> </u>		8115

N	R _P R _R 33	+ ^R Q ₃₂	Q _{R34}	Q _{Q33} + Q _{P32}	PQ34	P _P 33
170	65,3	64,8				
171	63,7	63,2				
172	62,2 *	61,7				
173	60,6 *	60,1				
174	59,0	58,5				·
175	57,5	56,9				
176	55,9 *	55,3 *				
177	54,2	53,7				
178	52,6	52,1				
179	50,9	50,4			:	
	4				1	
					1	
						(BUS)

NOMBRES D'ONDES DE LA TRANSITION $2 II_{\frac{1}{2}} \rightarrow {}^{4}\Sigma$ (bande 0-0)

TABLE 4.

N	R _Q 21	R _R 22	Q _{P21}	Q _{R23} +	Q _{Q22}	P _{R24}	PQ ₂₃ + PP ₂₂
7	22619,8						.↓
8	20,4	22619,9					
9	21,0	20,4					
10	21,6 *	21,0					
11	22,2 *	21,6 *					
12	22,7 *	22,2 *					
13	23,3 *	22,7 *			7. 18		
14	23,8 *	23,3 *			<u></u>		
15	24,3 *	23,8 *					
16	24,8 *	24,3 *					
17	25,3 *	24,8 *					
18	25,8 *	25,3 *					
19	26,3 *	25,8 *					
	1 1 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2						
20	26,8 *	26,3 *					22598,4 *
21	27,2 *	26,8 *				22598,0	نعا لعد
22	27,7 *	27,1				97,0	
23	28,1 *	27,6				96,1	* 95,6 *
24	28,5 *	28,0			non-	95,1	
	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1						
25	28,9 *	28,4				94,1	* 93,5 *
26	29,3 *	28,8				93,1	* 92,6

N	R _{Q21}	R _{R22}	Q _{P21}	Q _{R₂₃ + Q_{Q₂₂}}	P _{R24}	^P Q ₂₃ +	P _{P22}
27	29,7 *	29,2			92,1	*	91,5 *
28	30,0 *	29,5			91,1	u.	90,5 *
29	30,4	29,9			90,0	*	90,0
30	30,7 *	30,2			89,0	*	88,5 *
31	31,1	30,6 *			87,9	*	87,4 *
32	31,4	30,9 *			86,9		86,3 *
33		31,2 *			85,7	*	85,2 *
34					84,7	*	84,2 *
35	:				83,6	*	83,1 *
36					82,5		82,0
37					81,4	*	80,8 *
38					80,2		79,7 *
39					79,1		78,6 *
40					77,9		77,4
41			·		76,7		76,2 *
42					75,7	*	75,0 *
43	i.				75,4	*	73,9 *
44					74,4	*	72,6
45					73,1		71,4 *
45 46					71,9	*	70,2 *
47					70,7	Mr.	68,9 *
48					69,4	***	67,7
49					68,2		66,4 *
					1		(ULLE)

N	R _{Q21} R _{R22}	Q _{P21} Q _{R2}	3 + Q _{Q22}	PR ₂₄ PQ ₂₃	3 + PP ₂₂
50				66,9	65,2 *
51				65,7	63,9
52		22598,9 *	22598,4 *	64,4	62,6
53		98,2 *	97,7 *	63,6 *	61,2 *
54		97,6	97,1	61,8 *	59,9 *
55		97,0 *	96,5 *	60,4 *	58,6 *
56	·	96,3 *	95,8	59,1 *	57,2 *
57		95,6 *	95,1 *	56,4	55,9 *
58		94,9 *	94,4 *	55,0 *	54,5 *
59		94,2	93,7	53,6	53,1
60		93,5 *	93,0 *	52,3 *	51,7
61		92,8	92,3 *	50,8 *	50,3
62		92,0 *	91,5 *	49,4 *	48,9 *
63		91,3 *	90,8 *	48,0	47,5 *
64		90,5 *	90,0 *	46,6 *	46,0 *
65		89,8 *	89,3 *	45,1	44,6
66	• •	89,0 *	88,5 *	43,6 *	43,1 *
67		88,2 *	87,7	42,2	41,7
68		87,4 *	86,9 *	40,7	40,2
69		86,5	86,0	39,2 *	38,7
70		85,7 *	85,2 *	37,7 *	37,2
71		84,9	84,4	36,2	35,6
72		84,0	83,5	34,6 *	34,1
73		83,1 *	82,6	33,1	32,6
74		82,2	81,7 *	31,5 *	31,0 *

N	R _{Q21}	R _{R22}	Q _{P21} Q _{R23}	+ ^Q Q ₂₂	P _{R24} P _{Q25}	3 + P ₂₂
75			81,4 *	80,8 *	30,0	29,4
76			80,5 *	80,0 *	28,4	27,9
77			79,5 *	79,0 *	26,8 *	26,3 *
78			78,6 *	78,1	25,2 *	24,7 *
79			77,7	77,2	23,6 *	23,1 *
80			76,7 *	76,2 *	21,9	21,4 *
81			75,7 *	75,2	20,3	19,8
82	22631,8	22631,3	74,8	74,2 *	18,7	18,1
83	31,5	31,0 *	73,7 *	73,3	17,0	16,5
84	31,2	30,7 *	72,8	72,2	15,3	14,8 *
85	30,9 *	30,4 *	71,8 *	71,3 *	13,4 *	13,1
86	30,6 *	30,0 *	70,7 *	70,2 *	12,0 *	11,5 *
87	30,2	29,7 *	69,7	69,2 *	10,2	09,7
88	29,8	29,3 *	68,6 *	68,1 *	08,5	08,0
89	29,4	28,9 *	67,5 *	67,0 *	05,0 *	04,5
90	29,0	28,5 *	66,4 *	65,9 *		
91 -	28,6	28,1 *	65,4	64,9		
92	28,2	27,7 *	64,3 *	63,8 *		
93	27,7	27,2 *	63,1 *	62,6 *		
94	27,2 *	26,8 *	62,0	61,5		
95	26,8 *	26,3 *	60 , 9 *	60,4 *		
96	26,3 *	25,8 *	59,8 *	59,2		
97	25,8 *	25,3 *	58,6	58,1 *		
98	25,3 *	24,8 *	57,4	56,9		
99	24,8	24,3 *	56,2 *	55,7 *	((873)

-	D		_	*	
N	R _Q 21	R _{R22}	Q _{P21} Q _{R23}	+ ^Q Q ₂₂	P _{R₂₄} P _{Q₂₃ + P_{P₂₂}}
100	24,3 *	23,8 *	55,0 *	54,5 *	
101	23,8 *	23,2 *	53,8 *	53,3 *	
102	23,2 *	22,6 *	52,6	52,0 *	
103	22,6 *	22,1	51,3 *	50,8 *	
104	22,0	21,5	50,1	49,6 *	
105	21,4 *	20,9	48,8	48,3 *	
106	20,8	20,3	47,5 *	47,0	
107	20,2	19,7	46,2	45,7	
108	19,5	19,0	44,9 *	44,4 *	
109	18,9	18,4	43,6	43,1 *	
110	18,2	17,7	42,2 **	41,8	
111	17,6	17,0	40,9	40,4 *	
112	16,9	16,4	39,6	39,1	·
113	16,2	16,7	38,2	37,7 *	
114	15,4	14,9	36,8	36,3	
115	14,7	14,2	35,4	34,9	
116	14,0	13,5	34,0	33,5	
117	13,2	12,7	32,6	32,1 *	
118	12,4	11,9	31,2	30,7	
119	11,7	11,1	29,7	29,2	
120	10,9	10,3	28,3 *	27,8 *	
121	10,0 *	09,5			
122	09,2 *	08,7			
123	08,4 *	07,9			
124	07,5	07,0			(By5)

N	R _{Q21}	R _R 22	Q _P 21	$^{Q}_{R_{23}} + ^{Q}_{Q_{22}}$	P _{R24} P _{Q2}	23 + PP ₂₂
125	06,7	06,2				
126	05,8	05,3				
127	04,9	04,4				
128	04,0 *	03,5 *				
129	03,5	02,6				
		ı			,	
130	02,1	01,6				
131	01,2	00,7				
132	00,2 *	22599,7 *				
133	22599,23	98,7				
134	98,2 *	97,7 *				
135	97,2	96,7 *				
136	96,2	95,7			·	
137	95,2	94,7				
138	94,1 *	93,6 *				
139	93,1**	92,6				
	, •					,
140	92,0	91,5 *			,	
141	90,9 *	90,4				
142	89,8 *	89,3				
143	88,7	88,2				
144	87,6	87,1				
145	86 , 4	85,9				
146	85 , 2 *	84,8				
147	84,1	83,6 *				Ì
148	82,9	82,4				
149	81,7 *	81,2		·		(BYS)
150	80,5 *	80,6 *				(HILLE)

TABLE 5. ======= NOMBRES D'ONDES DE LA TRANSITION $2\pi_{\frac{1}{2}} \rightarrow {}^{4}\Sigma$ (bande 1-1)

N	R _{Q21}	R _{R22}	Q _P 21	Q _{R23} + Q _{Q22}	P _{R24}	PQ ₂₃ + PP ₂₂
5 6 7 8 9	22595,6 * 96,2 96,8 97,4 * 98,0 *	22595,1 ** 95,7 96,3 * 96,9 97,5			22588,6 87,9 87,1 86,3 85,5	22588,1 * 87,4 * 86,6 * * 85,8 *
10 11 12 13 14 15 16 17 18 19	98,6 99,2 * 99,7 * 22600,2 * 00,8 *	98,1 98,6 99,2 * 99,7 * 22600,2 * 00,8 * 01,3 *			22584,7 83,9 83,0 82,2 81,3 80,4 79,5 78,6 77,7	* 84,2 * 83,4 82,5 * 81,7 80,8 * 80,0 * 79,0 * 78,1 77,2
20 21 22 23 24					76,8 75,8 74,9 73,9 73,0 71,9	* 75,4 * 74,4 * 73,4 72,5

N	R _{Q21}	R _{R22}	Q _{P21}	Q _{R₂₃ + Q_{Q₂₂}}	P _{R24} P	Q ₂₃ + P _{P₂₂}
	*21	22	21	2322	*24	23 22
25		r			71,0	70,5
26					70,0	69,4 *
27					68,9 *	
28					67,9	68,4
29			·		66,8 *	67,4
2)					66,8	66,4 *
30					ر د د د	65 2 *
31					65,8	05,5
					64,7 *	65,2
32					63,6	63,1
33					62,5 *	02,0
34					61,4	60,9 *
						342
35					60,3	59 , 8 *
36					59,1 *	58,6
37					58,0	57,5
38					56,8	56,3
39					55,6	55,1
						•
40					55,4	54,0
41					53,2	53,0
42					52,0 *	51,5 *
43					50,8 *	50,3 *
44					49,6 *	49,1
		İ				
45					48,3 *	47,8
46				·	47 , 1 **	46,6 *
47		1			45,8	45,3
48					44,5	44,0
49				22576,3 *	43,2	42.7
		j		,	,	(**** ********************************

N	^R Q ₂₁	R _{R22}	Q _{P21} Q _{R23}	+ ^Q Q ₂₂	P _{R24} P _{Q23}	3 + P _{P22}
50			22576,2 *	75,7 *	41,9	41,4
51			75,5	75,0 *	40,6	40,1
52			74,9 *	74,4 *	39,2 *	38,8 *
53			74,2 *	73,7 *	37,9	37,4
54			73,5	73,0	36,5	36,0
55			72,8 *	72,3 *	35,1	34,6 *
56			72,1	71,6	33,7	33,3 *
5.7			71,4 *	70,9	32,3	31,9
58			70,7	70,2	30,9	30,4
59			69,9	69,4 *	29,5 *	29,0 *
60			69,2 *	68,7	28,1	27,6
61			68,3	67,9 *	26,6	26,1
62			67,6	67,1	25,2 *	24,7
63			66,8 *	66,3	23,7	23,2
64			65,9 *	65,5	22,2	21,7 *
65			65,2 **	64,7	20,7	20,2
66			64,3 *	63,8	19,2	18,7
67			63,5	63,0	17,6 *	17,2 *
68			62,6 *	62,1	16,1	15,7
69			61,8	61,2	14,6	14,1
7 0			60,9 *	60,4 *	13,0	12,5
71			59,9 *	59,5 *	11,5 *	11,0
72			59,0 *	58,6 *	09,9	09,4
73			58,1 *	57,6	08,3	07,8
74			57,2 *	56,7	06,7	06,2 *
			A STATE OF THE STA			Blas

N	R _{Q21}	R _{R22}	Q _{P21} 0	Q _{R23} + Q _{Q22}	P _{R24} P	Q ₂₃ + ^P P ₂₂
75			56,2	55,7 *	05,0 *	04,6 *
76			55,3 *	54,8	03,4	02,9
77			54,3 *		01,8	01,3
78			53,3 *	52,8	00,1	22499,6 *
79			52,3 *	51,8	22498,4	98,0
80			51,3 *	50,8 *	96,8	96,3
81	·		50,3 *	49,8	95,1	94,6
82	·		49,2	48,7	93,3 *	92,9
83			48,2	47,7	91,7 *	91,1
84	,		47,1 *		89,9	89,4
			,•	, , , ,		,
85			46,0 *	45,5	88,2	88,0
86			44,9 *	44,4	86,4	85,9
87			43,8	43,3	84,6	84,1
88			42,7	42,2 *	82,8	82,4
89			41,6	41,1	81,1,	80,6 *
				5. 3	:	
90			40,4 *	39,9	79,2	78,8
91			39,3	38,8 *	77,4	76,9
92			38,1	37,6	75,6	75,1
93		22600,8 *	36,9	36,4	73,8	73,2 **
94	22600,8	00,2 *	35,7	35,2	71,9 *	71,4 *
						-
95	00,2 *	22599,7	34,5	34,0 *	70,0	69,5
96	22599,7 *	99,2	33,3 *	32,8	68,1	67,7
97	99,1	98,6	32,1	31,5 *	66,3	65,8
98	98,5	98,0	30,8	30,3	64,3	63,9
99	98,0 *	97,4 *	29,5 *	29,0 *	62,4	61,9 275

N	^R Q ₂₁	R _{R22}	Q _{P21}	Q _{R23} + Q _{Q22}	P _{R24}	P _{Q23} + P _{P22}
100	97,3	96,8	28,3 *	27,8 *	60,5	60,0
101	96 , 7 *	96 , 2 *	27,0	26,5	58,6	58,1
102	96,1 *	95,6 *	25,7	25,2 *	56,6	56,1
103	95,4	94,9 *	24,4	23,9	54,6	54,1
104	94,8	94,3	23,1 **	22,6 *	52,7	52,6
105	94,1 *	93 , 6 *	21,7	21,2	50,7	50,2
106	93,4	93,0 *	20,4	19,9	48,7	48,2
107	92,8 *	92,3 *	19,0	18,5		
108	92,0 *	91,5	17,6 *	17 , 2 *		
109	91,3 *	90,8 *	16,2	15,7		
110	90,5 *	90,0 *	14,9 *	14,3		
111	89,8 *	89,3 *	13,4 *			
112	89,0	88,5	12,0 *			
113	88,2	87,8	10,5	10,0		
114	87,4	87,0	09,1	08,6		
115	86,6 *	86,1	07,6	07,1		
116	85,8 *	85,3	06,2 *	05,6		
117	85,0 *	84,5	04,6	04,1		
118	84,2 *	83,6 *	03,1	02,6		
119	83,3	82,8	01,6	01,1		
120	82,4	81,9	00,1	22499,6		
121	81,5	81,0	22498,5	98,0		
122	80,6	80,1	97,0	96,5		
123	79,7 *	79,2	95,4	94,9	·	
124	78,7	78,2	93,8	93,3 **		(BUS)

N	^R Q ₂₁	R _{R22}	Q _P 21	Q _{R23} + Q _{Q22}	P _{R24} P _{Q23} + P ₂₂
125	77,8	77,3	92,2	91,7	
126	76 , 8 *	76,3 *	90,6	90,1	
127	75,8	75,4 *	88,9	88,5	
128	74 , 9 *	74,4	87,3		
129	73,8	73,3	85,6	85,2	
		342			
130	72 , 8 *	72,3 *	84,0	83,5	
131	71,8	71,3	82,3		
132	70,7	70,2 *	80,6	80,1	
133	69,7	69,2 *	78,9	78,4	·
134	68,6 *	68,1 *	77,2	76,7	·
135	67 , 5 *	67,0 *	75,4	74,9	
136	66,4 *	65,9	73,7	73,2	
137	65,3 *	64,8	71,9	* 71,4 *	
138	64 , 2 *	63,7	70,2	69,7	
139	63,0 *	62,5	68,4	67,9	·
	F	!			
140	61,8	61,4 *	66,6	66,1	
141	60,7	60,2	64,8	64,3	
142	59 , 5 *	59,0 *	62,9	62,4 *	
143	58,3	57,8	61,1	60,6	
144	57,1	56,6	59,2	58,7	:
145	55 , 9 *	55 , 3 **	57,4	56,9	
146	54,6	54,1	55,5	55,0	
147	53,3 *	52,8 **	53,6	53,0 53,1	
148	52,0 *	51,5 *	51,7	51,2	
149	50 , 8 *	50,3 *	49,8	49,3	
	50,0	50,5	7,0		
150	49,4 *	48,9 *	47,8	47,3	(BUS)

Selon MULLIKEN (14), pour un couplage de spin faible, les termes spectraux de l'état $^2\Pi$ peuvent se mettre sous la forme suivante, en négligeant le dédoublement Λ :

$$F_{2c}$$
 (J) = F_{2d} (J) = $-\frac{A}{2}$ + B'eff J (J + 1) - D_v^{\dagger} J² (J + 1)² (4-12)

$$F_{3c}(J) = F_{3d}(J) = \frac{A}{2} + B'eff J (J + 1) - D_v' J^2 (J + 1)^2$$
 (4-13)

où
$$B'eff = B'_{v} \left(1 + \frac{B}{A\Lambda} + \dots\right)$$

Par conséquent les nombres d'ondes des raies des branches de la transition $^2\Pi$ \to $^4\Sigma$ sont donnés par les formules :

$$v = v_{\infty} + \frac{3}{2} \epsilon + \frac{A}{2} + (B_{V}^{\dagger} + B_{V}^{\dagger}) m - (B_{V}^{\dagger} - B_{V}^{\dagger}) m^{2} - 2 (D_{V}^{\dagger} + D_{V}^{\dagger}) m^{3} - (D_{V}^{\dagger} - D_{V}^{\dagger}) m^{4}$$
(4-14)

avec m = J + 1 pour les branches R m = -J pour les branches P

$$v = v_{\infty} + \frac{3}{2} \epsilon + \frac{A}{2} - (B_{V}^{"} - B_{V}^{"}) m - (B_{V}^{"} - B_{V}^{"}) m^{2} - 2 (D_{V}^{"} - D_{V}^{"}) m^{3} - (D_{V}^{"} - D_{V}^{"}) m^{4}$$
(4-15)

avec m = J pour les branches Q

2°) Numérotation des raies.

Dans un premier temps nous commençons par négliger l'influence des termes du troisième et du quatrième degré. Les formules (4-14) et (4-15) se réduisent alors à :

$$v = v_{\infty} + \frac{3}{2} \varepsilon + \frac{A}{2} + (B_{v}'' + B_{v}') m - (B_{v}'' - B_{v}') m^{2}$$
 (4-14')

$$v = v_{\infty} + \frac{3}{2} \varepsilon + \frac{A}{2} - (B_{V}'' - B_{V}') m - (B_{V}'' - B_{V}') m^{2}$$
 (4-15')

Les formules (4-14') et (1-15') peuvent s'écrire sous la forme unique :

$$v = v_t - (B_v^{"} - B_v^{"}) (m - m_t)^2$$

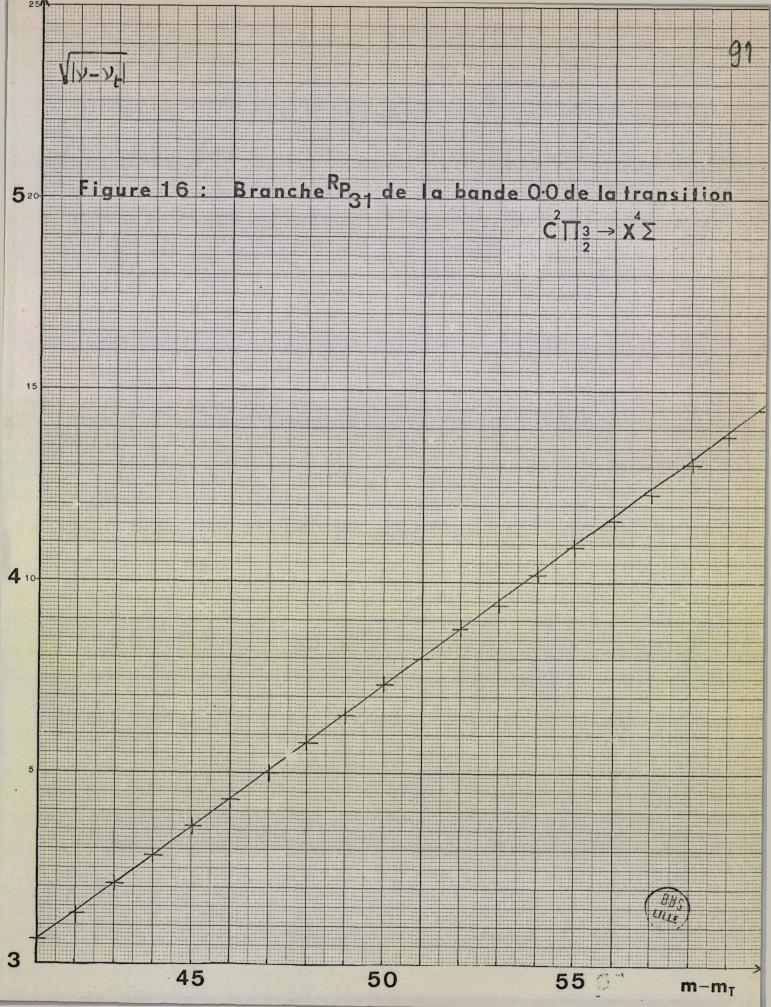
où v_{t} est la valeur du nombre d'ondes de la tête de bande.

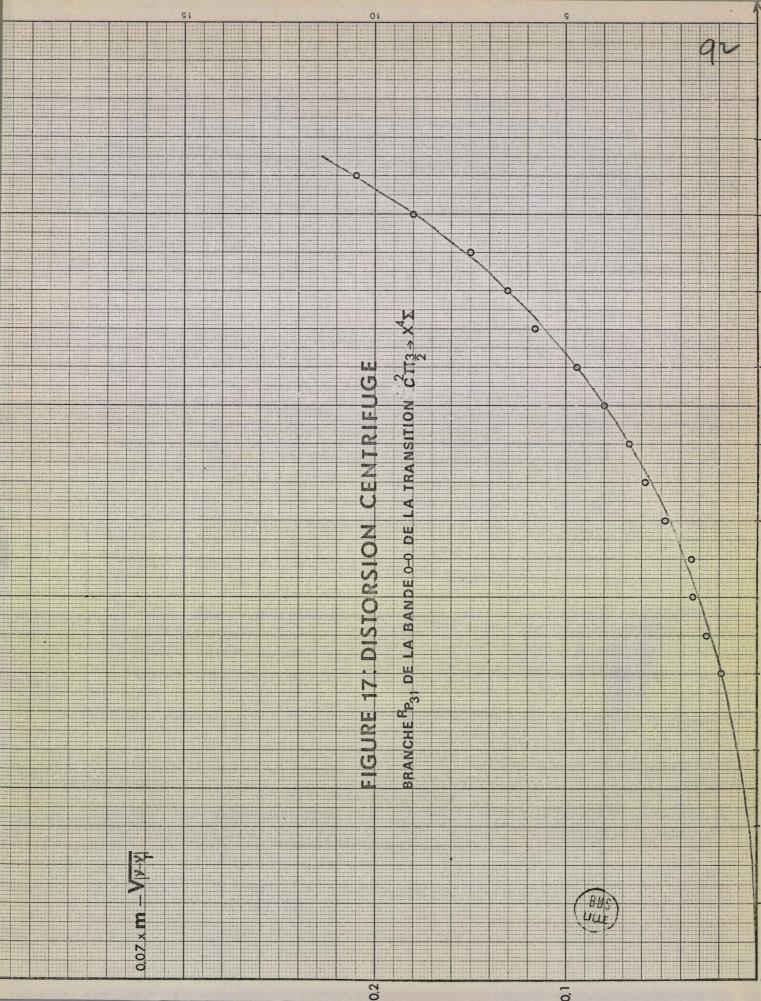
Donc
$$\sqrt{|v - v_t|} = \sqrt{|B_v'' - B_v'|} (m - m_t)$$
 (4-16)

On voit à partir de (4-16) que si l'on construit la courbe $\sqrt{|v-v_t|}$ en fonction de $m-m_t$ pour une branche donnée, la pente de la droite obtenue fournit $\sqrt{|B_v''-B_v'|}$. Les courbes obtenues pour les différentes branches sont voisines de droites (figure 16). L'influence des termes d'ordre supérieur à deux se manifeste nettement pour les valeurs élevées de m (figure 17). Comme la valeur de B_v'' est connue, nous en déduisons la valeur de B_v'' et nous pouvons établir la numérotation des raies à une ou deux unités près.

3°) Calcul des constantes de rotation proprement dit.

Une fois la numérotation établie on calcule les coefficients des formules (4-14) et (4-15) en choisissant cinq raies bien nettes dans la branche considérée et en résolvant le système de cinq équations à cinq inconnues. Les résultats que nous avons obtenus sont les valeurs moyennes d'une dizaine de déterminations. Une erreur de numérotation au départ fait que les valeurs des coefficients des termes de puissances troisième et quatrième sont aberrantes compte tenu de la valeur connue de D". Les valeurs de D doivent en effet rester du même ordre de grandeur quel que soit l'état considéré. Seule la numérotation correcte donne une valeur acceptable de D'. On obtient par conséquent une numérotation certaine des raies.





Evidemment ces calculs auraient été extrêmement longs et fastidieux sans l'aide d'une calculatrice électronique Olivetti "Programma 101" mise aimablement à notre disposition par Monsieur SMET que nous remercions ici.

Remarque:

Les nombres d'ondes des tableaux 2, 3, 4 et 5 sont donnés dans l'air. La correction dûe à l'indice de l'air étant pratiquement constante dans le faible domaine spectral considéré, elle n'agit que sur la valeur de ν_{∞}

V. - LES RESULTATS

Nous avons réuni les résultats obtenus pour la transition $^2\Pi$ \rightarrow $^4\Sigma$ dans le tableau ci-contre.

Le fait que la valeur B eff. soit supérieure dans l'état $C^2\Pi_{\frac{1}{2}}$ indique que le doublet est régulier.

	75 -6	75 6	75	756	
De (cm ⁻¹)	0,275	× 10 0,275 × 10 ⁻⁶	0,275	0,275 × 10 ⁻⁶	
છ	1.10-7	1.10 ⁻⁷	1.10 ⁻⁷	1.10 ⁻⁷	
$D_{\mathbf{v}}$ (cm^{-1})	0,270	0,260 × 10 ⁻⁶ .	0,270	0,260 × 10 ⁻⁶	
r (A)	1,840	1,840	1,840	1,840	
r (A)	1,843	1,849	1,843	1,849	
B _e (cm ⁻¹)	0,3471	0,3471	0,3471	0,3471	
a B	0,0023	0,0023	0,0023	0,0023	
B _v (cm ⁻¹)	0,3460	0,3436	0978,0	0,3436	
Beff (cm ⁻¹)	0,3465	0,3442	0,3455	0,3432	
٨	0	-	0	-	
ETAT	C211.	mt/2	ς2π,	- tv	

 $v_{\infty} = 22963, 3 \text{ cm}^{-1}$ A = 236,0 cm⁻¹

CONCLUSION

CONCLUSION

Ce travail a permis de mettre en évidence le spectre d'émission de la molécule La₂ et d'apporter un complément d'information concernant le spectre de LaO.

Une excitation purement thermique nous paraît bien adaptée à 1'étude de molécules fragiles telles que La₂. Cependant il paraît intéressant, pour poursuivre ce type de recherche, d'obtenir un confinement des vapeurs, c'est à dire de travailler avec une ampoule scellée et un four à induction ou avec électrodes à très basse tension.

Par contre pour aller plus loin dans l'étude du spectre de LaO (système ultra-violet) il faut une excitation plus importante que celle fournie par le four de King. Nous nous proposons de procéder ultérieurement à l'investigation du domaine ultra-violet en utilisant une lampe à cathode creuse ou en travaillant en absorption au four de King.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) AKERLIND (L.) Arkiv för Fysik. 1962. 22. 65
- (2) AUERBACH (H.) Naturw. 1929. 17. 84
- (3) BACIS (R.) C.R. Acad. Sc. 1968. 266. 1071.
- (4) BUDO (A.) et KOVACS (I.) Z. Phys. 1953. 116. 339.
- (5) HARVEY (A.) et JENKINS (F.A.) P.R. 1931. 39. 922.
- (6) HAUTECLER (S.) et ROSEN (B.) Bull. Acad. Roy. Belg. 1959. 45. 790.
- (7) HILL (E.) et VAN VLECK (J.H.) Phys. Rev. 1928. 32. 250.
- (8) JEVONS (W.) Proc. Phys. Soc. 1929. 41. 520.
- (9) JOHNSON (L.W.) et JOHNSON (R.C.) Proc. Roy. Soc. 1931. 133. 207.
- (10) KAYSER (H.) Handbuch der Spectr. 1916.5.667. et 1912.6.1036.
- (11) KEENAN (P.C.) Astrophys. J. 1942. 96. 101.
- (12) MECKE (R.) Naturw. 1929. 17. 86.
- (13) MEGGERS (W.F.) et WHEELER (J.A.) Nat. Bur. Stand.J. Res. 1931.6.239.
- (14) MULLIKEN (R.S.) Rev. Mod. Phys. 1931. 3, 129.
- (15) NIAY (P.) D.E.A. 1968. Lille.
- (16) OKUBO (J.) Tohoka Univ. Sci. Rep. 1922. 11. 95.
- (17) QUERBACH (J.) Zeits. f. Phys. 1930. 60. 109.
- (18) RUAMPS (J.) Ann. Phys. 1963. 8. 67.
- (19) SCHILTZ (J.) Ann. Phys. 1963. 8. 67.
- (20) THIBAULT (J.) D.E.A. 1968. Lille.

TABLE DES MATIERES

			Pages
Introduction .	• • •	•••••	2
Chapitre I.	· : . · ·	Etat actuel de la connaissance de la molécule LaO	4
Chapitre II.	-	Appareillage	11
Chapitre III.	-	Spectres de vibration de LaO et de La2	26
Chapitre IV.	_	Analyse de la rotation du système bleu du	
		spectre d'émission de LaO	50
		THE UNIVERSITY OF THE PROPERTY	95
Bibliographie	•••	Section Sole Sole Sole Sole Sole Sole Sole Sole	96