

50.376
1971
94
N° d'ordre 245

50376
1971
94

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

THESE

présentée à
L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE
pour obtenir
le grade de Docteur es Sciences Physiques
par

Jean - Marie MAHIEU

CONTRIBUTION A L'ETUDE EN EMISSION DU SPECTRE ELECTRONIQUE DU RADICAL AIO



Soutenu le Octobre 1971 devant la Commission D'examen

Membres du Jury: M. WERTHEIMER Président

M. BECART Rapporteur

M. SCHILTZ Examineur

M. ROIG Membre invité

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

DE LILLE I

DOYENS HONORAIRES de l'ancienne Faculté des Sciences :

MM. H. LEFEBVRE, M. PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES des anciennes Facultés de Droit et Sciences Economiques,
des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE .

DEFRETIN René

Professeur de Biologie Marine
Directeur de l'Institut de Biologie Maritime
et Régionale de Wimereux.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	Physique
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BLAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURRIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CAPET Marcel-Francis	Institut de Préparation aux Affaires
M. CELET Paul	Géologie
M. CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
M. DEDECKER Paul	Mathématiques
M. DEFRETIN René	Biologie Marine
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Paurice	Géologie Générale
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Radio-électricité et Electronique
M. GEHU Jean-Marie	Institut Agricole
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique

Professeurs Titulaires (suite)

M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. POUZET Pierre	Informatique
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WERTHEIMER Raymond	Physique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie
M. FLATRES Pierre	Géographie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M. PRUDHOMME Rémy	Droit et Sciences Economiques
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILLET Pierre	Physique
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie
M. DEVRAINE Pierre	Chimie Minérale
M. MAES Serge	Physique
Melle MARQUET Simone	Mathématiques
M. PROUVOST Jean	Minéralogie.

.../...

MAITRES DE CONFERENCES (et Chargés de fonctions)

M. ABBAR Mohand	Physique
M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Zoologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRIDOUX Michel	Chimie
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Analyses numériques
M. CHOQUET Marcel	Biologie Appliquée
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean-Paul	Physique Appliquée
M. DEBRABANT Pierre	Instrumentation Géophysique
M. ESCAIG Bertrand	Physique
Mme EVRARD Micheline	Chimie
M. FAIDHERBE Jacques	Psychophysiologie
M. FONTAINE Jacques	Génie Electrique
M. FROELICH Daniel	Sciences des Matériaux
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND pierre	Chimie
M. GRANELLE - Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD de la MARRE Pierre	Mécanique
M. JOLY Robert	Biologie (Amiens)
M. JOURNEL Gérard	Physique
Melle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANDAIS Jean	Chimie Organique
M. LAURENT François	Automatique
M. LAVAGNE Pierre	Sciences Economiques et de Gestion
Melle LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques Pures
Mme LEHMANN Josiane	Calcul des Probabilités
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	Chimie
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Mesures Industrielles

.../...

M. LOUCHEUX Claude
Mme MAILLET Monique
M. MAIZIERES Christian
M. MALAUSSENA Jean-Louis
M. MESSELYN Jean
M. MIGEON Michel
M. MONTEL Marc
M. MONTUELLE Bernard
M. MUSSCHE Guy
M. NICOLE Jacques
M. OUZIAUX Roger
M. PANET Marius
M. PAQUET Jacques
M. PARSY Fernand
M. PONSOLLE Louis
M. POVY Jean-Claude
M. RACZY Ladislas
Mme RENVERSEZ Françoise
M. ROUSSEAU Jean-Paul
M. ROYNETTE Bernard
M. SALMER Georges
M. SEGUIER Guy
M. SIMON Michel
M. SMET Piette
M. SOMME Jean
Melle SPIK Geneviève
M. THOMAS Daniel
M. TOULOTTE Jean-Marc
M. TREANTON Jean-René
M. VANDORPE Bernard
M. VILETTE Michel
M. WATERLOT Michel
Mme ZINN JUSTIN Nicole

Chimie
Sciences Economiques
E.E.A.
Sciences Economiques
Physique
Chimie (Sciences Appliquées)
Physique
Biologie Végétale
Sciences Economiques
Chimie Analytique
Technologie des Machines
Physique
Géotechnique
Mathématiques
Chimie (Valenciennes)
Automatique
Physique
Sciences Economiques
Physiologie Animale
Mathématiques
Radio-Electricité et Electronique
Electronique
Psychologie
Physique
Géographie
Chimie Biologique
Chimie Minérale Appliquée
Informatique
Psychologie
Chimie-Physique
Génie Mécanique
Géologie
Mathématiques

A mes Parents,

A ma Femme,

A mes Enfants

Témoignage de vive affection.

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire de Spectroscopie Optique du Département de Physique Fondamentale de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE, sous la direction de Monsieur le Professeur BECART à qui je tiens à exprimer mes sentiments de très vive gratitude pour 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.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur SCHILTZ de m'avoir fait l'honneur de participer au jury. Je tiens à lui exprimer ici ma profonde gratitude pour l'accueil qu'il m'a toujours réservé.

Je remercie Monsieur le Professeur ROIG de l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de se joindre au jury pour juger ce travail.

Mes remerciements les plus sincères vont également à Madame REMY du Centre de Calcul Numérique dont la collaboration m'a été très précieuse et grâce à qui un important travail de classement et de calcul a pu être réalisé.

Que toute l'équipe du laboratoire trouve ici l'expression de ma reconnaissance amicale, en particulier Messieurs SCHAMPS et JACQUINOT qui ont plus étroitement collaboré à ce travail.

Je remercie Monsieur le Professeur GUENEBAUT et ses collaborateurs en particulier Monsieur COUET pour l'excellent accueil qu'il m'ont réservé à l'Université de REIMS et pour la possibilité qu'ils m'ont donné d'effectuer dans leur laboratoire un important travail de pointés.

Je remercie Messieurs les Professeurs WELLER et STOCKBUERGER qui m'ont permis d'effectuer à GOTTINGEN un important travail expérimental.

Je remercie également tous les membres du personnel technique du Département, Monsieur RAFFAUD et Mademoiselle SALLE ainsi que le personnel de l'imprimerie du Département I.U.T. de LILLE de leur collaboration efficace.

- SOMMAIRE -

INTRODUCTION

1

PARTIE I – SOURCES

CHAPITRE I – RAPPEL SUR LA THEORIE DE LA DECHARGE EN CATHODE CREUSE 3

- 1 - DECHARGE EN COURANT CONTINU 3
- 2 - DECHARGE EN REGIME PULSE 8
- 3 - REMARQUES 8

CHAPITRE II - CONDITIONS EXPERIMENTALES 9

- 1 - SOURCES A CATHODES CREUSES 9
 - a) à refroidissement par eau 9
 - b) à une anode à refroidissement à l'azote liquide 15
 - c) à double anode à refroidissement à l'azote liquide 17
- 2 - CARACTERISTIQUES D'EMISSION DE LA LAMPE A CATHODE CREUSE A DOUBLE ANODE 17
- 3 - CARACTERISTIQUES INTERNES DE LA LAMPE A CATHODE CREUSE: TEMPERATURE DE ROTATION, TEMPERATURE DE VIBRATION 24
- 4 - CONCLUSION 32

CHAPITRE III - DISPOSITIF EXPERIMENTAL. ETALONNAGE DES SPECTRES 34

- 1 - SPECTROGRAPHES A FAIBLE DISPENSION 34
- 2 - SPECTROGRAPHES A HAUTE DISPENSION
- 3 - PLAQUES ET FILMS UTILISES
- 4 - ETALONNAGE: CALCUL DES LONGUEURS D'ONDE 35
- BIBLIOGRAPHIE. 37

PARTIE II – ETUDE DES TRANSITIONS $2\Sigma \rightarrow 2\Sigma$ DU RADICAL A₂O 38

CHAPITRE I – CONSIDERATIONS THEORIQUES SUR LES TRANSITIONS $2\Sigma \rightarrow 2\Sigma$ 39

- 1 - RAPPELS THEORIQUES 39
- 2 - TRANSITION $2\Sigma^+ \rightarrow 2\Sigma^+$ 40
- 3 - ANALYSE VIBRATIONNELLE ET ROTATIONNELLE D'UNE TRANSITION $2\Sigma^+ \rightarrow 2\Sigma^+$ 40

<u>CHAPITRE II – ETUDE DE LA TRANSITION $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$</u>	45
1 - RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE	45
2 - OBTENTION DU SPECTRE	45
3 - ANALYSE VIBRATIONNELLE	46
4 - ANALYSE ROTATIONNELLE	53
5 - CONCLUSION	61
<u>CHAPITRE III – TRANSITION $D^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$</u>	64
1 - RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE	64
2 - TECHNIQUE EXPERIMENTALE	64
3 - ANALYSE VIBRATIONNELLE	65
4 - ANALYSE ROTATIONNELLE	65
BIBLIOGRAPHIE	73
<u>PARTIE III – ETUDE DES AUTRES TRANSITIONS DU RADICAL A.O.</u>	74
Généralités	
<u>CHAPITRE I – CONSIDERATIONS THEORIQUES SUR LES TRANSITIONS $^2\Pi \rightarrow ^2\Sigma$</u>	75
1 - ETAT $^2\Pi$	75
2 - ETUDE PRELIMINAIRE D'UN ETAT $^2\Pi$	77
3 - CARACTERISTIQUES D'UNE TRANSITION $^2\Pi \rightarrow ^2\Sigma$	78
4 - SYMETRIE D'UN ETAT $^2\Pi$	81
<u>CHAPITRE II – ETUDE DE LA TRANSITION $C^2\Pi_r \rightarrow X^2\Sigma^+$</u>	82
1 - RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE	82
2 - ENREGISTREMENT DU SPECTRE	83
3 - ANALYSE VIBRATIONNELLE	84
4 - ANALYSE ROTATIONNELLE	91
<u>CHAPITRE III – AUTRES TRANSITIONS</u>	98
1 - TRANSITION $D^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi_i$; GENERALITES	98
2 - ANALYSE VIBRATIONNELLE	98
3 - ANALYSE ROTATIONNELLE	101
4 - TRANSITION $E^2\Delta_i \rightarrow A^2\Pi_i$	102
5 - AUTRES TRANSITIONS	103
CONCLUSION	107
BIBLIOGRAPHIE	108

**PARTIE IV – DETERMINATION DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DU RADICAL
A λ O PAR LA METHODE DES ORBITALES VIRTUELLES**

109

**CHAPITRE I – DETERMINATION QUALITATIVE DES ETATS ELECTRONIQUES
LES PLUS BAS DE LA MOLECULE A λ O**

110

- 1 - DIAGRAMME DE CORRELATION DE LA MOLECULE A λ O 110
- 2 - ETATS MOLECULAIRES SE DISSOCIANT DANS LES PLUS BAS ETATS ATOMIQUES 112
- 3 - CONCLUSION

**CHAPITRE II – CALCUL DES ETATS DE A λ O PAR LA METHODE DES ORBITALES
VIRTUELLES**

116

- 1 - PRINCIPE ET JUSTIFICATION DE LA METHODE DES ORBITALES VIRTUELLES 116
- 2 - CHOIX D'UN ETAT DE REFERENCE 116
- 3 - FORMULE DES ENERGIES DES ETATS EXCITES 117
- 4 - CALCUL DES ENERGIES DES ETATS EXCITES 118
- 5 - CALCUL DES CONSTANTES THEORIQUES VIBRATIONNELLES DES ETATS 122

CHAPITRE III – CORRELATION ENTRE ETATS EXPERIMENTAUX ET ETATS CALCULES 125

- 1 - IDENTIFICATION DES ETATS EXPERIMENTAUX A PARTIR DES ETATS CALCULES 125
- 2 - PREMIERES CONSEQUENCES – CONFIRMATION DES ANALYSES VIBRATIONNELLES ET ROTATIONNELLES REALISEES 127
- 3 - ENERGIES ET PRODUITS DE DISSOCIATION 130
- 4 - TRANSITIONS POSSIBLES D'INTERCOMBINAISON 133
- CONCLUSION 136

- ANNEXE I -** PROGRAMME DE CALCUL DES CONSTANTES DES ETATS D'UNE TRANSITION $2\Sigma^+ \rightarrow 2\Sigma^+$ A -I-
- ANNEXE II -** PROGRAMME DE CALCUL D'UN ETAT 2Π APPARTENANT A UNE TRANSITION $2\Pi \rightarrow 2\Sigma^+$ A -II
- ANNEXE III -** ANALYSE ROTATIONNELLE DES BANDES 0-0, 1-1, 1-0, 2-1, 3-2, 2 0 - 3-1, 4-2 DE LA TRANSITION $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ A-III-
- ANNEXE IV -** ANALYSE VIBRATIONNELLE DE LA BANDE 0-0 DE LA TRANSITION $2\Pi \rightarrow 2\Sigma^+$ A-IV-

★ ★
★

– INTRODUCTION –

Depuis l'observation par THALEN du système bleu-vert du radical $\text{A}\lambda\text{O}$, de nombreuses études ont été poursuivies sur ce sujet, en raison de son importance dans différents domaines, en astrophysique en particulier. Au cours de la dernière décennie, des progrès très importants ont été réalisés, et six systèmes sont actuellement connus, dont cinq ont été analysés. La mise au point d'une lampe à cathode creuse nous a permis de réaliser les conditions les plus favorables à l'excitation de certaines des transitions de $\text{A}\lambda\text{O}$ et d'entreprendre une nouvelle étude systématique de tous les systèmes électroniques de ce radical.

Notre étude a porté à la fois sur l'analyse vibrationnelle et rotationnelle des différents systèmes. La mise au point de programmes de calcul nous a permis de déterminer les constantes moléculaires des différents états avec précision.

La première partie de cette étude sera consacrée à la mise au point et à l'étude de la source spectrale utilisée. Nous avons réalisé au laboratoire une lampe à cathode creuse à double anode à refroidissement à l'azote liquide. L'étude de ses conditions de fonctionnement nous permettra de préciser le mécanisme de formation du radical $\text{A}\lambda\text{O}$ et d'en optimiser l'utilisation. Des résultats expérimentaux obtenus, nous déduirons les caractéristiques thermodynamiques du plasma de la décharge condensée.

Les seconde et troisième parties constitueront un exposé détaillé de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus au laboratoire à l'aide de la lampe à cathode creuse. Une analyse très précise et complète des trois systèmes les plus importants a été menée à bien. Nous avons étudié la structure fine de 16 bandes leur appartenant.

– Le système $\text{B}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Sigma^+$

Ce système très connu présente un grand intérêt car l'état $\text{X}^2\Sigma^+$ est l'état fondamental du radical $\text{A}\lambda\text{O}$. De nouvelles bandes, appartenant en particulier à la séquence principale ont été mises en évidence. L'analyse complète de onze bandes a permis un calcul très précis des constantes moléculaires de ces deux états. Nous avons pu en déterminer avec précision les constantes de dédoublement γ .

– Le système $\text{C}^2\Pi_r \rightarrow \text{X}^2\Sigma^+$

La structure de vibration de ce système avait fait l'objet de nombreuses hypothèses. Nous avons pu réaliser une analyse vibrationnelle cohérente de cette transition grâce à la netteté des spectres obtenus.

Nous montrerons que l'état fondamental de cette transition est l'état fondamental $X^2\Sigma^+$. L'état supérieur est un état $^2\Pi_r$, dont les constantes de vibration et de rotation ont été calculées.

- Le système $D^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$

L'analyse vibrationnelle et rotationnelle de cette transition confirme l'analyse effectuée par SINGH. Nous montrerons que les niveaux $v' = 0, 1, 2$, de cet état sont perturbés. La constante de dédoublement γ de cet état a été calculée.

- Le système $D^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi_i$

Nous avons pu effectuer son analyse vibrationnelle. Toutefois, en raison des caractéristiques particulières de notre source, il n'a pas été possible d'en réaliser une analyse rotationnelle.

- Le système $F \rightarrow A^2\Pi_i$

Nous l'avons mis en évidence. Il ne comporte qu'un seul niveau de vibration. L'état inférieur de la transition semble être l'état $A^2\Pi_i$.

La quatrième et dernière partie de cette étude sera consacrée à la détermination de la structure électronique du radical AlO par la méthode des orbitales virtuelles.

Nous établirons d'abord quels peuvent être les états électroniques les plus bas ainsi que les produits de dissociation théoriques du radical AlO ; la méthode des orbitales virtuelles nous permettra ensuite, à partir du calcul de l'énergie S.C.F. d'un état $^2\Sigma^+$, d'en déduire l'énergie des autres états et donc le schéma théorique de la structure électronique de ce radical.

Nous établirons une corrélation entre états calculés et états observés en expliquant les raisons de notre choix. L'existence des états $E^2\Delta_i$ et $A^2\Pi_i$ se trouvera confirmée. La fin de cette partie sera consacrée à une étude de l'énergie de dissociation d' AlO et à une discussion sur les transitions d'intercombinaison dont il sera possible de déduire des orientations futures de recherche.

PARTIE-I-

-SOURCES-

CHAPITRE 1 -

RAPPEL SUR LA THEORIE DE LA DECHARGE EN CATHODE CREUSE

1) - DECHARGE EN COURANT CONTINU

L'effet de décharge en cathode creuse a été mis en évidence par PASCHEN en 1896. A potentiel constant, il se caractérise par rapport aux sources classiques, par une intensité du courant de décharge bien plus importante, ce qui entraîne, à l'intérieur du trou cathodique, une décharge lumineuse très intense.

L'étude du mécanisme de la décharge en cathode creuse s'est avéré particulièrement délicat par suite des nombreux paramètres qui le régissent et des différents types d'interactions qui s'y manifestent. L'observation visuelle nous permet d'y distinguer trois domaines. (Fig.1).

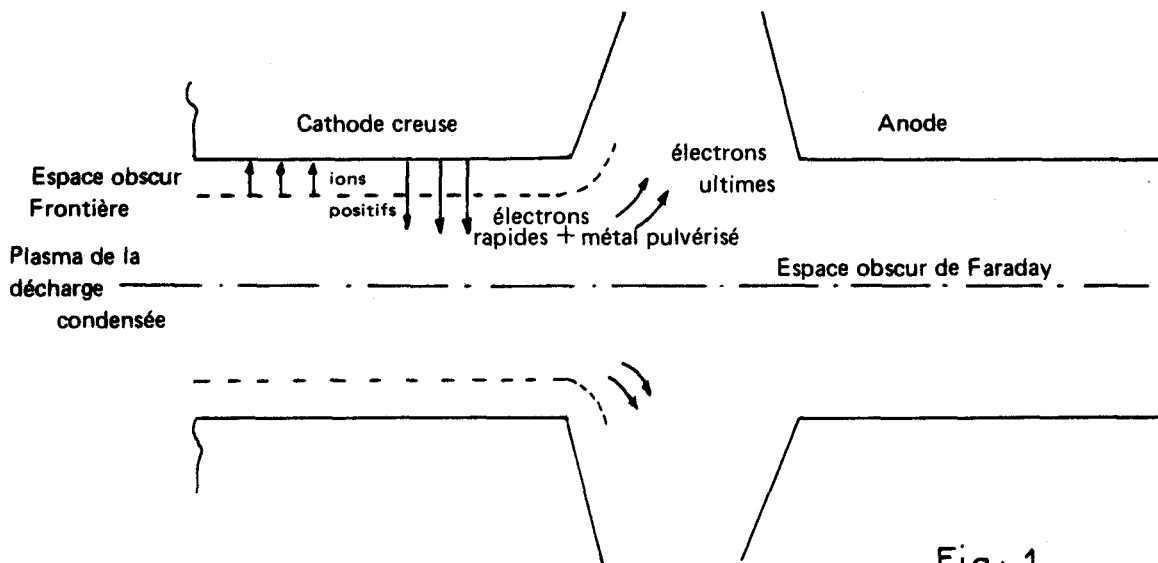


Fig: 1

- L'espace obscur de Faraday, entre anode et abords de la cathode, parcouru par un courant d'électrons, n'introduit qu'une faible chute de potentiel. Il émet une lumière d'intensité très faible composée uniquement des raies atomiques du gaz porteur.

- L'espace obscur cathodique entre la cathode et la décharge condensée lumineuse, a une grande importance dans le mécanisme de décharge en cathode creuse. C'est entre ces frontières qu'a lieu toute la chute de potentiel cathodique.

● La décharge condensée très brillante, occupant la majeure partie du trou cathodique, le gradient de champ y est très faible. Nous pouvons considérer cette région comme étant sensiblement équipotentielle. L'émission lumineuse y est très intense car les phénomènes d'excitation et d'ionisation y sont très importants.

De nombreuses études effectuées par différents auteurs, en particulier P.F. LITTLE, VON ENGEL (1), STEIN (2), STENBERG (3) ont montré le rôle essentiel joué par l'espace obscur cathodique. Dans cette région, LITTLE et VON ENGEL, à l'aide d'un faisceau d'électrons, STEIN par l'étude de l'élargissement Stark, ont montré que le champ électrique subissait une décroissance sensiblement linéaire de la valeur E_c sur la cathode, à une valeur très faible à la frontière espace-obscur - décharge condensée.

Plus récemment, BADAREU et POPESCU (12, 13, 14, 15) ont montré que le champ dans l'espace obscur pouvait s'écrire:

$$E = \frac{5}{3} \frac{V_c}{d^{5/3}} (d-x)^{2/3}$$

où V_c est la chute de potentiel cathodique, d l'épaisseur de l'espace obscur, x la distance à la cathode. L'hypothèse choisie, dans le cas de décharge lumineuse anormale (effet de cathode creuse), est que l'épaisseur d de l'espace sombre est inférieure ou de l'ordre du libre parcours moyen d'ionisation par choc électronique. En conséquence, les ions positifs arrivant à la cathode doivent provenir en majeure partie de la décharge condensée ou tout au moins de sa frontière.

Dans l'espace sombre cathodique, le courant n'est pratiquement que d'origine ionique; on en déduit que la densité des ions est de la forme

$$d_p = k V_c (d-x)^{-1/3}$$

k étant un coefficient dépendant de divers paramètres de la décharge.

Cette théorie de la décharge lumineuse anormale a été vérifiée expérimentalement à l'aide de cathodes doubles en atmosphère de gaz rares, en particulier par WARREN (16) qui a retrouvé une distribution spatiale du champ électrique en $(d-x)^{2/3}$

Intervient d'autre part, dans l'espace obscur cathodique un processus de neutralisation des ions par transfert de charge, ce qui a pour conséquence de créer un véritable courant de particules vers la cathode. A la frontière de l'espace obscur cathodique - décharge condensée, les ions sont peu énergétiques et donc les transferts de charge y seront maxima car la section efficace de neutralisation par transfert de charge décroît lorsque l'énergie de l'ion croît.

Au mouvement aléatoire des molécules du gaz va donc se superposer un mouvement d'ensemble ions-molécules vers la paroi de la cathode. Des essais ont été récemment tentés pour déterminer la distribution en énergie des ions positifs (17), car cette connaissance est indispensable pour comprendre les différents processus d'émission électronique et les mécanismes de pulvérisation du métal à la cathode.

La pulvérisation intense du métal cathodique est due au bombardement de la surface cathodique par des particules qui, au moment du choc, sont, soit neutres, soit ionisées. Les ions sont les plus énergétiques car ils proviennent de la frontière espace-obscur - décharge condensée et ils ont donc subi toute la chute de potentiel cathodique. Les particules arrivant à l'état neutre sur la surface cathodique sont des ions qui ont subi une partie seulement de la chute de potentiel cathodique par suite d'un processus de neutralisation par transfert de charge; elles participent donc au bombardement de la cathode, mais leur énergie cinétique peut être inférieure à celles des ions.

L'état de la surface cathodique joue un rôle important dans ce processus, ce qui rend délicate la réalisation d'expériences reproductibles.

Bien qu'il soit difficile de définir l'importance relative des différents processus γ d'émission électronique, importance qui est fonction de l'état de surface de la cathode, il est possible d'écrire la condition d'état stationnaire sous la forme :

$$(N_{i_1} + f_i N_{i_2}) \gamma_i + N_f f_f \gamma_f + N_m f_m \gamma_m + N_n \gamma_n = 1$$

N_{i_1} et N_{i_2} représentent le nombre moyen d'ions formés dans l'espace obscur et dans la lumière négative, f_i la fraction correspondante d'ions arrivant à la cathode, γ_i le rendement de l'émission électronique de la cathode par bombardement d'ions positifs.

Dans le cas de la décharge en cathode creuse, le coefficient $f_i N_{i_2}$ est important et la contribution des ions positifs formés dans la lumière négative $f_i N_{i_2} \gamma_i$ est compris entre 10 et 100 %. Par contre, la contribution des ions formés dans l'espace obscur est faible (19).

$N_f f_f \gamma_f$ représente la contribution des photons à l'émission électronique. Il s'agit là d'un facteur important de la décharge en cathode creuse. En effet, la décharge et l'espace obscur sont le siège d'une intense émission ultraviolette qui arrache à la cathode de nombreux électrons primaires. DRUYVESTYEN et PENNING (4) ont montré que les électrons perdaient la plus grande partie de leur énergie dans la décharge condensée par ionisation ou excitation. Les photons émis, principalement ceux de grande énergie (8eV à 25eV) ont un effet photoélectrique important. L'importance de ce rayonnement ultra-violet a été confirmée par GLOMOV (5). Ce dernier a montré que le fait d'introduire dans la lampe en cours de fonctionnement des gaz polyatomiques absorbant les photons de l'ultra-violet lointain diminue fortement le courant cathodique.

$N_m f_m \gamma_m$ représente la contribution à l'émission électronique des atomes métastables et $N_n \gamma_n$ celle des atomes ou molécules neutres rapides qui se dirigent vers la cathode dans l'espace obscur. Il est très difficile d'en préciser l'importance.

Lorsque l'intensité de la décharge augmente, la décharge en cathode creuse se transforme peu à peu en une décharge d'arc, c'est-à-dire que les processus γ sont peu à peu remplacés par l'émission thermo-électronique. La chute cathodique tend alors vers une valeur proche de celle du potentiel d'ionisation ou d'excitation du gaz. L'épaisseur de l'espace obscur cathodique est alors de l'ordre du libre parcours moyen des électrons.

Dans le cas d'une cathode creuse cylindrique de faible diamètre, l'espace obscur est très restreint. La chute de potentiel V_c étant constante, le gradient de champ y est très élevé, et par suite, la densité d'ions. La pulvérisation cathodique s'en trouve donc fortement augmentée, ainsi que la densité des atomes métalliques dans la décharge condensée. Les électrons formés à la cathode ayant un parcours très restreint dans l'espace obscur, perdent la quasi-totalité de l'énergie qu'ils ont acquise dans la décharge condensée, énergie sensiblement égale à celle reçue par le faisceau d'électrons soumis à la chute de potentiel cathodique: Il en résulte une ionisation intense dans la lueur négative. Il est possible d'y considérer trois groupes d'électrons :

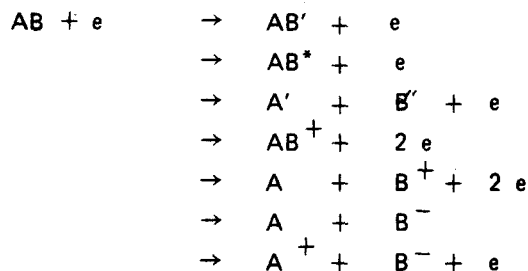
- Les électrons primaires très énergétiques, provenant de l'espace obscur et ayant été soumis à la chute de potentiel cathodique. Ils provoquent une ionisation intense de la décharge condensée par collisions inélastiques. Leur action est renforcée par le fait qu'une fois introduits dans le plasma de la décharge luminescente anormale, ils y restent en quelque sorte prisonniers, retenus par les hautes barrières de potentiel. De plus, la géométrie de la cathode creuse réduit de façon très importante les pertes en porteurs de charge par diffusion ambipolaire vers les parois.

- Les électrons secondaires produits par les ionisations précédentes, par des recombinaisons électron-ion en présence d'un autre électron qui reçoit l'énergie de recombinaison ou par interaction électron primaire - électron ultime ont une énergie plus faible, de l'ordre de 5eV à 10eV. Cette énergie est suffisante, soit pour provoquer de nouvelles ionisations, soit pour exciter les molécules ou radicaux libres que contient le plasma, soit pour réaliser des réactions de dissociation moléculaire.

- Les électrons ultimes de faible énergie ($\sim 1\text{eV}$).

Ce groupe se situe surtout du côté de l'espace obscur de Faraday. Leur nombre croît avec la pression du gaz, et lorsque le courant de décharge augmente.

Des réactions de dissociation moléculaire, d'excitation électronique telles que celles-ci peuvent se produire au sein du plasma:

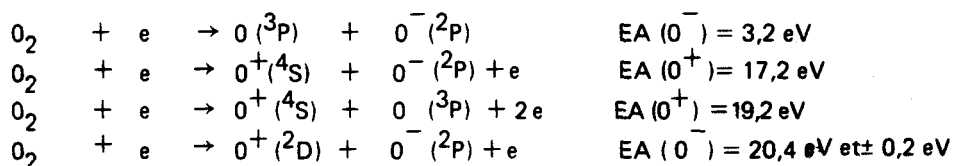


' et '' caractérisent une excitation électronique

* indique une excitation vibrationnelle ou rotationnelle.

D'autres interactions plus complexes peuvent encore se manifester, mettant par exemple en jeu des états métastables.

Le processus de dissociation moléculaire est essentiel à la formation du radical AO . Si l'énergie d'excitation des électrons est inférieure à 12,5 eV, on observe essentiellement le spectre de O_2 . Par contre, si cette énergie est supérieure à 19 eV, l'oxygène se dissocie suivant différents schémas:



Les ions O^+ et O^- ainsi créés peuvent alors se combiner à AO^+ ou AO^- pour former la molécule AO dans un état plus ou moins excité. L'existence des ions O^- et AO^- a été mise en évidence ces dernières années avec certitude, en particulier par BRANSCOM et SMITH (1955) (6).

Les transferts de charge jouent un rôle certain dans le processus de décharge, en particulier au voisinage de la frontière espace obscur - décharge condensée. L'importance des différents mécanismes intervenant dans la décharge luminescente anormale reste incertaine.

Dans les différents spectres obtenus, on observe les raies en émission des ions AO^+ , O^+ et Hg^+ , ce qui implique des énergies d'excitation de l'ordre de 20 eV. Les effets secondaires tels que l'auto-absorption sont difficiles à déceler et peuvent être considérés comme négligeables, vu la très faible densité des radicaux AO .

I - 1 - 2 - DECHARGE EN REGIME PULSE

Comme l'a montré BECART (7) , l'utilisation d'un régime pulsé permet d'obtenir des spectres sans fond continu et surtout une bien meilleure pulvérisation du métal cathodique et son excitation à des niveaux plus élevés. Le mécanisme de la décharge condensée en impulsion se trouve réparti dans le temps. Par suite des courants instantanés très importants en début de décharge, de l'ordre de 600 A de crête, la densité électronique est très élevée. Il y a alors une intense ionisation du gaz porteur. Les ions formés sont alors fortement accélérés et viennent se concentrer dans le trou cathodique, où ils provoquent une forte vaporisation instantanée du métal cathodique. La décharge condensée est réalisée sous forme d'un plasma fortement ionisé composé de molécules d' O_2 , d'atomes d' Al et d'ions Al^+ , O^+ , O^- , Al^- et dans lequel se déplace un courant d'électrons secondaires et ultimes. Le radical AlO formé est alors excité par collisions inélastiques avec les électrons et les ions du plasma. Le fond continu, dû à des phénomènes de dissociation moléculaire par collision avec des électrons très énergétiques, ne peut avoir lieu dans ce cas, les électrons très rapides n'existant plus au moment où l'effet de cathode creuse se manifeste.

I - 1 - 3 - REMARQUES

- Il y a lieu de souligner la présence, dans tous les spectres, des raies du mercure. En effet, ceci peut modifier fortement les mécanismes de réaction, en modifiant les sections efficaces de collision, ainsi que l'état de surface de la cathode, Al et Hg formant un amalgame dont les propriétés sont mal connues.

- L'oxygène, fortement électronégatif joue un rôle particulier dans notre cas. Par suite de son électronégativité, la molécule d'oxygène s'unit facilement à un électron peu énergétique (0,1 à 1 eV) pour donner un ion négatif lourd. Il y a donc effet apparent de freinage des électrons avec augmentation de la charge d'espace négative. Il y a augmentation du contraste entre l'espace obscur et lumière négative.

- L'oxygène forme à la surface de l'aluminium une couche monoatomique très stable qui modifie fortement les processus γ . Il en résulte une augmentation de la chute de potentiel cathodique (18) .

- Il convient enfin de signaler la formation, surtout en régime continu d'une couche isolante d'alumine sur la surface frontale cathodique, ainsi qu'à l'intérieur du trou cathodique. Ceci modifie beaucoup les conditions de fonctionnement, et se traduit par une variation importante de la tension aux bornes de la lampe par une diminution de la pulvérisation cathodique et, par voie de conséquence, par une diminution de l'intensité lumineuse de la source.

CHAPITRE 2 -

CONDITIONS EXPERIMENTALES

Pour obtenir un spectre parfaitement propre du radical AlO , nous avons mis au point plusieurs lampes à cathode creuse qui nous ont peu à peu permis d'atteindre ce résultat.

Le point de départ de cette recherche a été la lampe de Schüller mise au point et réalisée par BECART (7) . La difficulté d'obtenir une intensité lumineuse suffisante et surtout la quasi impossibilité d'éliminer les impuretés (CO) dues aux joints toriques d'étanchéité, nous ont amené à orienter notre recherche vers la réalisation d'une lampe à très faible surface cathodique, à très basse température de fonctionnement et dont les éléments essentiels ne soient que l'aluminium spectroscopiquement pur.

1 - 2 - 1 - SOURCES A CATHODE CREUSE

1 - 2 - 1 a) LAMPE A REFROIDISSEMENT PAR EAU

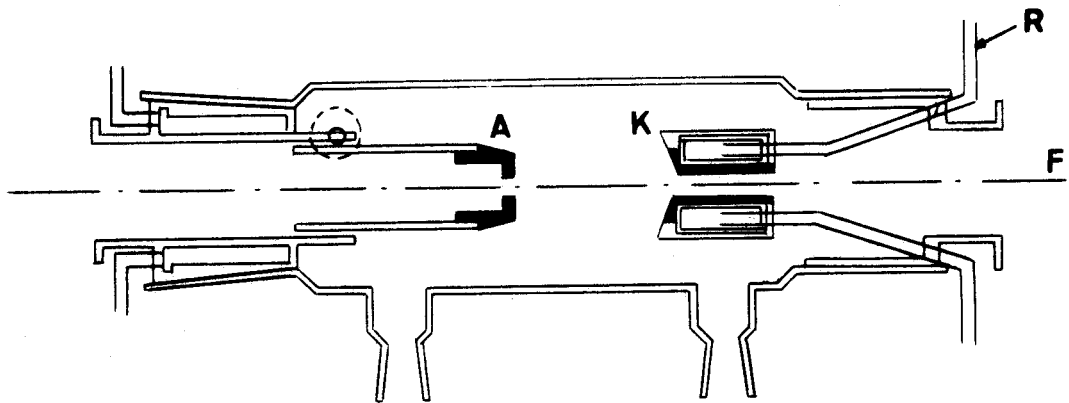
Cette lampe, représentée schématiquement sur la Fig. 2 comprend trois parties:

- 1) - Un corps de lampe en verre pyrex de 38 cm. de long terminé par deux rodages de 120mm de diamètre.
- 2) - Une cathode creuse en aluminium pur refroidie à l'eau.
L'ensemble du système de refroidissement est recouvert d'aluminium afin d'éviter toute impureté. Une fenêtre en quartz est fixée en bout de rodage.
- 3) - Une anode en Al pur solidaire d'un cylindre porte anode permettant une translation sous vide de l'ensemble. Le rodage supportant l'ensemble est refroidi par une circulation d'eau. Ce rodage porte également une fenêtre en quartz de 50 mm de diamètre.

Les faces en regard de l'anode et de la cathode ont une forme conique de manière à faciliter la concentration de la décharge.

La distance anode cathode peut être réglée en cours d'expérience, pour réaliser une meilleure concentration.

La cathode est percée de part en part, ce qui augmente l'intensité lumineuse de la décharge.



A ANODE
K CATHODE
F FENETRE DE QUARTZ
R REFROIDISSEMENT

FIGURE : 2
LAMPE A CATHODE CREUSE A REFROIDISSEMENT PAR EAU



Ce montage nous a permis d'obtenir des spectres ne contenant plus de traces de CO. Les seules impuretés observées étaient les raies atomiques du mercure Hg, Hg⁺ et les bandes de la molécule OH dues à la transition $A^2\Sigma_g^+ - X^2\Pi_i$, en particulier les bandes O-O (3064 Å), 1-0 (2811 Å), 1-1 (3122 Å), toutes très gênantes car se superposant au second système U.V. de A λ O. Leur élimination s'avérait indispensable.

L'étude de l'intensité en émission de la tête R₂ de la bande 0-0 à 3021,5Å de la transition $C^2\Pi_r - X^2\Sigma^+$ du radical A λ O, nous a permis d'optimiser les conditions d'excitation, en régime d'impulsions.

Une alimentation à impulsions (8) haute tension débitant un courant moyen de 300 mA sous une tension réglable pouvant atteindre 7.000 V, a servi à cette étude.

Une série de spectres a été enregistrée, dans différentes conditions d'excitation.

En faisant varier la valeur de la capacité du circuit de décharge, il était possible de faire varier la tension de début de décharge pour un courant moyen donné (Fig.4), et donc l'énergie de chaque impulsion.

On a utilisé une méthode classique de mesure de l'intensité du spectre photographié. Les plaques étaient calibrées à l'aide de l'enregistrement d'un spectre au fer, un secteur tournant ayant été placé devant la fente du spectrographe.

Bien qu'il y ait une faible variation de la température de rotation de la source en fonction des conditions d'excitation (voir plus loin) nous avons néanmoins utilisé la tête R₂ de la bande 0-0 car les raies y sont très resserrées et le maximum d'intensité reste localisé au voisinage de la tête. On peut donc considérer, en première approximation que l'intensité de la tête est proportionnelle à l'énergie lumineuse émise par la source, en raison de la faible dispersion utilisée (3 Å/mm).

Nous avons tracé (fig.5) la courbe $J = f (V)$ pour la valeur $C = 5\mu F$ de la capacité dans le circuit de décharge. Elle nous montre que l'intensité en émission de la transition $C^2\Pi_r - X^2\Sigma^+$ varie en fonction de la tension. Elle croit jusqu'à un maximum puis décroît rapidement. Aucun spectre n'apparaît pour une tension inférieure à 800 volts. Pour de très fortes tensions supérieures à 1.500 V, il en est de même. La tension optimale se situe autour de 1.200 volts, quelle que soit la valeur de la capacité placée dans le circuit de décharge.

Les conditions optimales de fonctionnement sont les suivantes:

- Distance Anode- Cathode : 4 mm
- Pression d'oxygène pur : 2 Torr
- Diamètre du trou cathodique : 4 mm

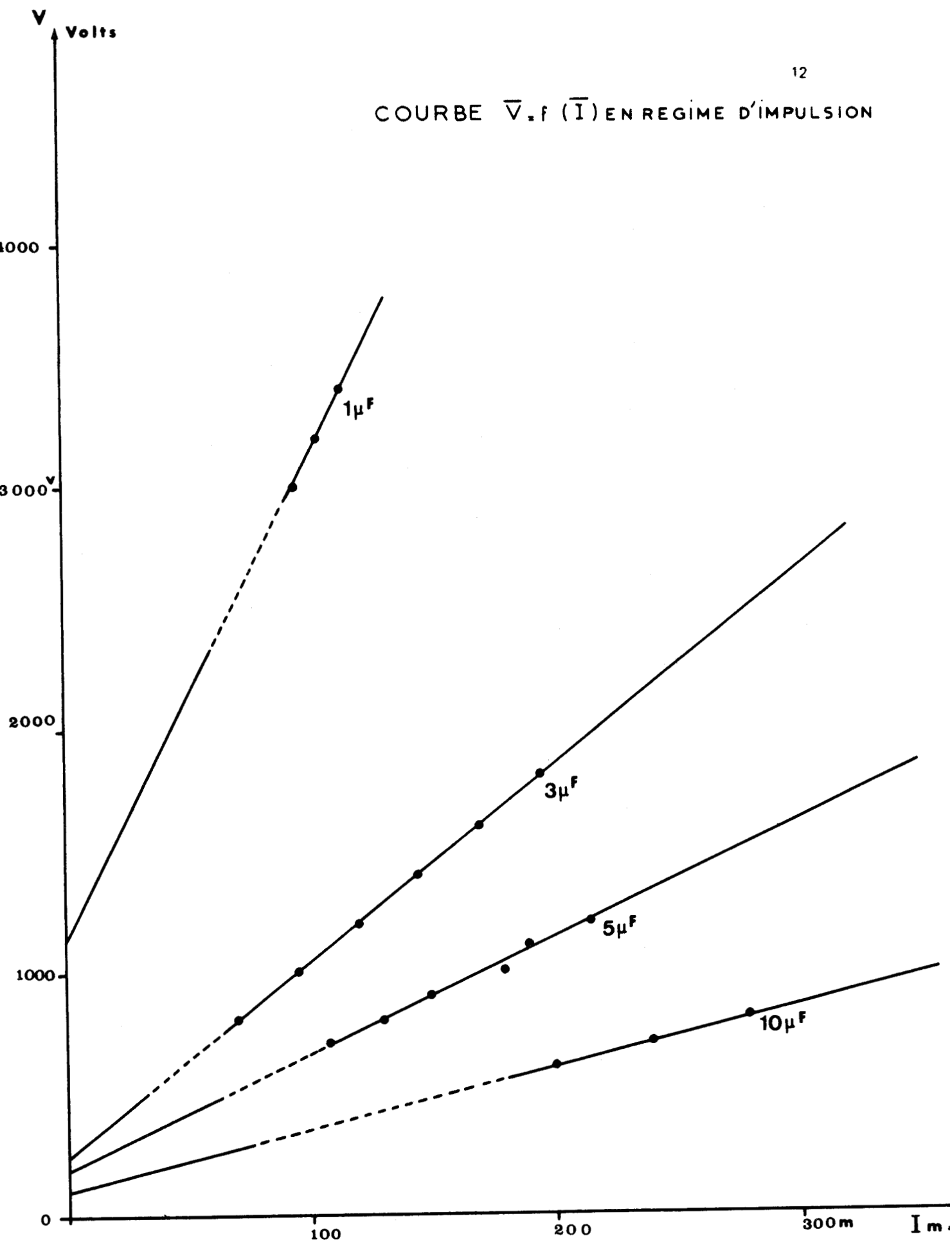
COURBE $\bar{V}_f(\bar{I})$ EN REGIME D'IMPULSION

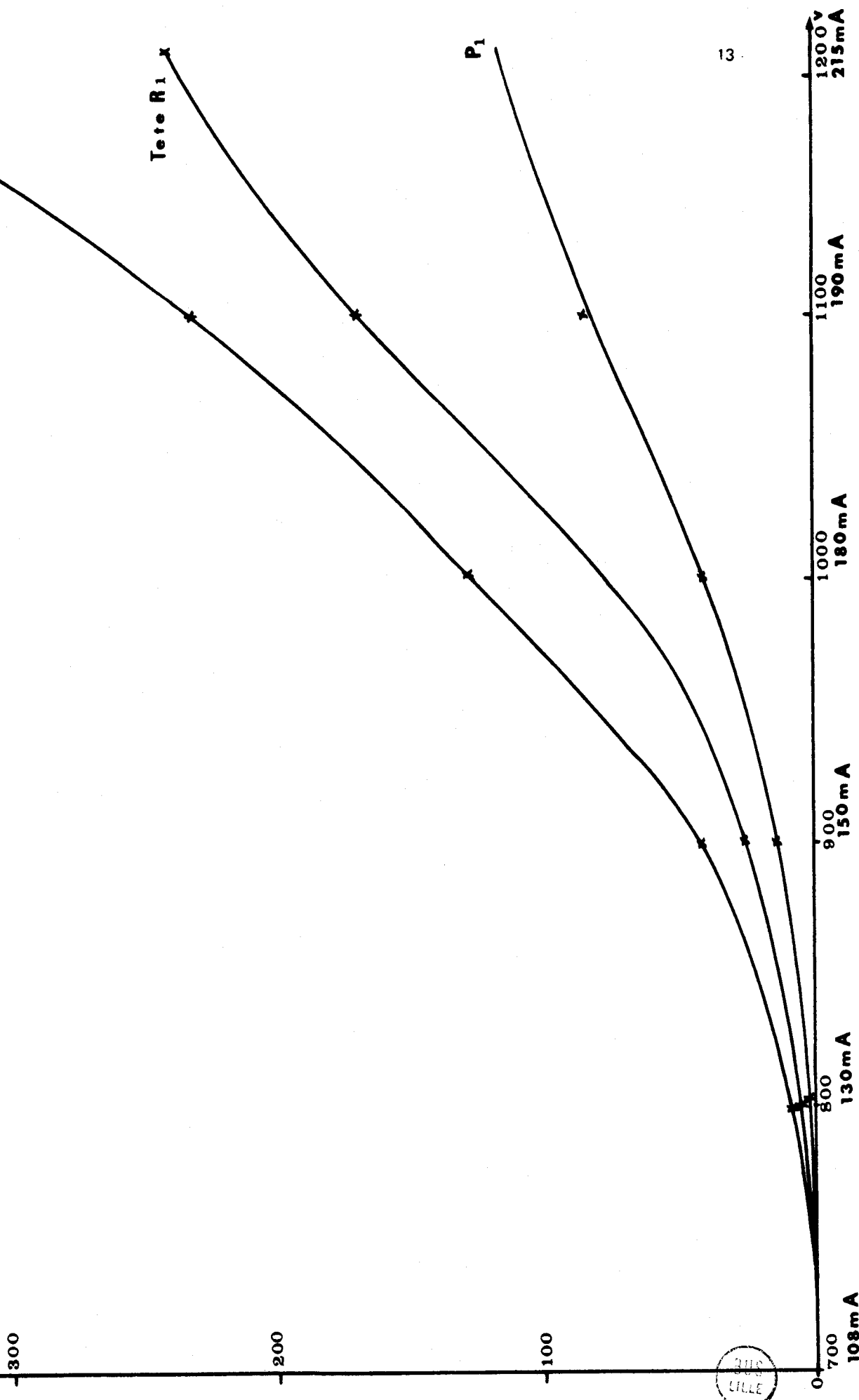
FIGURE: 4



U. A. 13.

FIGURE 5

$$J = f(\bar{V})$$
$$J = f(\bar{I})$$

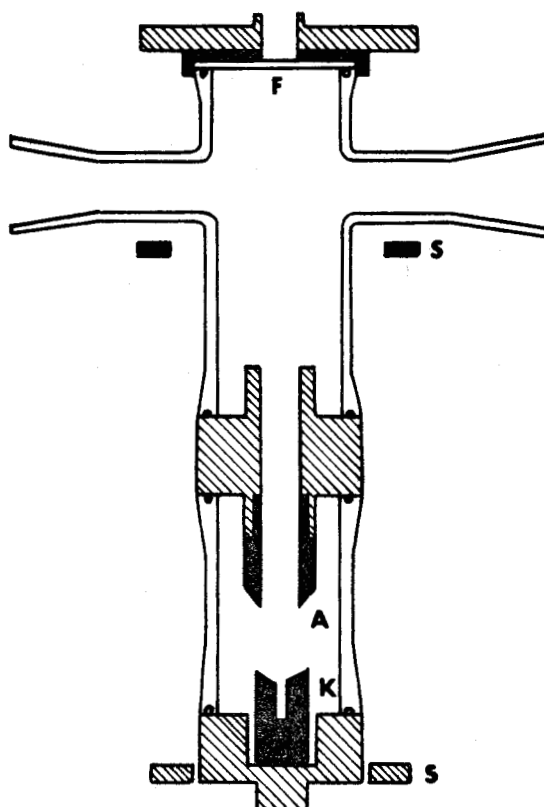


Cette étude préliminaire nous a montré d'une part, la nécessité d'améliorer les conditions d'excitation, en augmentant la puissance du générateur, d'autre part de modifier la structure géométrique de la lampe. En effet, en régime continu, la densité du courant de cathode y est réduite par suite de la grande surface des électrodes; cette lampe a donc dans ce cas un faible rendement.

Fig.3

LAMPE DE SCHÜLER

A REFROIDISSEMENT DANS L'AZOTE LIQUIDE



- A** Anode
- K** Cathode
- F** Fenêtre de quartz
- S** Bague de serrage

FIGURE : 3

1 - 2 - 1 b) LAMPE A UNE ANODE A REFROIDISSEMENT A L'AZOTE LIQUIDE (Fig. 3)

La lampe à une anode réalisée au laboratoire nous a permis d'atteindre les objectifs proposés. Elle comporte une anode et une cathode refroidies par contact direct avec l'azote liquide. L'ensemble de la lampe plonge dans l'azote en cours de manipulation. Elle possède sur le premier modèle les avantages suivants:

- Une surface cathodique beaucoup plus faible (5 cm^2), ce qui entraîne une plus forte densité de courant et donc une grande amélioration du rendement lumineux de la lampe.

- Une température de fonctionnement beaucoup plus basse. L'élimination totale du spectre du radical OH a été obtenue de façon reproductible et ce résultat a été très important pour l'étude du second système UV. de A λ 0.

Par ailleurs, la très basse température de fonctionnement de la lampe à cathode creuse nous a permis d'obtenir des spectres de bandes dont les têtes étaient particulièrement nettes et contrastées. En effet, le maximum d'intensité des raies de rotation dans les différentes branches se situe à des valeurs de J d'autant plus faibles que la température de la source est plus basse. Ceci nous a permis d'obtenir la structure de rotation et de vibration des différents systèmes avec une grande netteté et sans aucune impureté.

Grâce à ce montage, les temps de pose ont pu être réduits dans un rapport de 4 à 1. Alors que l'intensité de la source en impulsions ne subissait pas de changement notable, son intensité en décharge continue était très nettement améliorée et ce mode de fonctionnement s'avérait préférable car plus reproductible et plus stable.

Nous avons cependant cherché à améliorer encore l'émissivité de la source en tenant compte des propriétés intéressantes de la lampe à cathode creuse à deux anodes, étudiée par MARSIL (9), en lui appliquant les remarques faites à propos de la lampe à une anode.

LAMPE A CATHODE CREUSE A REFROIDISSEMENT DIRECT "DOUBLE ANODE"

A ANODE
K CATHODE
F FENETRE EN QUARTZ

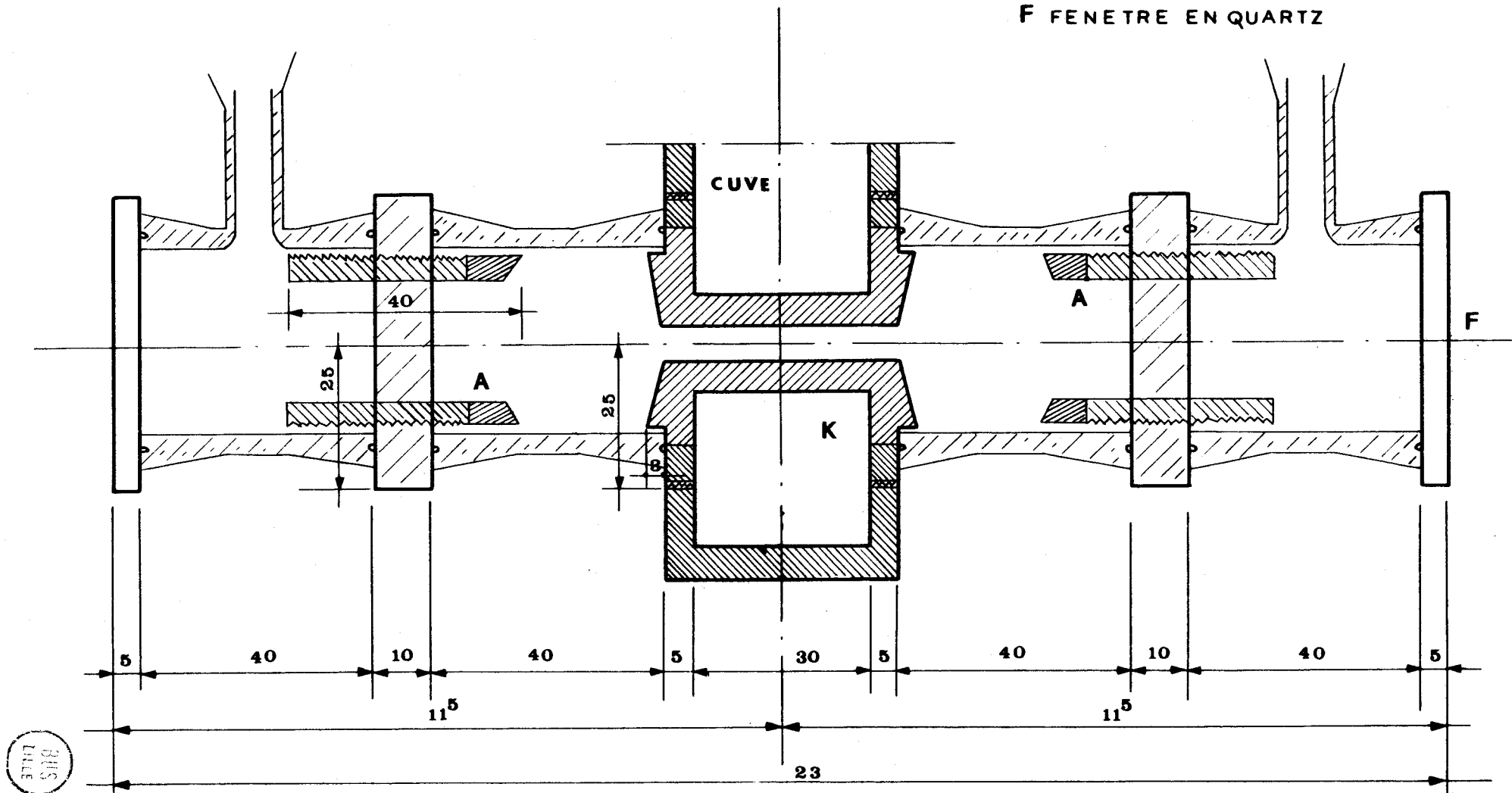


FIGURE: 6

I - 2 - 1 - c) LAMPE A DOUBLE ANODE A REFROIDISSEMENT A L'AZOTE LIQUIDE (Fig.6)

a) Description:

Cette lampe comporte trois parties principales:

- La cathode formée d'un cylindre d'aluminium pur percé d'un trou cathodique de 4 mm de diamètre est sertie dans un cylindre en laiton fileté aux extrémités. La cathode est en contact direct sur toute sa longueur avec l'azote liquide. Le porte-cathode est constitué d'un support évidé en laiton dans lequel vient se visser la cathode; il est surmonté d'un tube en monel qui sert à emmagasiner l'azote liquide.

- Les anodes sont réalisées en aluminium pur et montées sur deux porte-anodes refroidis par une circulation d'eau. Un filetage permet de régler la distance anode-cathode à sa valeur convenable (4 à 5 mm). Les joints d'étanchéité sont réalisés en indium pur.

Une alimentation électrique, de puissance plus élevée, nous a permis d'atteindre des intensités de 800 mA de courant moyen, en régime continu ou en impulsions.

Afin d'optimiser son utilisation, nous avons cherché à préciser quelles étaient les conditions optimales de fonctionnement, en mettant en évidence la variation de l'intensité en émission du spectre du radical AlO en fonction de la pression d'oxygène, de la tension aux bornes et de l'intensité du courant.

D'autre part, nous avons étudié les caractéristiques internes de la source, tempé- rature de rotation et de vibration en fonction des caractéristiques d'excitation.

I - 2 - 2 - CARACTERISTIQUES D'EMISSION DE LA LAMPE A CATHODE CREUSE A DEUX ANODES EN FONCTION DES CONDITIONS D'EXCITATION

Les conditions électriques de fonctionnement de la lampe ont été étudiées par MARSIL (9).

Au cours de ce travail, il a été montré que les caractéristiques de charge étaient différentes de celles d'une lampe à une anode. La lampe à deux anodes présente une impédance interne plus faible. A intensité de courant constante, la tension à ses bornes est donc plus basse.

A potentiel constant, l'intensité du courant y est plus grande, et, par voie de conséquence, l'intensité lumineuse.

Notre but était de déterminer comment variait l'intensité lumineuse de la source en fonction de la pression, de la tension aux bornes et de l'intensité du courant.

1 - 2 - 2 - 1 CONDITIONS EXPERIMENTALES

Nous avons utilisé le monochromateur JOBIN et YVON HRS/2, en montage CZERNY - TURNER. Il est équipé d'un réseau de 80 mm x 110 mm comportant 610 traits/mm, blazé à 1μ . Nous avons travaillé dans le second ordre du réseau. La dispersion est alors de 12 Å/mm. L'intervalle spectral de la branche R de la bande 0 - 0 de la transition $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ du radical $A\lambda O$ étant de 3 Å ($\Delta\lambda$ entre la tête et la raie nulle) nous avons utilisé comme largeur de fente d'entrée et de sortie 250 μ . Le taux de lumière parasite est inférieur à 10/100.

Le récepteur est un photomultiplicateur RCA IP28 sensible entre 2.000 Å et 6.500 Å (courbe type S5). Un filtre convenable permettait d'éliminer l'ultra-violet.

Nous avons constaté qu'en régime continu, l'émissivité de la source fluctuait très rapidement autour de la valeur moyenne. Nous avons donc choisi pour le circuit d'enregistrement une constante de temps élevée (1 sec.).

Nous avons choisi la branche R de la bande 0 - 0 du système vert car elle est très intense, toutes les raies de la branche se trouvant superposées dans un très étroit intervalle spectral. Ceci permet de ne pas tenir compte de la variation de la température de rotation en fonction des conditions d'excitation. Par ailleurs, il n'existe à son voisinage aucune raie atomique intense, ni aucune bande qui se superpose à elle.

Au cours des mesures, la tension aux bornes de la lampe variait entre 370 et 430 volts ; la pression d'oxygène pur et l'intensité du spectre étaient enregistrées simultanément pour diverses valeurs de l'intensité du courant comprises entre 0,1A et 1 A.

1 - 2 - 2 - 2 RESULTATS OBTENUS

Le réseau de courbes obtenu (fig. 7 et 8) est la moyenne de 3 à 5 enregistrements réalisés dans des conditions identiques avec la même lampe.

Nous pouvons en déduire un certain nombre de remarques :

- Courbe $J = f(p)$ à intensité de courant constante (fig.7)

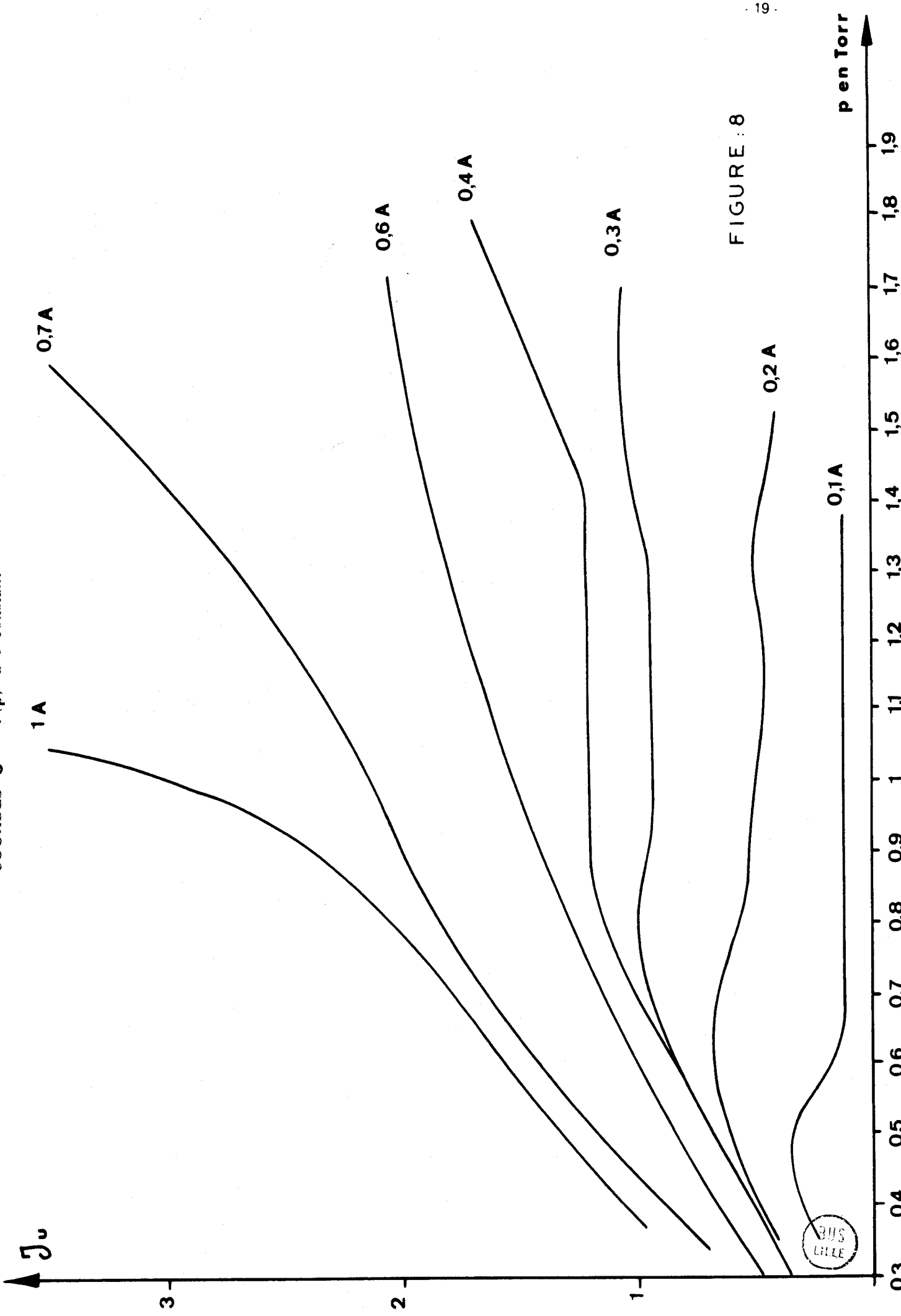


FIGURE : 8



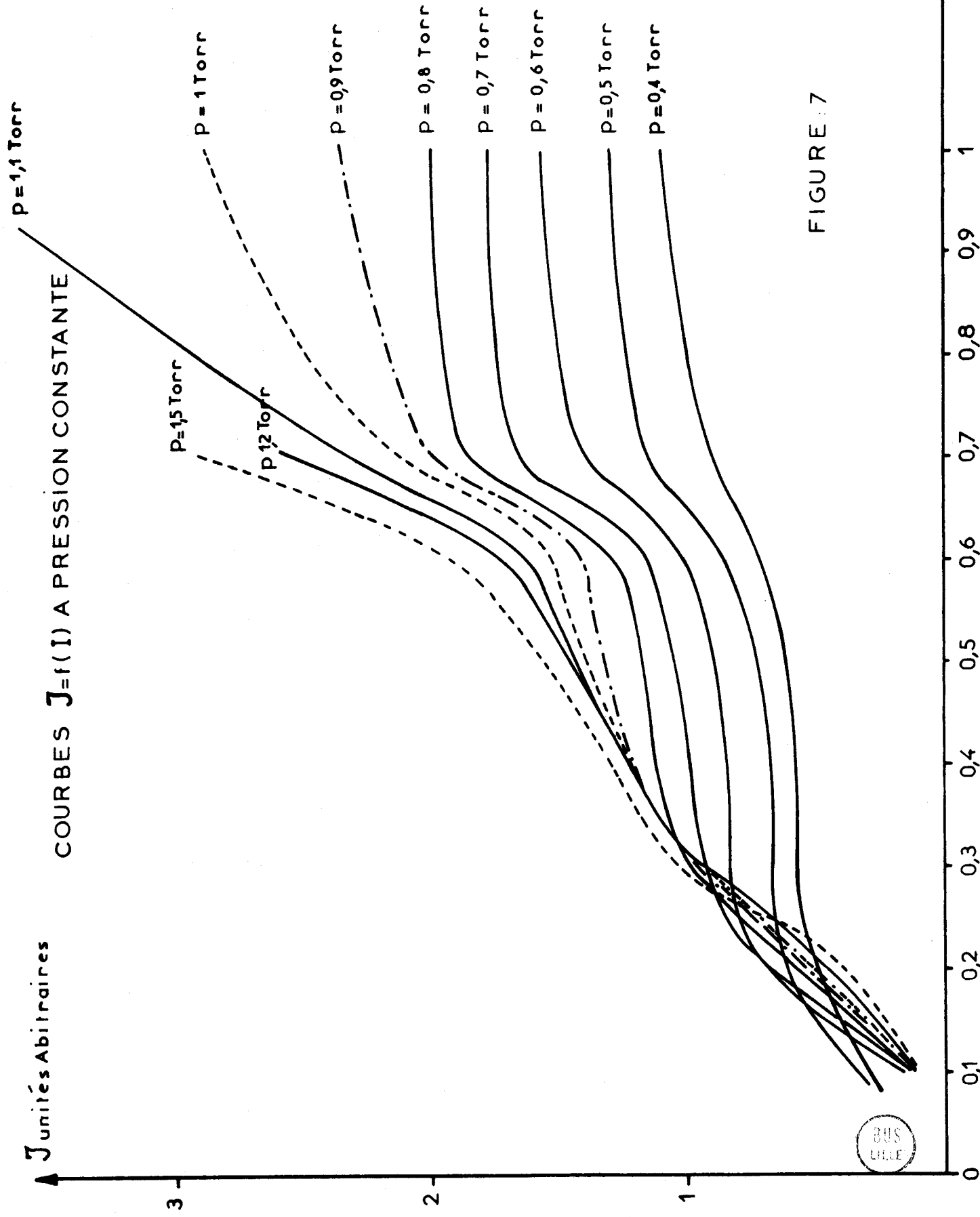


FIGURE 7



Pour une intensité de courant I compris entre 0,1A et 0,6 A, l'intensité en émission du spectre du radical $A\dot{O}$, à intensité de courant constante, croît d'abord avec la pression de façon sensiblement linéaire, passe par un maximum peu accusé sauf aux basses pressions, puis se stabilise à une valeur légèrement inférieure.

Nous devons donc choisir conjointement les conditions de pression et de courant de façon à rendre maximale la formation du radical $A\dot{O}$. Il semble que nous ayons dans ce domaine un premier régime de fonctionnement. Nous le précisons par la suite.

Au delà de 0,6 A, l'intensité en émission croît de plus en plus rapidement avec la pression. Ces conditions semblent idéales pour l'obtention du spectre de $A\dot{O}$. Cependant, ces mêmes conditions sont aussi très favorables à la formation d'ozone. Les risques d'explosions sont alors fortement augmentées. Nous avons préféré pour cette raison, travailler à des pressions comprises entre 0,5 Torr et 0,7 Torr.

● Courbe $\mathcal{J} = f(I)$ à pression constante. (fig.8)

Cet ensemble de courbes permet de mettre en évidence deux points importants que des enregistrements photographiques ne pouvaient laisser supposer :

- Tout d'abord, l'existence de deux zones de fonctionnement distinctes, particulièrement nettes tant que la pression d'oxygène est inférieure à 0,6 Torr.

Une première zone comprise entre 0,3 A et 0,6 A et qui se caractérise par une intensité constante de la source, à pression constante, quelle que soit l'intensité du courant.

Une seconde zone entre 0,7 A et 1 A présentant les mêmes caractéristiques de stabilité en émission.

Toutefois, pour des pressions supérieures à 1 Torr environ, ces deux régimes de décharge tendent à se confondre de plus en plus. L'intensité de la décharge devenant fonction de l'intensité du courant.

Le passage de la première zone de décharge à la seconde zone se caractérise de plus, par une diminution du potentiel aux bornes de la lampe. A la pression de 0,6 Torr, la tension décroît de 380 volts à 350 volts.

1-2-2-3 - INTERPRETATION DES RESULTATS

L'intensité en émission, mesurée dépend du degré d'excitation et d'ionisation du plasma de la décharge condensée; elle dépend aussi de la densité des ions $A\lambda^+$, $A\lambda^-$, O^+ , O^- , qui vont contribuer à la formation du radical $A\lambda O$. Par suite, à la fois le processus d'émission électronique et l'importance de la pulvérisation cathodique vont intervenir comme facteurs de l'intensité.

Tout d'abord, la croissance régulière et assez rapide de l'intensité de la source en fonction du courant moyen, pour I variant entre 0,1 A et 0,3 A et pour des pressions allant jusqu'à 0,9 Torr provient du fait que le nombre de collisions inélastiques croît avec le nombre d'électrons rapides et secondaires présents dans le plasma cathodique. Or, ce nombre dépend du nombre d'ions ayant été soumis à la chute de potentiel cathodique dans l'espace obscur, donc dépend directement de l'intensité du courant. Car les porteurs de charge dans l'espace obscur sont essentiellement les ions positifs. La tension croissant aux bornes de la lampe, il y a augmentation de l'énergie de ces ions et donc augmentation du processus d'émission électronique ainsi que la pulvérisation. C'est le domaine de la décharge lumineuse anormale.

De 0,3 A à 0,6 A, l'intensité de la source croît fort peu; il semble que, à pression constante, ait lieu au sein du plasma, le maximum de collisions inélastiques compatible avec les paramètres de la décharge. Quelle que soit la densité électronique à l'intérieur du plasma de la décharge condensée, le nombre total de collisions inélastiques et donc d'ionisations et d'excitations entre le radical $A\lambda O$ formé et les électrons est constant. Il serait très intéressant de pouvoir comparer simultanément, en fonction des conditions de décharge, l'intensité des raies de $A\lambda$, $A\lambda I$, $O I$, $O II$ émises avec l'intensité de la branche R de la bande 0-0 du système vert de $A\lambda O$, ceci devrait permettre de mieux comprendre l'importance de la pulvérisation cathodique. La chute cathodique dans l'espace obscur étant sensiblement constante dans cet intervalle, l'énergie des ions positifs et des atomes ou des molécules neutres arrivant à la cathode possède la même répartition statistique. Il semble donc que ce soit la pulvérisation cathodique qui limite l'intensité de la source.

L'existence de maxima enregistrés à basse pression pour les courbes $J = f(p)$ semble montrer qu'il doit exister un effet de désactivation au sein du plasma qui croît avec la pression.

Entre 0,6 A et 0,7 A, se situe à nouveau une zone de transition elle se caractérise par un maximum de tension aux bornes de la lampe. Il semble que se manifestent alors un autre processus d'émission électronique et de pulvérisation. Le fait qu'au delà de 0,7 A, la décroissance de la tension accompagne l'augmentation du courant caractérise quelle que soit la pression, une émission thermo-électronique. Le processus γ n'est plus alors le seul à intervenir. Ceci permet de comprendre que la pente des courbes augmente avec la pression. Nous sommes dans une zone de transition entre le régime de décharge lumineuse anormale et le régime d'arc.

Nous sommes encore loin cependant de ce type de décharge.

A la pulvérisation cathodique s'ajoute ici la pulvérisation anodique. Son existence a été mise en évidence par MARSIL (9) . Elle permet de comprendre l'accroissement de l'intensité de la source à partir de 0,6A.

Cette étude permet, en extrapolant à partir d'études antérieures menées à l'aide de gaz rares et de cathode double, de géométrie plus simple que celle utilisée dans ces expériences, de se faire une idée sur les mécanismes qui régissent le fonctionnement de cette lampe et sur les moyens d'en optimiser le fonctionnement. En effet, les études faites à ce jour sur ce sujet ont cherché à éliminer les interactions possibles entre le gaz porteur et les matériaux cathodiques et anodique pour n'étudier que la décharge elle-même.

1-2- 2 - 4 - CONCLUSION

Il y a lieu de noter l'importance de la pression comme facteur de la décharge. Il faut donc choisir un point de fonctionnement et garder constants les paramètres choisis. Ceci nous a amené à utiliser une chaîne de régulation de pression (10,11) qui soit suffisamment sensible pour que les variations de pression à l'intérieur de la lampe soient inférieures à 0,1 Torr. Nous avons par ailleurs constaté au cours des poses de longue durée effectuées, des variations de pression rapides dues à la formation d' Al_2O_3 et surtout d'ozone qui trouve, dans nos conditions de décharge, en particulier à des pressions supérieures à 1 Torr, des conditions idéales de formation. L'aluminium est en effet un excellent catalyseur pour ce type de réaction. La lampe fonctionnant à la température de l'azote liquide, il y a liquéfaction de l'ozone dès sa formation sur les faces latérales de la cathode et donc des risques d'explosion.

- Des études comparatives de l'intensité de la bande $0-0$ de la transition $B^2 \Sigma^+ \rightarrow X^2 \Sigma^+$ du radical AlO et des raies AlI , AlII , OI , OII , HgI devraient permettre de préciser le rôle des différents processus d'excitation et d'ionisation dans la formation et l'excitation du radical AlO .
- D'autres expériences devraient permettre d'étudier les conditions d'obtention des différentes transitions observées en fonction des conditions de sources. L'étude de l'influence d'impuretés dans le gaz, en particulier N_2 sur les processus d'excitation du radical AlO , serait très utile. Nous avons constaté expérimentalement que l'existence à l'état de traces d'azote dans l'oxygène entraînait l'obtention de niveaux électroniques beaucoup plus excités que ceux obtenus en atmosphère d' O_2 pur. Ceci peut être interprété en admettant qu'il y ait désactivation par collisions de la molécule d'azote ionisée et excitée N_2^+ , dans un état métastable au profit du radical AlO .

I - 2 - 3 - CARACTERISTIQUES INTERNES DE LA LAMPE A CATHODE CREUSE :
TEMPERATURE DE ROTATION. TEMPERATURE DE VIBRATION . (20)

Nous avons utilisé le système $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ du radical AlO pour déterminer les températures de rotation et de vibration, de manière à préciser les caractéristiques thermodynamiques du plasma. Le système vert de AlO est particulièrement bien adapté à ce genre d'études. Il a notamment permis de déterminer ces températures dans le plasma de diverses sources (arc, tube à onde de choc, éclatement de fils). Il a également été un moyen d'étudier les températures à très haute altitude (21) .

Pour les bandes de rotation-vibration appartenant à une transition électronique, la relation existant entre l'intensité en émission de la raie et le carré de l'élément de matrice du moment dipolaire de la transition peut s'écrire:

$$I_{em} = h\nu_{x'x''} dN_{x'} = h\nu_{x'x''} A_{x'x''} N_{x'} \quad (1)$$

où x' et x'' repèrent les niveaux supérieur et inférieur de la transition ; x caractérise le niveau défini par les nombres quantiques e, v, K, Λ ;

$$A_{x'x''} = \frac{64\pi^4}{3hc^3} \frac{g_{x'}}{g_{x''}} \nu_{x'x''}^3 |R_{x'x''}|^2 \quad (2)$$

e caractérisant l'un des états électroniques intervenant dans la transition
 v étant le nombre quantique de vibration,
 K le nombre quantique de rotation
 Λ le nombre quantique de moment cinétique

En utilisant l'approximation de BORN - OPPENHEIMER, $|R_{x'x''}|^2$ peut se séparer et le calcul permet d'écrire d'après HONL-LONDON

$$|R_{x'x''}|^2 \approx |R_e(\bar{r}_{v'v''})|^2 \cdot q_{v'v''} \quad (3)$$

où $R_e(\bar{r}_{v'v''})$ est le moment électronique de transition
 $q_{v'v''}$ est le facteur de Franck et Condon pour la transition vibrationnelle $v' \rightarrow v''$

I - 2 - 3 - 1 - ETUDE DE LA TEMPERATURE DE ROTATION

a) Intensité en émission d'une raie de rotation

Pour les différentes raies d'une même bande $|R_e(\bar{r}_{v'v''})|^2$ et $q_{v'v''}$ sont des constantes. De plus nous supposons que la répartition des populations dans les différents niveaux de rotation suit la loi de BOLTZMAN. Par suite le nombre de particules se trouvant dans l'état K' sera

$$N_{K'} = \frac{N}{F(T)} g_{K'} e^{-E_{K'}/kT} \quad (4)$$

F (T) étant la fonction de partition, k le facteur de BOLTZMAN, T la température absolue.

Compte tenu des conditions expérimentales, nous pouvons considérer en accord avec GAYDON et WOLFHARD (22) que le plasma est optiquement mince. Nous pouvons donc négliger l'auto-absorption.

L'intensité d'une raie pourra alors s'écrire :

$$I_{em} = C \frac{\nu^4 x' x''}{F(T)} e^{-\frac{E_{K'K''}}{kT}} S_{K'K''} \quad (5)$$

Dans le cas d'une transition $2\Sigma \rightarrow 2\Sigma$, les formules de HONL-LONDON se compliquent un peu du fait du dédoublement. Nous avons alors d'après MULLIKEN (cf. Herzberg p.250), compte tenu du fait que $N'' = K'' \pm \frac{1}{2}$

$$S_{n'n''} = \begin{array}{cccc} \text{P1} & \text{R1} & \text{P2} & \text{R2} \\ \frac{2N''(N''+1)}{2N''+1} & \frac{(2N''+1)(2N''+2)}{2N''+3} & \frac{2N''(N''-1)}{2N''-1} & \frac{2N''(N''+1)}{2N''+1} \end{array} \quad (6)$$

Toutefois, nous pouvons simplifier ces expressions en ne tenant pas compte du dédoublement. Et nous obtenons alors:

$$\text{si } \Delta K = K' - K'' = +1 \quad S_{\frac{K'K''}{K'K''}} = K'' + 1 \quad \text{Branche R} \quad (7)$$

$$\Delta K = -1 \quad S_{\frac{K'K''}{K'K''}} = K'' \quad \text{Branche P} \quad (8)$$

L'intensité des raies s'écrira alors:

$$I_R(K) = A (K+1) \exp \left[-\frac{B'hc}{kT} (K+1)(K+2) \right] \quad (9)$$

$$I_P(K) = A K \exp \left[-\frac{B'hc}{kT} (K-1)K \right] \quad (10)$$

b) Méthodes de détermination de la température de rotation et résultats expérimentaux (23)

Pour déterminer la température effective de rotation, à l'aide des spectres, plusieurs méthodes ont été proposées ; nous en avons utilisé trois (23) :

• La méthode utilisant la raie d'intensité maximum .

Le nombre quantique de rotation K est lié à la température par la relation

$$K_{max} = -\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{kT}{2B'hc}} \quad (11)$$

● La méthode des iso-intensités de DIEKE et CROSSWHITE.

Elle établit une relation entre deux raies d'une même branche, ayant même intensité.

$$\text{Pour une branche P } T = \frac{B'hc}{k} \left[K_b(K_b - 1) - K_a(K_a - 1) \right] \frac{1}{\text{Log } K_b/K_a} \quad (12)$$

K_a et K_b étant les valeurs des nombres quantiques des deux raies de même intensité de la branche considérée.

● La méthode des iso-intensités de KNAUSS et MAC KAY.

Elle utilise les valeurs des nombres quantiques de rotation K_R et K_P des raies des branches P et R de même intensité.

$$T = \frac{B'hc}{k} \left[(K_R + 1)(K_R + 2) - K_P(K_P - 1) \right] \frac{1}{\text{Log}[(K_R + 1)/K_P]} \quad (13)$$

Ces trois méthodes donnent des résultats assez précis et cohérents.

Nous avons calculé la valeur moyenne obtenue par les trois méthodes:

I	100 mA	200 mA	300 mA	400 mA	500 mA	600 mA	700 mA
$T_{\text{moyen}} \text{ } ^\circ\text{K}$	210	303	347	396	396	416	445

Nous pouvons en déduire que la température effective de rotation du plasma est une fonction croissante de l'intensité du courant, sensiblement proportionnelle à $(I)^{3/2}$

Il est surtout remarquable que nous retrouvons les deux domaines de fonctionnement déjà mis en évidence au cours de l'étude des caractéristiques de la lampe, avec un palier entre 400 mA et 600 mA.

Remarquons également l'influence de la pression sur la température de rotation. A 400 mA, la température croît de 420 °K à 530 °K si la pression croît de 0,8 Torr à 2 Torrs.

I - 2 - 3 - 2 ETUDE DE LA TEMPERATURE EFFECTIVE DE VIBRATION

Nous avons précédemment déterminé l'expression de l'intensité d'une raie de rotation en émission. Nous pouvons en déduire (24 - 25) l'intensité intégrée d'une bande correspondant à une transition $v' v''$ en sommant sur tous les niveaux rotationnels de la transition vibrationnelle considérée. Cette intensité est proportionnelle à la population $N_{v'}$ du niveau vibrationnel supérieur.

$$I_{v'v''} = k N_{v'} \nu_{v'v''} A_{v'v''}$$

où $A_{v'v''} = \frac{64 \pi^4}{3hc^3} \nu_{v'v''}^3 P_{v'v''}$

Pour une transition donnée, nous définissons:

- La force de bande par

$$p_{v'v''} = |R_e(\bar{r}_{e_{v'v''}})|^2 q_{v'v''}$$

- Le r- centroïd par

$$r_{e_{v'v''}} = \frac{\langle \Psi_{v'} | r | \Psi_{v''} \rangle}{\langle \Psi_{v'} | \Psi_{v''} \rangle}$$

- Le facteur de Franck Condon par :

$$q_{v'v''} = |\sum_{K',K''} \langle \Psi_{v'K'} | \Psi_{v''K''} \rangle|^2$$

Diverses méthodes de calcul ont été proposées pour ce facteur $q_{v'v''}$ qui est fonction des paramètres vibrationnels et rotationnels de la molécule (42) .

L'intensité en émission d'une bande peut donc s'écrire:

$$\begin{aligned} I_{v'v''} &= k N_{v'} \nu_{v'v''}^4 |R_e(\bar{r}_{e_{v'v''}})|^2 q_{v'v''} \\ &= k N_{v'} \nu_{v'v''}^4 p_{v'v''} \end{aligned}$$

Elle dépend donc des conditions de source qui déterminent les populations ($N_{v'}$), des différents niveaux de l'état excité. Elle est fonction également des paramètres moléculaires ($\nu_{v'v''}$, R_e , $q_{v'v''}$). Les r- centroïds, les facteurs de Franck-Condon et les forces de bandes ont été récemment déterminés pour le radical $A\dot{O}$. Donc à partir des mesures de l'intensité intégrée des bandes, nous pourrions déterminer la population des différents niveaux de vibration de l'état supérieur. La température effective de vibration s'en déduit alors aisément.

a) Résultats expérimentaux

Compte tenu des difficultés qu'il y a à stabiliser la source en cours de fonctionnement, nous avons été amené à choisir la méthode photographique pour réaliser la mesure de l'intensité intégrée. Nous avons utilisé, comme source, la lampe à deux anodes refroidie à l'azote liquide. Les conditions expérimentales étaient les suivantes:

$\frac{II}{V''}$ / $\frac{I}{V''}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	(1) 100 (2) 1	12,2 0,446	0,72	0,53					
1	30,2 0,667	12,6 0,271	7,53 0,190	0,90	0,42				
2	0,82 0,046	7,40 0,127	1,80 0,096	3,97 0,092	0,82	0,35			
3		0,94 0,026	3,46 0,064	0,10	2,26 0,053	0,68	0,28		
4			1,31 0,027	1,81 0,041		1,43 0,036	0,68	0,22	
5				0,96 0,018	0,88 0,026		0,90 0,026	0,64	0,20
6					0,73 0,013	0,52 0,021		0,70	0,43
7						0,50 0,009	0,28 0,017		0,60

(1) Intensités intégrées expérimentales
(2) $1/p \nu^4 :: N_V$



TABLEAU n°1

Pression d'oxygène pur 0,8 Torr
 Diamètre de trou cathodique 4 mm
 Intensité du courant 500 mA.

Nous avons utilisé des plaques KODAK 103D. Le spectre en émission a été photographié sur le spectrographe JOBIN et YVON modèle Z3. Les plaques photographiques étaient calibrées à l'aide d'un filtre à échelon M.T.O. comportant 5 échelons de densité connue. Une lampe à filament de tungstène nous a permis de tenir compte de la variation de sensibilité chromatique des plaques dans le domaine considéré; cette variation est d'ailleurs assez faible. Les enregistrements densitométriques ont été réalisés à l'aide du microdensitomètre JOYCE, mis gracieusement à notre disposition par la Compagnie des Compteurs (PARIS).

L'ensemble des résultats se trouve rassemblé dans le tableau n.1. Nous avons utilisé les données récentes concernant les valeurs du moment électronique de transition déterminées par C. LINTON et R.W. NICHOLLS (26).

Dans ce tableau, la deuxième ligne représente $\frac{I_{v'v''}}{P_{v'v''} \nu_{v'v''}^4}$

Les valeurs relatives à la bande 0-0, mesurant l'intensité de la bande (1), ou la population relative (2) ont été respectivement prises égales à 100 et à 1.

On en déduit la population relative des différents niveaux de vibration.

v'	0	1	2	3	4	5	6	7	(1)
$N_{v'}$	1	0,780	0,249	0,197	0,071	0,048	0,023	0,017	(2)

La courbe $\text{Log} (N (v'))$ (fig. 9) en fonction de $G (v')$ est sensiblement une droite dont la pente nous permet de calculer la température de vibration.

Compte tenu d'une précision de l'ordre de 20 % sur les mesures d'intensité et d'une précision de 10 % sur les forces de bandes, nous pouvons en déduire une erreur de 15 % sur la température.

$$T_{\text{vib}} = 1900 \text{ }^\circ\text{K} \pm 300 \text{ }^\circ\text{K}$$

b) Etude comparative des températures de vibration et de rotation déterminées par les méthodes spectroscopiques, à l'aide de diverses sources .

Les résultats obtenus par d'autres moyens d'excitation sont très intéressants à mettre en parallèle avec ceux que nous avons obtenus.

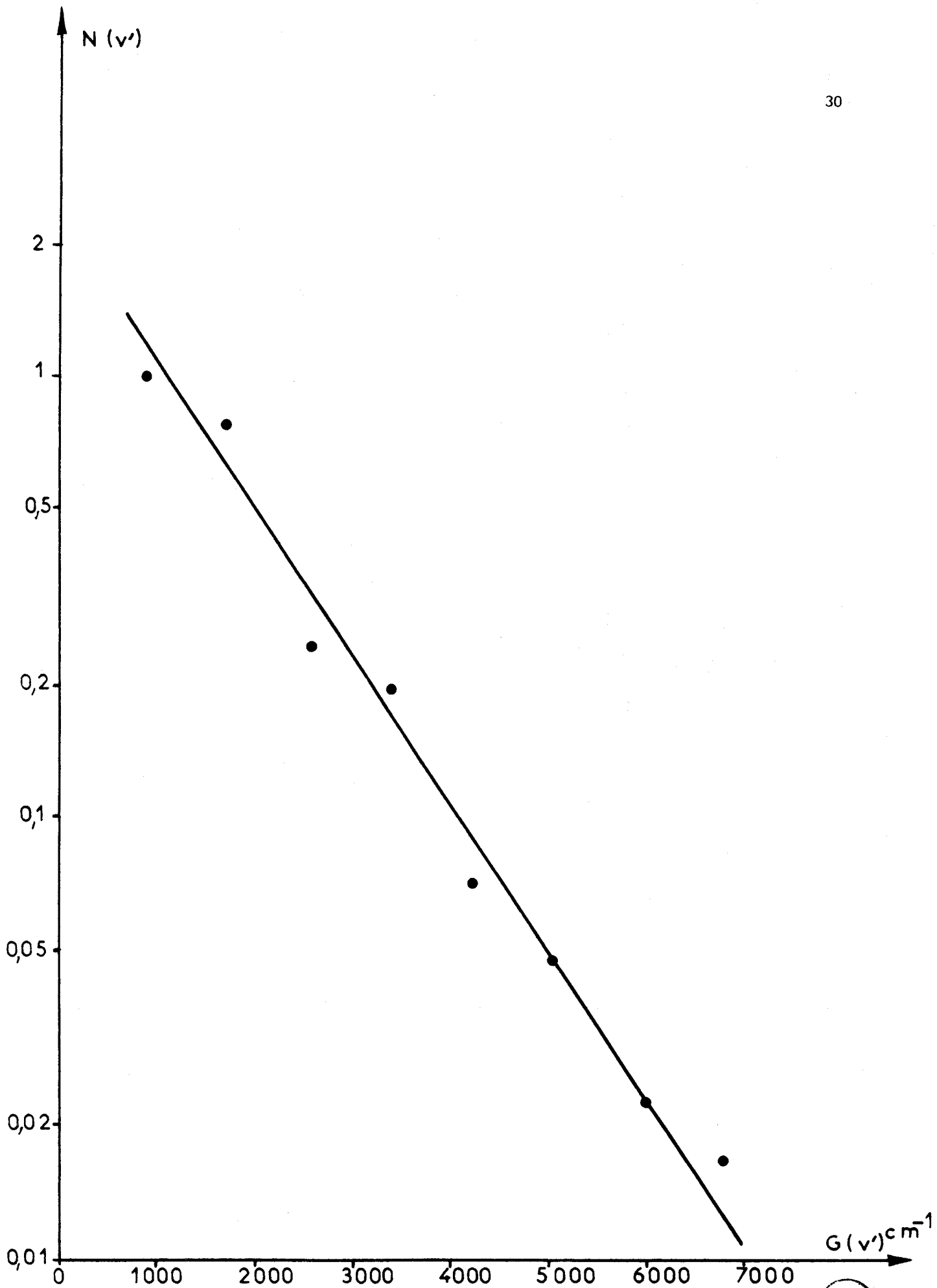


FIGURE 9
COURBE $\text{LOG } N(v') = f G(v')$



- AUTEURS -	T° DE ROTATION	T° DE VIBRATION	- SOURCES -
L.O. ORNSTEIN (27-28)	3.450° K	-	arc
MENTALL-NICHOLLS (29)		3.600° K + 400° K	Excitation laser
P.G. VOORHOEVE (30)		3.800° K	arc
TAWDE-TRIVEDI (31)		3.450° K	arc
F.P. COHEUR-COHEUR (32)	4.000° K		Explosion de fil arc
C. LINTON-NICHOLS (26)		3.500° K - 4.000° K	Tube de choc
MAHIEU-JACQUINOT	300° K - 500° K en continu 1.000° K en impulsion	1.900° K ± 300° K	Cathode creuse

Ce tableau permet de constater combien est différent le processus d'excitation en cathode creuse. Les différentes sources utilisées (arc, éclatement de fils, tube à onde de choc) seraient toutes des sources en équilibre thermodynamique, comme tentent de le montrer les travaux des différents auteurs cités. Autrement dit, les populations des différents états de la molécule seraient peuplés suivant la loi de répartition de BOLTZMAN-SAHA.

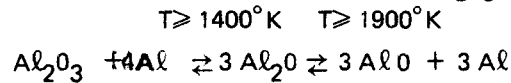
En ce qui concerne la décharge en cathode creuse, il est certain, compte-tenu de ces résultats, que le plasma n'est pas en équilibre thermodynamique. Toutefois, nous pouvons admettre comme une bonne approximation, l'hypothèse faite au cours de cette étude, à savoir que les niveaux rotationnels et vibrationnels sont peuplés conformément aux équations de BOLTZMAN. En effet, nous pouvons considérer le gaz comme étant en équilibre thermodynamique local, les processus d'ionisation et d'excitation au sein du plasma étant essentiellement d'origine électronique. Ceci nous permet donc de définir une température effective de rotation et de vibration.

Nous pouvons enfin essayer de comprendre les raisons d'une telle différence entre température de rotation et température de vibration. Comme le montre un travail récent effectué au laboratoire (23), la température rotationnelle semble étroitement liée à la température de la cathode, compte-tenu de son échauffement local sous l'action de la décharge.

Par contre, la température vibrationnelle semble liée au processus de formation du radical ΛO . COHEUR et COHEUR (32) ont émis l'hypothèse que la température déduite des observations spectroscopiques était une propriété spécifique de la molécule et qu'elle ne dépendait pas de la nature de la source.

Il semble que ce ne soit pas toujours exact, et que le mode d'excitation puisse y jouer un grand rôle. Ceci est particulièrement vrai pour l'arc, le tube de choc, et les sources à excitation thermique.

Il est remarquable de constater que HOCH et JOHNSTON (43) ont obtenu comme température de formation de AlO à partir d' Al_2O_3 , $T \geq 1900^\circ K$, suivant la réaction



la formation d' Al_2O a lieu dès $1400^\circ K$.

L'exacte correspondance entre nos résultats et les leurs semble montrer le rôle important du processus de formation du radical AlO , en ce qui concerne la température effective de vibration mesurée en cathode creuse. TAWDE (31) a constaté qu'effectivement ce processus jouait un grand rôle, la température de vibration observée étant plus élevée ($3500^\circ K$) lorsque AlO était formé à partir d'aluminium et d'oxygène que lorsqu'il était obtenu à partir d' Al_2O_3 ($2570^\circ K$).

Il semble que le processus de formation de AlO à l'intérieur du plasma cathodique soit un processus physico-chimique. AlO serait formé à partir d'atomes d'aluminium et d'oxygène ionisés ou non au sein du plasma. Toutefois rien ne nous permet de considérer ce processus comme étant le seul valable, la décomposition d' Al_2O_3 pouvant être également un élément important. Cependant, aucun spectre de Al_2O n'a encore été observé et il semblerait que notre première hypothèse soit la plus vraisemblable.

1 - 2 - 4 - CONCLUSION

Une étude détaillée des conditions d'émission en cathode creuse nous a permis de préciser :

- les caractéristiques géométriques optimales de la source.
- les conditions de fonctionnement les plus favorables pour obtenir des spectres propres, avec une intensité lumineuse permettant des poses de durée raisonnable.

Nous avons pu mettre en évidence, l'existence de domaines de fonctionnement bien distincts, en fonction de l'intensité du courant et de la pression, qui caractérisent une évolution dans le mécanisme de la décharge, le processus d'émission électronique par collision d'ions positifs étant peu à peu complété par un processus thermoélectronique à la cathode dû sans doute, à des concentrations de la décharge en certains points de la surface cathodique. L'état de surface de celle-ci est fortement modifié par l'existence à sa surface d'une couche monoatomique d'oxygène.

L'étude des températures de vibration et de rotation nous a permis de constater que le plasma n'est pas en équilibre thermodynamique. Il est cependant possible de définir une température effective de rotation caractérisant le peuplement des différents niveaux et qui semble imposée par les conditions de source (refroidissement, pression, courant).

La température de vibration semble liée au processus physico-chimique de formation du radical AlO .

Il importe de souligner le grand intérêt spectroscopique de cette source pour les études à haute résolution. Toutes les conditions sont en effet réalisées pour que les raies émises aient une largeur très proche de la largeur naturelle: pression très basse (inférieure à 1 Torr), température très basse, gradient de champ pratiquement inexistant au sein du plasma que constitue la décharge.

CHAPITRE III.

DISPOSITIF EXPERIMENTAL - ETALONNAGE DES SPECTRES

L'ensemble des spectres de la molécule A_2O a été réalisé à l'aide de la lampe à double anode, dans les conditions habituelles. Toutefois, certains spectres de comparaison ont été réalisés à l'aide d'un arc sous vide fonctionnant en atmosphère d'oxygène pur. Nous avons utilisé les appareils dispersifs suivants:

I - III - 1 - SPECTROGRAPHES A FAIBLE DISPERSION

- Le Z3 des établissements JOBIN et YVON
- Le large-Quartz spectrograph HILGER

Les caractéristiques de ces deux spectrographes sont très voisines.

- Prisme en quartz permettant de couvrir le domaine 2000 à 9000 Å
- Dispersion inverse vers 2000Å 2 Å/mm
 3000Å 15 Å/mm
 8500Å 100 Å/mm
- Résolution de l'ordre de 30.000 vers 2.500 Å.

I - III - 2 - SPECTROGRAPHES A HAUTE DISPERSION (33-34)

Ce spectrographe a réseau a été réalisé dans le laboratoire du Professeur SCHILTZ. Il comprend un réseau à échelottes «BAUSCH et LOMB» de dimensions 220 x 110 x 30 mm, comportant 1.200 traits/mm. Son angle de blaze est de $36^{\circ}52'$. Sa longueur d'onde de miroitement est de 10.000 Å dans le premier ordre. Sa résolvançe théorique est de 264.000 dans le premier ordre. Le montage est de type LITTROW. La distance focale du miroir concave est de 4 m. Le champ photographique est de 250 mm environ.

Ce spectrographe a une dispersion inverse de 0,9 Å/mm environ dans le second ordre. La résolution réellement obtenue, dans le second ordre, vers 4.850 Å, déterminée à l'aide du critère de RAYLEIGH est d'environ 250.000.

I - III - 3 - PLAQUES ET FILMS UTILISES

Les spectres ont été tirés sur plaques et films KODAK 103 a0, 103 D, film S.W.R. et film Kodak infra-rouge.

I - III - 4 - ETALONNAGE – CALCUL DE LONGUEURS D'ONDE

Les mesures de longueur d'onde étaient effectuées au laboratoire à l'aide d'un comparateur HUET à deux microscopes. La précision de mesures ne pouvait être meilleure que 3μ . Nous avons utilisé cette méthode de mesure pour le dépouillement des spectres à faible dispersion.

Les spectres à haute dispersion ont été dépouillés à la Faculté des Sciences de REIMS sur le comparateur à visée électronique réalisé et mis au point par M. DA PAZ (35), la précision des pointés est meilleure que 1μ , ce qui nous donne une précision de 5.10^{-3}cm^{-1} , dans les mesures effectuées sur les spectres pris dans le 2^o ordre à l'aide du spectrographe à réseau.

De plus, le pouvoir séparateur de l'appareil est tel qu'il permet d'utiliser pleinement les qualités de résolution du spectrographe, deux raies distantes de 2μ étant nettement distinctes sur l'oscillogramme.

Les techniques de calcul de longueur d'onde par interpolation linéaire ne sont plus valables à un tel degré de précision. Il s'est donc avéré nécessaire de réaliser un programme de calcul permettant une exploitation optimale des résultats.

La position et la longueur d'onde des raies de référence étant données, un programme détermine le meilleur polynôme du 3^o degré représentant la courbe de dispersion du spectrographe par une méthode de moindres carrés. Un test permet d'éliminer la ou les raies sortant du domaine d'erreur choisi. Le procédé est répété autant de fois qu'il est nécessaire jusqu'à l'obtention d'un écart type choisi. En général deux ou trois cycles suffisent pour atteindre ce résultat.

Sur un intervalle de 40 \AA , avec 15 raies de référence (fer ou thorium), nous avons obtenu un écart type de $0,0003 \text{ \AA}$.

Cette précision a nécessité l'utilisation de tables de longueurs d'ondes du Fer et du Thorium les plus exactes actuellement disponibles (36, 37, 38, 39, 40, 41).

Nous avons calculé les courbes de dispersion en utilisant directement les longueurs d'onde dans le vide fourni par les tables, ce qui nous permettait une meilleure précision et une plus grande rapidité de calcul.

Nous avons constaté sur certains spectres un léger décalage entre le spectre étudié et le spectre de référence, dû à un mauvais alignement de la source de référence.

Nous avons pu estimer cet écart en utilisant les raies atomiques connues de l'aluminium, de l'oxygène et du mercure présentes dans le spectre. Un programme de calcul permettant de déterminer ce décalage a été réalisé. Il utilisait la courbe de dispersion précédemment calculée.

Un programme d'exploitation des données nous permet enfin, connaissant le décalage et la courbe de dispersion, de calculer directement la longueur d'onde dans le vide, le nombre et les $\sqrt{\nu - \nu_t}$ de toutes les raies mesurées pour toutes les têtes de bandes présentes dans le spectre.

En conclusion, nous pouvons estimer qu'à l'intérieur d'un groupe de mesures relatives à un même spectre, la précision atteinte sur la longueur d'onde est de 0,001 Å. Toutefois, il y a très souvent entre le spectre de référence et le spectre étudié, un très faible décalage, qu'il n'est pas possible d'estimer exactement. Il en résulte que la précision absolue sur la mesure est moins bonne et peut être estimée de l'ordre de 0,01 Å.

— BIBLIOGRAPHIE —

- (1) P.F. LITTLE et A. VON ENGEL — Proc. Phys. Soc. London 224 209 (1954)
- (2) R.P. STEIN — Phys. Rev. 89 134 (1953)
- (3) STENBERG — Ann. Phys. Lpz 10 296 (1931)
- (4) M.J. DRUYVESTEYN et F.M. PENNING — Rev. Mod. Phys. 12 88 (1940)
- (5) GROMOV V.A. — Opt. i. Specktr. U.R.S.S. 1 334 (1956)
- (6) BRANSCOMB—SMITH— J. Rés. Nat. Bur. Stand. 55 165 (1955)
- (7) M. BECART — Thèse — Lille (1960)
- (8) J.M. MAHIEU — D.E.A. — Lille (1965)
- (9) M.MARSIL —Thèse de 3^o cycle — Lille (1968)
- (10) D.JACQUINOT —D.E.A. OPTIQUE — Lille (1968)
- (11) SENNESAL—D.E.A. d'OPTIQUE — Lille (1967)
- (12) E.BADAREU — I. POPESCU — Stud. Cerc. Fiz. 4 689 (1959)
- (13) E.BARADEU— I. POPESCU — Rev. Roum. Phys. 5 41 (1960)
- (14) E.BARADEU— I. POPESCU — I.IOVA — Rev. Roum: Phys. 5 287 (1960)
- (15) E.BARADEU— I. POPESCU — I.IOVA — Stud. Cerc. Fiz 3 597 (1960)
- (16) R.WARREN — Phys. Rev. 98 1650 (1955)
- (17) W.D. DAVIS — T.A. VAN DERSLICE — Phys. Rev. 131 219 (1963)
- (18) F.M. PENNING — T. JURRIAANSE — Philips Rep. 1 119 225 (1946)
- (19) E. BARADEU — I. POPESCU — Gaz ionisés-Dunod (1965)
- (20) S.S. PENNER — Quantitative Molecular Spectroscopy and gas emmissivitees (1959)
Pergamon Press.
- (21) B. AUTHIER, J.E. BLAMONT, G. CARPENTIER C.R. Acad. Sc. 255 1974 (1962)
- (22) A.G. GAYDON — H.G. WOLFHARD Proc. Roy. Soc. London A. 119 89 (1949)
- (23) D. JACQUINOT — Thèse de spécialité — Lille (1970)
- (24) P.A. FRASER Can. J. Phys. A67 939 (1954)
- (25) R.W. NICHOLLS Ann. Geophys. 14 208 (1958)
- (26) C. LINTON — R.W. NICHOLLS — J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 9 1 (1969)
- (27) L.S. ORNSTEIN— VAN WISK Proc. K. Acad. Amst. 34 44 (1931)
- (28) L.S. ORNSTEIN—BRINKMAN Proc. K.Acad. Amst: 34 33 (1931)
- (29) J.E. MENTALL — R.W. NICHOLLS J. Chem: Phys. 46 8 2881 (1967)
- (30) P.G. VOORHOEVE Dissertation (Utrecht) (1946)
- (31) N.R. TAWDE —S.A. TRINEDI Proc. Phys. Soc. London 51 733 (1939)
- (32) F.P. CCHEUR — P.M. COHEUR Phys. Rev. 69 240 (1946)
- (33) P: NIAY D.E.A. — Lille (1968)
- (34) THIBAUT D.E.A. — Lille (1968)
- (35) M.DA PAZ Mémoire d'Ingénieur C.N.A.M. Reims
- (36) G.R. HARISSON Wavelength Tables M.I.T.
- (37) R.ZALUBAS New description of thorium spectra Nat. Bur. of stand NBS Monograph 17(1960)
- (38) A.GIACCHETTI et al.J. Opt. Soc. Am. 54 959 (1964)
- (39) T.A. LITTEFIELD —A. WOOD J. of the Opt Soc. Soc Am: 55 11 1509 (1965)
- (40) P.J. VALERO J. of the opt Soc. Am.58 8 1048 (1968)
- (41) D.GOORVITCH — P.J. VALERO J. Opt. Soc. Am. 59 8 971 (1969)
- (42) GANDARA G. — Thèse de 3^o cycle — Lille (1968)
- (43) HOCH et JONSTON J. Am. Chem. Soc. 76 2560 (1954)

PARTIE - II -

- ETUDE DES TRANSITIONS $2\Sigma \rightarrow 2\Sigma$ DU RADICAL AlO -

Le radical AlO ayant un nombre impair d'électrons (21) aura donc des états de multiplicité paire (doublet, quadruplet.....)

La plupart des transitions observées, attribuées à ce radical, font intervenir des états $2\Sigma^+$ pour lesquels nous allons d'abord donner quelques rappels théoriques. Nous examinerons ensuite les caractéristiques d'une transition $2\Sigma^+ \rightarrow 2\Sigma^+$ et nous établirons les relations de combinaison qui nous ont permis de calculer les constantes moléculaires des états $2\Sigma^+$ de ce radical, en utilisant des programmes de calcul adaptés à chacun des problèmes posés.

Nous étudierons ensuite les transitions $\text{B}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Sigma^+$ et $\text{D}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Sigma^+$ observées au laboratoire pour lesquelles nous donnerons l'ensemble des analyses vibrationnelles et rotationnelles réalisées, ainsi que les constantes qui en ont été déduites.

Nous compléterons cette partie par une étude comparative de nos résultats et de ceux des précédents travaux ayant trait à ce sujet.



CHAPITRE-ICONSIDERATIONS THEORIQUES SUR LES TRANSITIONS $2\Sigma^+ \rightarrow 2\Sigma^+$ II - 1 - 1 - RAPPELS THEORIQUESa) Etat 2Σ

Considérons un état 2Σ , c'est-à-dire un doublet pour lequel la projection du moment électronique orbital Λ des électrons est égal à zéro.

Un tel état relève strictement du cas (b) de HUND. Chaque niveau est caractérisé par le nombre quantique de rotation nucléaire N , qui est ici égal au moment cinétique sans spin.

$$N = \Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2, \dots$$

Pour un même N donné, le moment cinétique total est $J = N \pm 1/2$.

La dégénérescence sur les deux niveaux correspondants est levée par interaction avec les états 2π proches (dédoublement γ) donnant deux niveaux $F_1 (J)$ correspondant à $J = N + \frac{1}{2}$ et $F_2 (J)$ à $J = N - \frac{1}{2}$.

Pour un état $2\Sigma^+$, les niveaux pairs correspondent aux valeurs paires de N , les niveaux impairs aux valeurs impaires de N . La situation serait inverse pour un état $2\Sigma^-$.

D'après HUND (1) et VAN VLECK (2), les termes spectraux de rotation sont donnés par :

$$F_1 (N) = B_v N(N+1) - D_v N^2(N+1)^2 + \frac{1}{2} \gamma N \quad \text{avec } N = J - \frac{1}{2} \quad (1)$$

$$F_2 (N) = B_v N(N+1) - D_v N^2(N+1)^2 - \frac{1}{2} \gamma (N+1) \quad \text{avec } N = J + \frac{1}{2} \quad (2)$$

La constante de dédoublement γ est toujours petite comparée à B_v . Elle est généralement positive parce qu'on observe le plus souvent les états fondamentaux; mais ce n'est pas toujours le cas.

Un état 2Σ est dit régulier si la constante de dédoublement γ est positive. Il est dit inversé dans le cas contraire.

II - 1 - 2 - TRANSITION $2\Sigma^+ \rightarrow 2\Sigma^+$

L'ensemble des branches caractérisant une transition $2\Sigma^+ \rightarrow 2\Sigma^+$ est obtenu à l'aide des règles de sélection $\Delta N = \pm 1$ ($\Delta N = 0$ étant interdite). En effet, seules sont permises les transitions $+\rightarrow -$ et $-\rightarrow +$.

Bien que J ne soit pas un « bon nombre quantique », la règle $\Delta J = 0, \pm 1$ peut rester valable pour J faible, ce qui conduit à une décomposition en triplet de chaque raie P ou R. En réalité pour $\Delta J = 0$, ΔJ est différent de ΔN et les raies $^P Q$ et $^R Q$ qui y correspondent n'apparaissent pas. Donc chaque raie R ou P est dédoublée, l'écart entre les deux composantes augmentant avec N .

Par conséquent, nous obtenons quatre branches principales dont les nombres d'ondes des raies sont données par les relations:

$$R_1(N) = \nu_0 + F'_1(N+1) - F''_1(N) \quad (3)$$

$$R_2(N) = \nu_0 + F'_2(N+2) - F''_2(N) \quad (4)$$

$$P_1(N) = \nu_0 + F'_1(N-1) - F''_1(N) \quad (5)$$

$$P_2(N) = \nu_0 + F'_2(N-2) - F''_2(N) \quad (6)$$

Pour déterminer à quel sous niveau appartient chaque composante du doublet il convient d'utiliser les formules des forces de raies données par MULLIKEN (3)

$$S_J^R = \frac{(J''+1)^2 - \frac{1}{4}}{J''+1} \quad ; \quad S_J^Q = \frac{2J''+1}{4J''(J''+1)} \quad ; \quad S_J^P = \frac{J''^2 - \frac{1}{4}}{J''}$$

Les composantes avec $J = N + \frac{1}{2}$, c'est-à-dire P_1 et R_1 , ont une intensité plus grande que les composantes avec $J = N - \frac{1}{2}$, c'est-à-dire P_2 et R_2 .

Nous avons donc le diagramme suivant des niveaux d'énergie représenté Fig.10. Nous y avons représenté la transition $2\Sigma_r^+ \rightarrow 2\Sigma_r^+$ et la transition $2\Sigma_i^+ \rightarrow 2\Sigma_r^+$, car il s'agit de deux cas effectivement rencontrés dans cette étude.

II - 1 - 3 ANALYSE VIBRATIONNELLE ET ROTATIONNELLE D'UNE TRANSITION $2\Sigma^+ \rightarrow 2\Sigma^+$

a) L'analyse rotationnelle de nombreuses bandes a pu être menée à bien en combinant deux méthodes:

- l'une permettant la détermination approximative du nombre quantique N à quelques unités près, mis au point par RUAMPS (4) et qui consiste à tracer la droite $\sqrt{\nu - \nu_{\text{tête}}} = \sqrt{|B' - B''|} m$, m étant un entier. Cette méthode fournit donc une valeur approchée de $B' - B''$ et permet une numération arbitraire des raies.

● l'autre méthode consiste en l'utilisation aussi complète que possible des relations de combinaison afin d'obtenir la valeur précise des constantes de rotation. Comme le montre le diagramme des niveaux d'énergie on a :

$$\Delta_2 F''(N) = R(N-1) - P(N+1) = F''_v(N+1) - F''_v(N-1) \quad (8)$$

$$\Delta_2 F'(N) = R(N) - P(N) = F'_v(N+1) - F'_v(N-1) \quad (9)$$

aussi bien pour le sous niveau 1 que pour le sous niveau 2.

$$\Delta_2 F_1(N) = 4B_v(N + \frac{1}{2}) - 8D_v(N + \frac{1}{2})(N^2 + N + 1) + \gamma \quad (10)$$

$$\Delta_2 F_2(N) = 4B_v(N + \frac{1}{2}) - 8D_v(N + \frac{1}{2})(N^2 + N + 1) - \gamma \quad (11)$$

Nous en déduisons donc:

$$\frac{1}{2}[\Delta_2 F_1(N) + \Delta_2 F_2(N)] = 4B_v(N + \frac{1}{2}) - 8D_v(N + \frac{1}{2})(N^2 + N + 1) \quad (12)$$

Il était également nécessaire de déduire de nos mesures la valeur du dédoublement de spin, dû à l'interaction spin-rotation. Nous utilisons pour cela les relations de combinaison:

$$\begin{aligned} \Delta\nu_{12}[P(N)] &= P_1(N) - P_2(N) = [F'_1(N-1) - F'_2(N-1)] - [F''_1(N) - F''_2(N)]; \\ &= (\gamma' - \gamma'')N - \frac{1}{2}(\gamma' + \gamma''); \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \Delta\nu_{12}[R(N)] &= R_1(N) - R_2(N) = [F'_1(N+1) - F'_2(N+1)] - [F''_1(N) - F''_2(N)] \\ &= (\gamma' - \gamma'')N + \frac{1}{2}(3\gamma' - \gamma'') \end{aligned} \quad (14)$$

Toutes ces relations de combinaison permettent, par une méthode graphique de déterminer la valeur des constantes de rotation.

Cependant, nous avons mis au point un programme de calcul numérique, permettant le calcul direct des B_v , D_v et γ , à l'aide d'une méthode par moindres carrés (cf. annexe I).

Ce programme utilise un troisième type de relations permettant le calcul de la position précise de la raie nulle. En effet,

$$\begin{aligned} R(N-1) + P(N) &= 2\nu_0 + [F'(N) + F'(N-1)] - [F''(N) + F''(N-1)] \\ &= 2\nu_0 + 2(B'_v - B''_v)N^2 - 2(D'_v - D''_v)(N^2 + 1)N^2 \end{aligned} \quad (15)$$

ceci permet donc de calculer ν_0 , mais aussi $B'_v - B''_v$ et $D'_v - D''_v$ et de comparer ces résultats avec ceux obtenus précédemment.

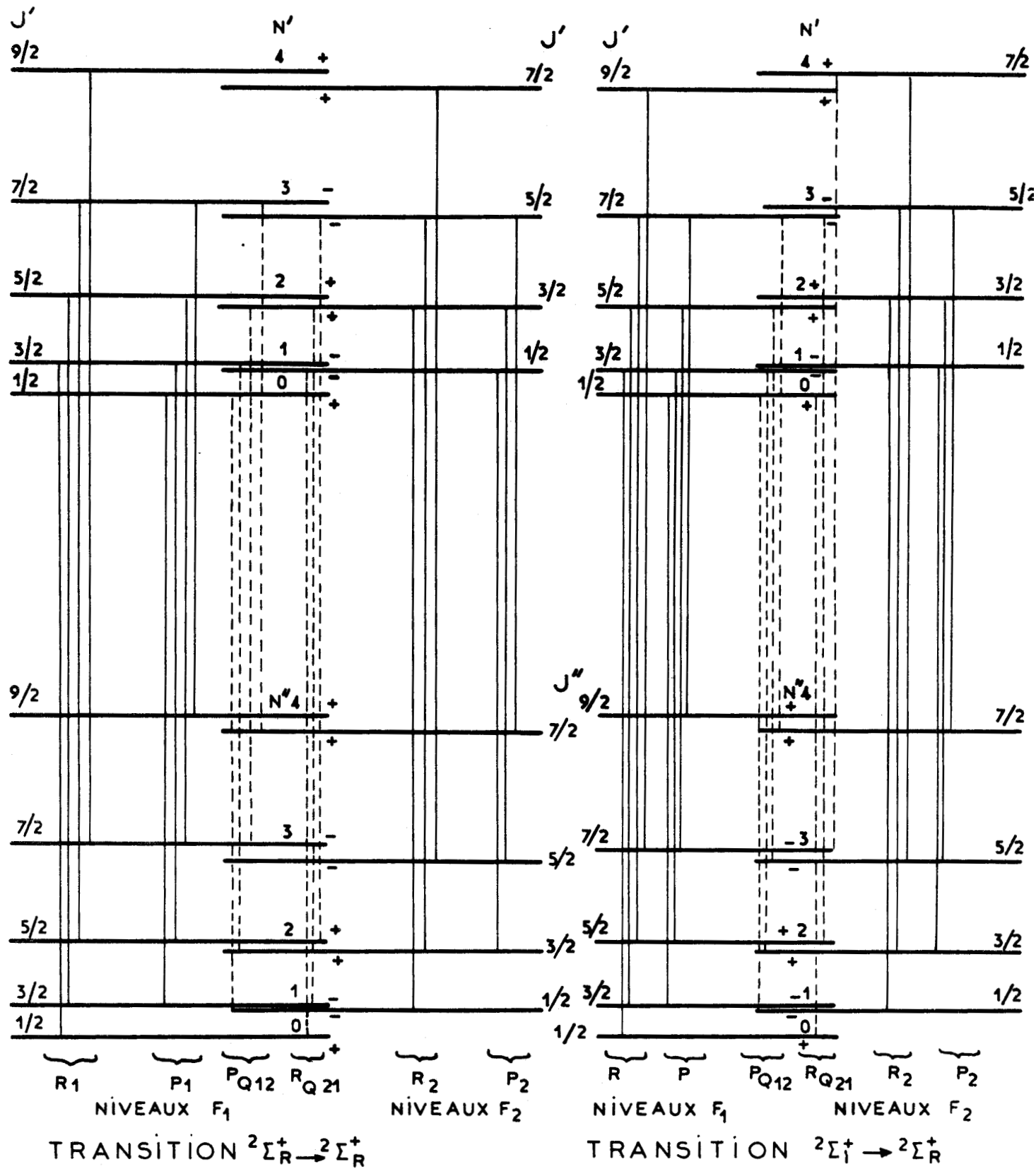


FIGURE: 10
 DIAGRAMME DES NIVEAUX D'ENERGIE DE ROTATION POUR
 DES TRANSITIONS $2\Sigma^+ \rightarrow 2\Sigma^+$

Certaines bandes s'étant révélées d'analyse difficile, il ne nous était pas possible d'utiliser un grand nombre de données pour en déduire les constantes de rotation. Mais nous pouvions connaître, à l'aide de la méthode précédente, avec précision, les constantes de rotation soit du niveau supérieur, soit du niveau inférieur de la transition relative à cette bande, grâce à l'analyse précise d'une autre bande où ce niveau intervenait également. Il était alors possible de déterminer les termes spectraux relatifs à l'autre niveau et d'en déduire, par moindres carrés les constantes de rotation.

Nous avons établi un programme de calcul numérique particulier permettant ce calcul. La numérotation exacte des raies des branches P et R ayant été établie, nous pouvons calculer les valeurs exactes des termes spectraux du niveau de vibration connu et en déduire les valeurs des termes spectraux du niveau inconnu.

Par exemple:

$$F'_1(N) = R_1(N-1) - \nu_0 + F''_1(N-1) = P_1(N+1) - \nu_0 + F''_1(N+1);$$

$$F'_2(N) = R_2(N-1) - \nu_0 + F''_2(N-1) = P_2(N+1) - \nu_0 + F''_2(N+1);$$

on en déduit par la méthode des moindres carrés, les valeurs de B'_v , D'_v et γ' .

b) Nous savons que les têtes et les raies nulles des bandes appartenant à une transition peuvent être classées dans un tableau de DESLANDRES. L'équation qui représente toutes les transitions possibles entre les différents niveaux de vibration des deux états électroniques de la transition, et relative aux origines des bandes s'écrira:

$$\begin{aligned} \nu = \nu_e + [\omega'_e(v' + \frac{1}{2}) - \omega'_e x'_e(v' + \frac{1}{2})^2 + \omega'_e y'_e(v' + \frac{1}{2})^3 + \dots] \\ - [\omega''_e(v'' + \frac{1}{2}) - \omega''_e x''_e(v'' + \frac{1}{2})^2 + \omega''_e y''_e(v'' + \frac{1}{2})^3 + \dots] \end{aligned} \quad (16)$$

Suivant que nous calculerons ou non les $\omega_e y_e$, nous aurons une équation à 7 coefficients ou à 5 coefficients.

L'analyse vibrationnelle des états $2\Sigma^+ \rightarrow 2\Sigma^+$ peut être facilitée et rendue plus précise si on utilise les relations de combinaison liant les raies de rotation de deux transitions ayant un même niveau commun.

JENKINS et Mc KELLAR (5) ont suggéré d'utiliser les combinaisons suivantes entre raies correspondantes de deux bandes ayant même état supérieur:

$$\begin{aligned} R_{1v'v''_1}(N) - R_{1v'v''_2}(N) &= P_{1v'v''_1}(N) - P_{1v'v''_2}(N) \\ &= G''(v''_2) - G''(v''_1) + (B_{v''_2} - B_{v''_1})N(N+1) \\ &\quad - (D_{v''_2} - D_{v''_1})N^2(N+1)^2 + \frac{1}{2}(\gamma_{v''_2} - \gamma_{v''_1})N \end{aligned}$$

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

Ces relations ont été utilisées dans un programme de calcul par moindres carrés afin de déterminer avec précision les écarts entre niveaux de vibration, ainsi que la variation des coefficients B_v en fonction de v , pour une suite de niveaux de vibration. Nous pouvons en déduire le coefficient α_e caractérisant l'effet de l'interaction rotation-vibration sur la valeur de la constante de rotation

$$R_{2v''2v''}^{1v''1v''}(N-1) - R_{2v''1v''}^{1v''2v''}(N-1) = P_{2v''2v''}^{1v''1v''}(N+1) - P_{2v''1v''}^{1v''2v''}(N+1)$$

$$= G'(v''2) - G'(v''1) + (B_{v''2} - B_{v''1}) N(N+1) - (D_{v''2} - D_{v''1}) N^2(N+1) - \frac{1}{2} (\gamma_{v''2} - \gamma_{v''1}) (N+1)$$

$$R_{1v''2v''}^{1v''1v''}(N-1) - R_{1v''1v''}^{1v''2v''}(N-1) = P_{1v''2v''}^{1v''1v''}(N+1) - P_{1v''1v''}^{1v''2v''}(N+1)$$

$$= G'(v'2) - G'(v'1) + (B_{v'2} - B_{v'1}) N(N+1) - (D_{v'2} - D_{v'1}) N^2(N+1) + \frac{1}{2} (\gamma_{v'2} - \gamma_{v'1}) N$$

De même, entre raies correspondantes de deux bandes, ayant même état inférieur:

$$R_{2v''2v''}^{1v''1v''}(N) - R_{2v''1v''}^{1v''2v''}(N) = P_{2v''2v''}^{1v''1v''}(N) - P_{2v''1v''}^{1v''2v''}(N)$$

$$= G''(v''2) - G''(v''1) + (B_{v''2} - B_{v''1}) N(N+1) - (D_{v''2} - D_{v''1}) N^2(N+1) - \frac{1}{2} (\gamma_{v''2} - \gamma_{v''1}) (N+1)$$

CHAPITRE II

- ETUDE DE LA TRANSITION $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ -

II-2-1 - RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

Ce système a fait l'objet d'études assez complètes tant vibrationnelles que rotationnelles (10). En particulier, SHIMAUCHI (6) et plus récemment PRASAD et NARAYAN (7) en ont fait une étude de vibration à l'aide d'un arc à électrodes d'aluminium pur fonctionnant dans l'air ou sous atmosphère d'oxygène pur à basse pression. Les enregistrements avaient été obtenus à l'aide d'un spectrographe à prisme à faible dispersion (46 Å/mm pour SHIMAUCHI, 5 Å/mm pour PRASAD et NARAYAN pour les têtes plus intenses).

Le système vert de AlO s'étend de 5.700 Å à 4.000 Å. Il comprend neuf séquences de bandes, dégradées vers le rouge. L'étude rotationnelle montre que cette transition a lieu entre un état $^2\Sigma^+$ et l'état fondamental du radical AlO qui est un état $^2\Sigma^+$. Chaque bande ne comporte donc qu'une seule tête formée par les raies de la branche R.

II-2-2 - OBTENTION DU SPECTRE

Nous avons étudié ce système à l'aide de la lampe à cathode creuse à double anode refroidie à l'azote liquide. La pression d'oxygène était réglée autour de 0,5 Torr. L'intensité débitée dans la lampe était de l'ordre de 0,5 A, la différence de potentiel aux bornes étant de 410 volts environ.

Grâce à la haute luminosité de cette lampe, les temps de poses, quand on utilise le spectrographe médium Quartz Hilger ou le Z3 de chez JOBIN et YVON, étaient de l'ordre de quelques minutes et de une heure pour le spectrographe à réseau à haute résolution.

Cette lampe a permis l'obtention de spectres à basse température de rotation ce qui est favorable à la mise en évidence sans équivoque des têtes de bandes les plus faibles.

Au cours de l'étude de la température effective de vibration nous avons montré que cette température était basse. En conséquence, ce sont les premiers niveaux de vibration qui sont peuplés de manière appréciable, et donc seuls apparaîtront, avec une intensité suffisante, les niveaux dont le nombre quantique de vibration est petit.

Dans le cas de $\Lambda \ell 0$, la température de rotation très basse fait que la tête de bande est très nettement observable, car ce sont les raies à J faible, donc au voisinage de la tête qui sont les plus intenses (« J tête» est de l'ordre de 13 à 15 dans les différentes bandes). Ces caractéristiques permettent de plus une analyse rotationnelle des bandes à v' et v'' élevés (4, 5, 6,) car il n'y a pratiquement plus superposition des différentes bandes.

II- 2 - 3 - ANALYSE VIBRATIONNELLE

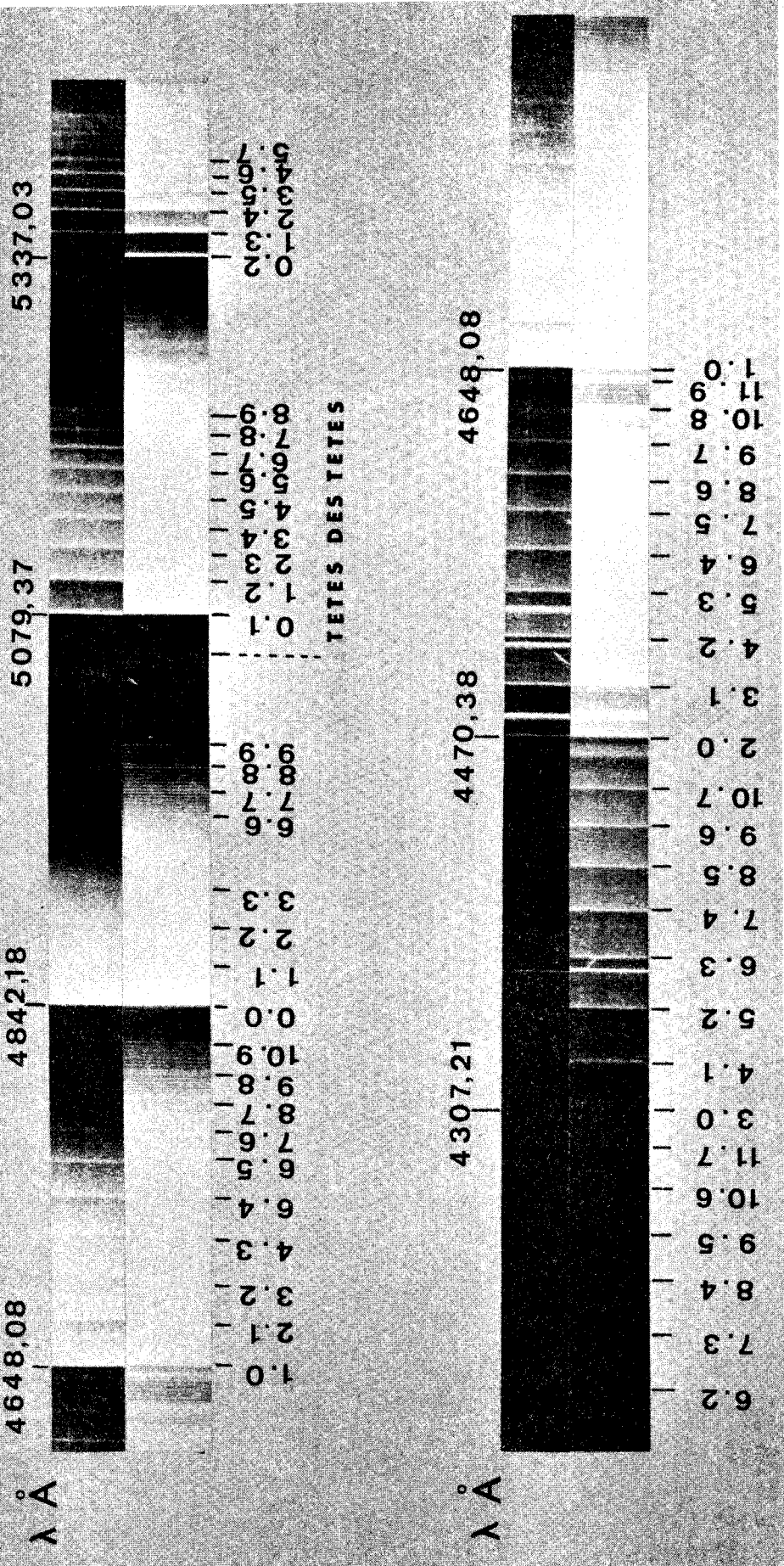
Les enregistrements ont été réalisés avec une dispersion inverse variant de 5 à 15 $\text{\AA}/\text{mm}$. Nous avons, d'autre part tenu compte, chaque fois que cela a été possible, des mesures très précises faites à haute résolution. (Planches 1 et 2).

Nous avons regroupé tous les résultats dans le tableau de DESLANDRES (tableau 2). Nos résultats concordent en grande partie avec ceux fournis par SHIMAUCHI (6). Toutefois, par suite des conditions particulières d'excitation, nous avons pu mettre en évidence de nouvelles têtes (8,9) en particulier dans la séquence principale, résultats que nous rassemblons dans les tableaux suivants:

v'	v''	ν mesuré cm^{-1}	ν calculé cm^{-1}	v'	v''	ν mesuré cm^{-1}	ν calculé cm^{-1}
4	4	20 282	20 279	8	9	19 154	19 170
5	5	20 213	20 205	9	10	19 121	19 134
6	6	20 149	20 137	10	11	19 096	19 095
7	7	20 093	20 076	11	12	19 069	19 077
8	8	20 045	20 021				
9	9	19 996	19 971				
10	9	20 752	20 762	7	9	18 360	18 362
11	10	20 699	20 709	8	10	18 332	18 334
				9	11	18 313	18 312
				10	12	18 293	18 294

Les bandes que nous n'avons pas pu observer, et qui ont été mesurées par SHIMAUCHI, sont indiquées par (s) dans le tableau de DESLANDRES. Nous y avons également indiqué le nombre d'ondes de la raie nulle de toutes les bandes dont nous avons pu faire l'analyse rotationnelle.

Nous avons calculé la position de la raie nulle pour les bandes 0-0, 1-1, 1-0, 2-1, 3-2, 4-3, 2-0, 3-1, 4-2, 5-3, 6-4; ces résultats sont rassemblés dans le tableau 3, complété par ceux de LAGERQVIST (11) pour les séquences $\Delta v = -1$ et $\Delta v = -2$.



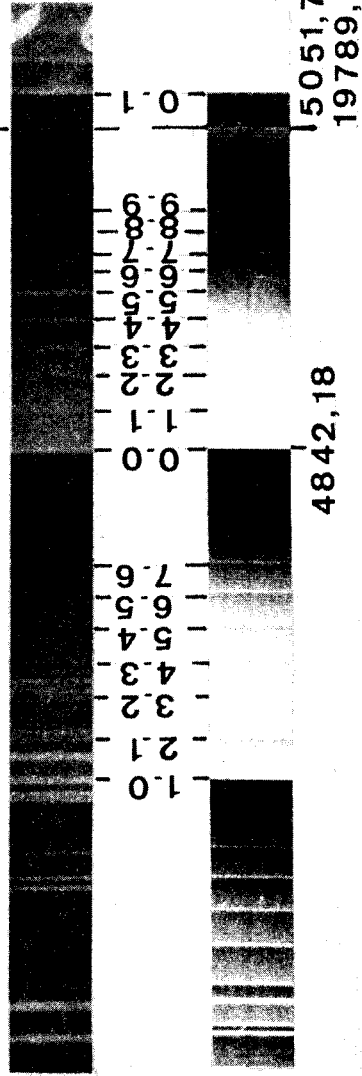
Structure vibrationnelle

Transition $D^2 \Sigma^+ \rightarrow X^2 \Sigma^+$

PLANCHE 1



TETES DES TETES



a

b

Comparaison de la séquence principale de la transition $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ du radical AlO

a) Spectre obtenu à l'aide d'une lampe à cathode creuse.

b) Spectre obtenu à l'aide d'un arc fonctionnant en atmosphère d'oxygène pur



	0	1	2	3	4	5	6
air tête o	4842.264 20645.73 20635.18±0,02	5079.37 19682,0 19669.95 (L)	5337.05 18731.8 18718.5 (L)	5615.88(S) 17801,7 (S)			
	4647,720 21509.88 21498.28±0,01	4866.325 20543.65 20532.86±0,01	5102.13 19594.7 19581.49	5357.75 (S) 18659.4 (S) 18644.13	5635.60(S) 17739.4 (S)		
	4470,56 22362.28 22354.055±0,01	4672,051 21397.88 21388.60±0,03	4889,019 20448,29	5123.33 19514.0	5376.83 (S) 18592.8 (S) 18576.75	5651.6 17687.3	
	4307.21(S) 23210.4	4493,470 22248.281 22237.11±0,03	4694,567 21295.26 21285.67±0,03	4910.02 20360.8	5142.89 19440	5394.14 18533,0 18516.	5666.71 17642.3
	4156,20 (S) 24050,2 (S)	4330,39 (S) 23086,1 (S)	4516,308 22135.28 22126.76±0,04	4715,823 21199.27 21190.20±0,07	4929.7 20282.	5160.98 19372.1	5409.34 18480,1
		4179,78 (S) 23918,0 (S)	4352.64 22968,1 (S)	4537,587 22031.97 22023.24±0,02	4735,753 21110,06	4946 20213	5177.30 19311.8
		4041,2 (S) 24738,2 (S)	4201,81 (S) 23792.6	4373,78 (S) 22857,1 (S)	4557,589 21935.27 21926,33± 0,01	4754,357 21027.46	4962 20149
			4062,4 24609,1 (S)	4222,85 (S) 23674,0 (S)	4393,84 (S) 22752,8 (S)	4576,311 21845.54	4771.26 20953.0
				4082,7 (S) 24486,7 (S)	4242,94 (S) 23561,9 (S)	4412,58 (S) 22656,1 (S)	4593,85 (S) 21762,2 (S)
					4102,6 (S) 24367,9 (S)	4262,03 (S) 23456,4 (S)	4430,31 (S) 22565,5 (S)
						4121.6 (S) 24255,6 (S)	4280,05 (S) 23357,7 (S)
							4139,6 (S) 24150,1 (S)
5							



7	8	9	10	11	12	13
5675.92 17602.5						
5422.80 18435.9	5690.20 (S) 17569.2 (S)					
5191.44 (S) 19257.1 (S)	5434.64 (S) 18395.4 (S)	5701 (S) 17533.4				
4975.5 20093	5204.25 (S) 19209.7 (S)	5445 18360	5704.41 (S) 17525.4 (S)			
4787.10 20883.6	4987 20045	5219.3 19154	53.52 18332.0	5708.80 (S) 17512 (S)		
4610.07 (S) 21685.6 (S)	4800.92 20823.5	4999 19996	5228 19121	5459 18313		
4447.08 (S) 22480.4 (S)	4625.20 (S) 22614.6 (S)	4817.4 20752	5016.9 (S) 19927.1	5235 19096	5465 18293	
4296.44 (S) 23268.6 (S)	4462.33 (S) 22403.5 (S)	4640.7 (S) 21542.5 (S)	4829.8 20699	5024.4 (S) 19897.3	5243 19069	
	4311.5 (S) 23187.3 (S)	4478.2 (S) 22324.2 (S)	4650.30 (S) 21498.0		5032.6 (S) 19864.9 (S)	
	4172.1 (S) 23692 (S)		4490.38 (S) 22263.6 (S)	4662.8 (S) 21440.3 (S)		19842.0 (P.N)
		4190.8 (S) 23855.1 (S)	4341.0 (S) 23029.7 (S)	4502.34 (S) 22204.5 (S)		
					4512.3(S) 22155.5 (S)	

- TABLEAU 3 -

$v' \backslash v''$	0	$\Delta G''$	1	$\Delta G''$	2	$\Delta G''$	3	4	5
0	20635,136 $\pm 0,002$	965,18	19669,95	951,45	18718,50				
$\Delta G'$	863,145		862,88		862,99				
1	21498,281 $\pm 0,006$	965,451	20532,830 $\pm 0,01$	951,34	19581,49	937,36	18644,13		
$\Delta G'$	855,775		855,806						
2	22354,056 $\pm 0,007$	965,420	21388,636 $\pm 0,004$					18576,75	
$\Delta G'$			848,442						
3			22237,078 $\pm 0,006$	951,478	21285,660 $\pm 0,03$				18516,17
$\Delta G'$					840,984				
4					22126,644 $\pm 0,007$	937,056	21189,588 $\pm 0,016$		
$\Delta G'$							843,652		
5							22023,240 $\pm 0,02$		
6								21926,330 $\pm 0,01$	



Nous en déduisons le tableau des intervalles calculés $\Delta G (v + \frac{1}{2})$ entre niveaux de vibration

	$\Delta G' (v + \frac{1}{2})$	$\Delta G'(v + \frac{1}{2}) (11)$	$\Delta G'' (v + \frac{1}{2})$	$\Delta G'' (v + \frac{1}{2}) (11)$
0	$863,145 \pm 0,03$	862,88	$965,435 \pm 0,02$	965,23
1	$855,790 \pm 0,03$	—	$951,418 \pm 0,03$	951,50
2	$848,442 \pm 0,03$	—	$937,056 \pm 0,04$	937,36
3	$840,984 \pm 0,03$	—		
4	$833,652 \pm 0,03$	—		

Pour l'état fondamental et l'état excité du radical $A\dot{O}$, le calcul par moindres carrés pondérés des constantes de vibration, à partir des 16 valeurs de ν_0 déterminées nous a donné les résultats suivants. (Nous donnons par comparaison celles calculées à partir des données de SHIMAUCHI et LAGERQVIST).

ETAT SUPERIEUR $A^2 \Sigma^+$

$A^2 \Sigma^+$	ν_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$
	20689,32 (20688,94)	$869,84 \pm 0,02$ (870,39)	$3,418 \pm 0,005$ (3,656)	$-0,028 \pm 0,001$
ref(11)	20688,95	870,05	3,52	—

ETAT FONDAMENTAL $X^2 \Sigma^+$

$X^2 \Sigma^+$	ν_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$
	0	$979,79 \pm 0,03$ (979,47)	$7,19 \pm 0,01$ (7,03)	$0,020 \pm 0,002$
Ref(11)	0	979,27	6,97	—

Figurent entre parenthèses les valeurs de ω_e et $\omega_e x_e$ et ν_e calculées à partir de l'équation (16) réduite à 5 coefficients. Ces valeurs sont très proches de celles de LAGERQVIST. Toutefois, il nous semble que, compte-tenu du nombre suffisant de données, il nous soit possible de déterminer les $\omega_e y_e$, et donc de préciser davantage les courbes de potentiel des deux états.

II - 2 - 4 ANALYSE ROTATIONNELLE DU SYSTEME $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$

a) Généralités

L'analyse rotationnelle du système $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ a été effectuée avec une dispersion inverse moyenne de 0,9 Å/mm à l'aide d'un spectrographe à réseau à 1200 tr/mm. La résolution effective est de l'ordre de 300.000 (Planche 3, 4, 5).

Nous avons repris l'analyse des bandes O-O et 1-1 de ce système afin d'en déterminer avec précision les constantes qui doivent nous être utiles pour l'étude rotationnelle de la transition $C^2\pi_r \rightarrow X^2\Sigma^+$. Nous avons ensuite étendu cette étude aux séquences $\Delta V = +1$, $\Delta V = +2$ afin de compléter l'analyse de LAGERQVIST. La méthode de pointé et d'exploitation des résultats nous permet d'atteindre une précision sur la longueur d'onde de $5 \cdot 10^{-3}$ Å et de $2 \cdot 10^{-2}$ cm⁻¹ sur le nombre d'ondes.

b) Identification des raies P et R

Le sens du dégradé orienté vers le rouge nous permet de déduire que les têtes de bande sont formées par la branche R. Il reste à déterminer quelle est la raie P1 et la raie P2.

D'après MULLIKEN (3) les raies P1 et R1 sont les plus intenses du doublet. Cette différence n'est discernable que pour de faibles valeurs de N. Ainsi pour les raies P(N), le rapport de leurs intensités est

$$\frac{J [P_1(N)]}{J [P_2(N)]} = \frac{(N+1)(N-\frac{1}{2})}{(N+\frac{1}{2})(N-1)}$$

pour N = 20

$$\frac{J [P_1(20)]}{J [P_2(20)]} = 1,05$$

Il est donc parfaitement possible d'utiliser ce critère.

L'analyse de la bande O-O au microdensitomètre nous a montré que la raie la plus intense du doublet était située du côté du rouge (Fig.11)

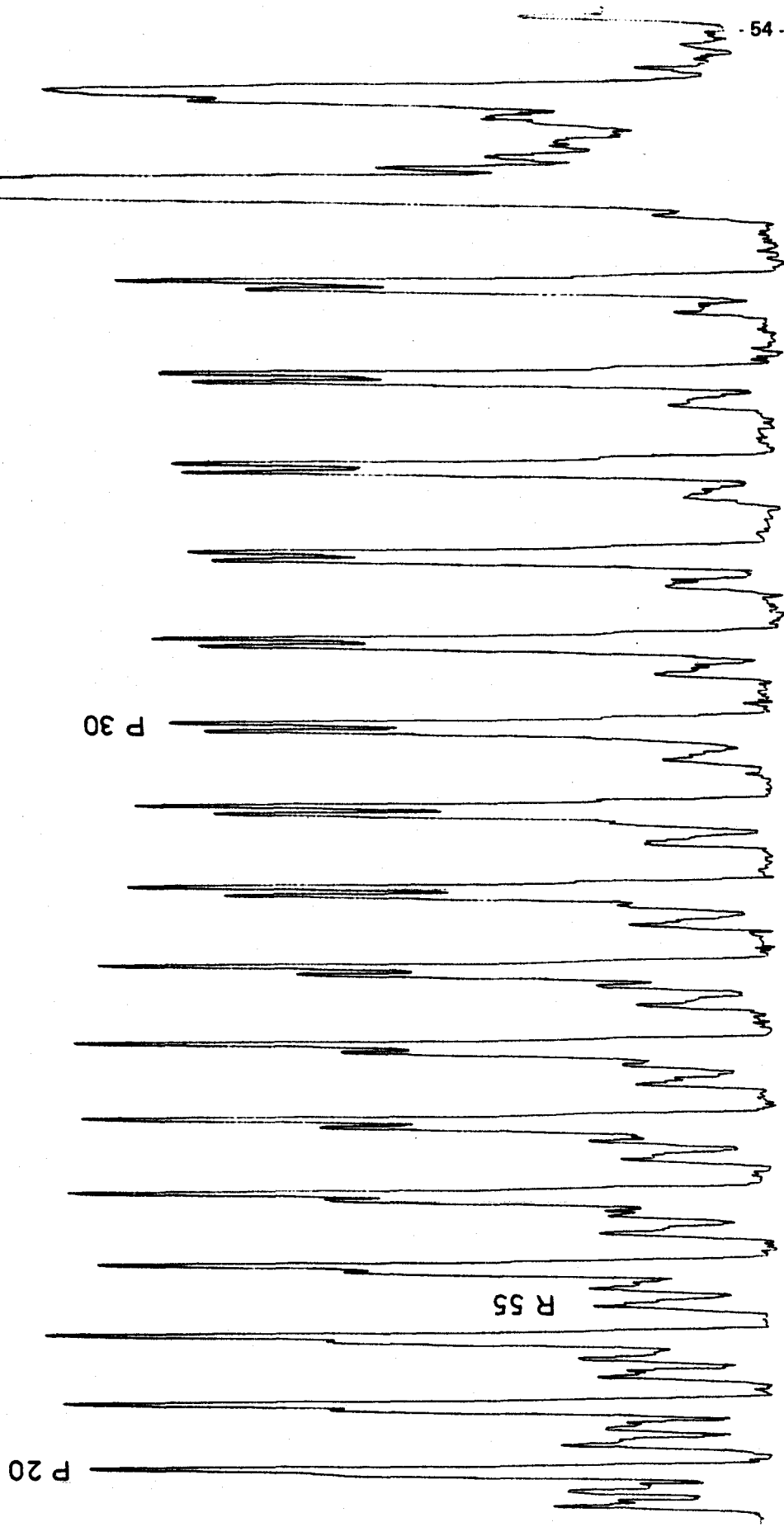


FIGURE: 11



Donc les raies P1 et R1 ont des nombres d'ondes inférieurs à ceux des raies R2 et P2.

Cette conclusion est en opposition avec les hypothèses émises par SEN (12) et LAGERQVIST (11). Les spectres qu'ils avaient réalisés avaient été obtenus à l'aide d'un arc fonctionnant dans l'air à haute intensité de courant. La différence d'intensité entre les raies P1 et P2 y est très faible et ne permet pas à ces auteurs de tirer une conclusion définitive.

De plus, sur les enregistrements microdensitométriques des raies R en particulier, il est possible de discerner un dédoublement de chaque raie en deux composantes. Toutefois, cet écart est extrêmement faible, de l'ordre de 0,3 cm pour $N = 50$. Nous n'avons pas pu faire une étude précise de cette structure hyperfine; la source utilisée devrait cependant la permettre à condition d'utiliser un montage plus résolvant.

c) Détermination des constantes B_v , D_v et γ

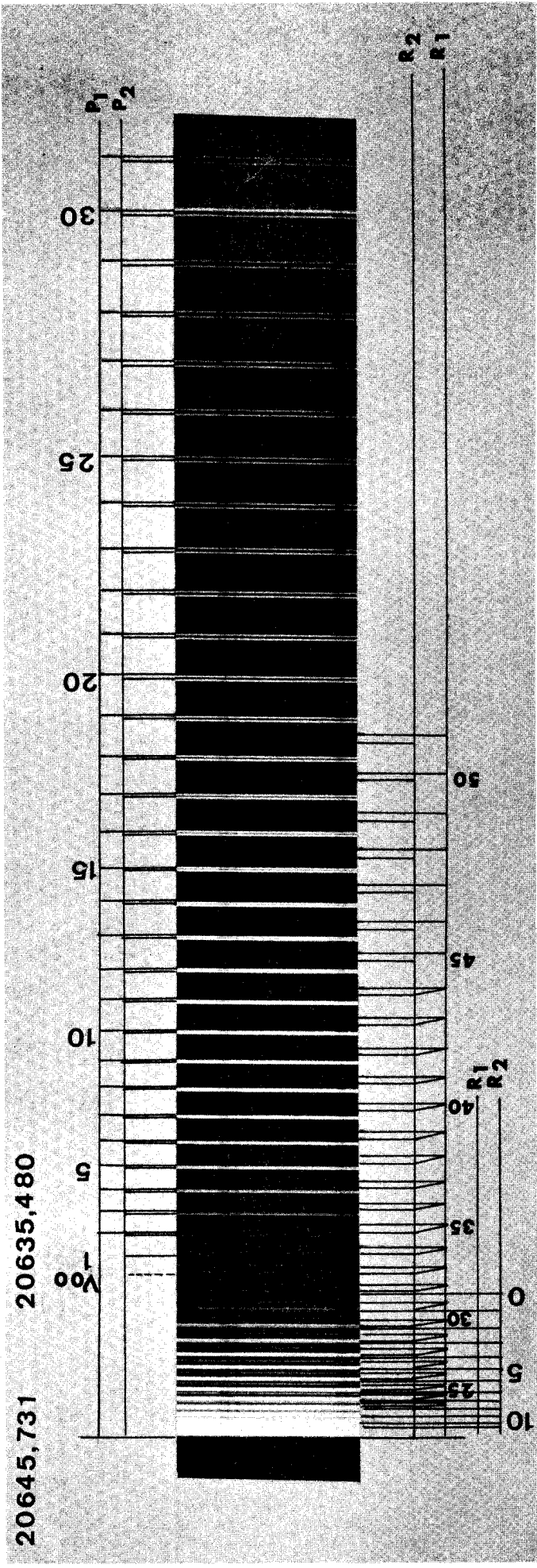
L'étude des différentes bandes a été rendue possible, sans risque d'erreur d'attribution des raies, par suite de la basse température de rotation de la source. Il n'y a que très peu ou pas de recouvrement entre ces différentes bandes. Le nombre quantique de rotation n'a jamais dépassé $N = 64$ dans le meilleur cas.

Un classement préliminaire a été réalisé en utilisant la méthode de RUAMPS, qui nous donnait en même temps la valeur de $|B'_{v'} - B''_{v''}|$.

Nous avons ensuite utilisé les relations de combinaison existant entre les raies d'une bande pour en déterminer avec précision les constantes de rotation. Il n'était pas toujours possible d'utiliser un grand nombre de données pour ce calcul.

Nous avons préféré utiliser une méthode différente. Nous avons déterminé très précisément les constantes de rotation du niveau $v=0$ de l'état fondamental et de l'état excité. Nous avons déterminé ensuite les termes spectraux relatifs à l'autre niveau de la bande considérée. Un calcul par la méthode des moindres carrés permet alors de déterminer les constantes du niveau de vibration inconnu. La connaissance des constantes du niveau $v''=0$ permet ainsi de calculer à l'aide des bandes 0-0, 1-0 et 2-0, les constantes des niveaux $v'=0, 1, 2$. De proche en proche, il est donc possible de déterminer avec la maximum de précision les constantes de rotation de la molécule.

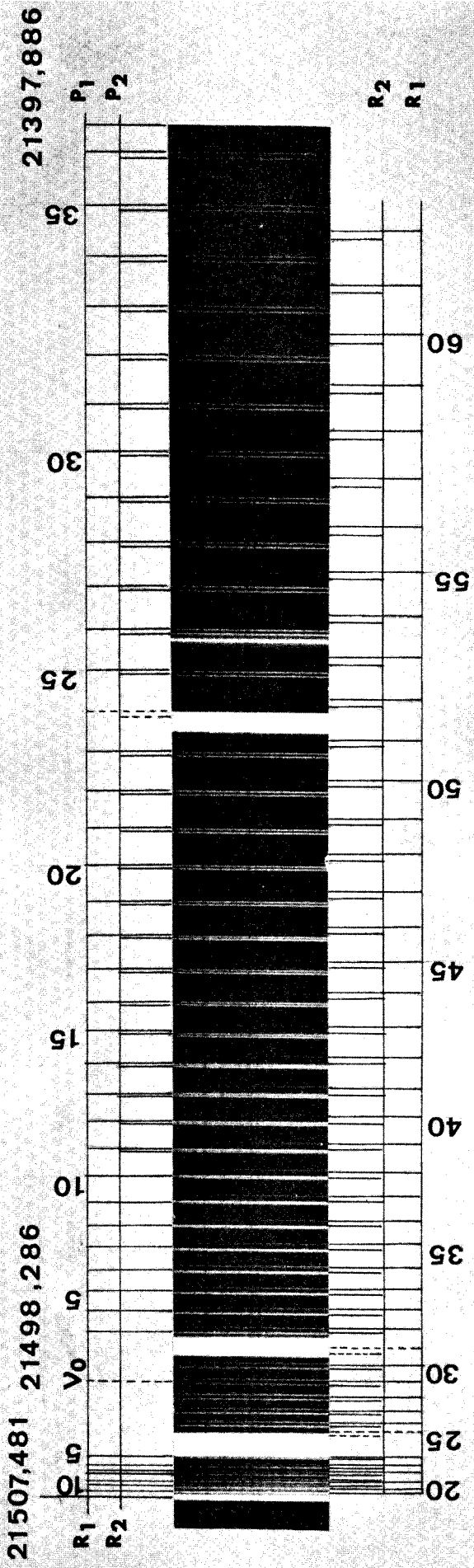
Le calcul par moindre carré utilisant les relations de combinaison nous permet d'avoir une précision moyenne sur l'ensemble des constantes relatives à une bande. Cependant, le nombre de données étant limité il a été parfois nécessaire de procéder par itération pour minimiser l'écart quadratique et nous avons regroupé l'ensemble des résultats obtenus pour les valeurs de B_v , D_v et γ dans les tableaux suivants (Tableaux 4, 5, 6, 7).



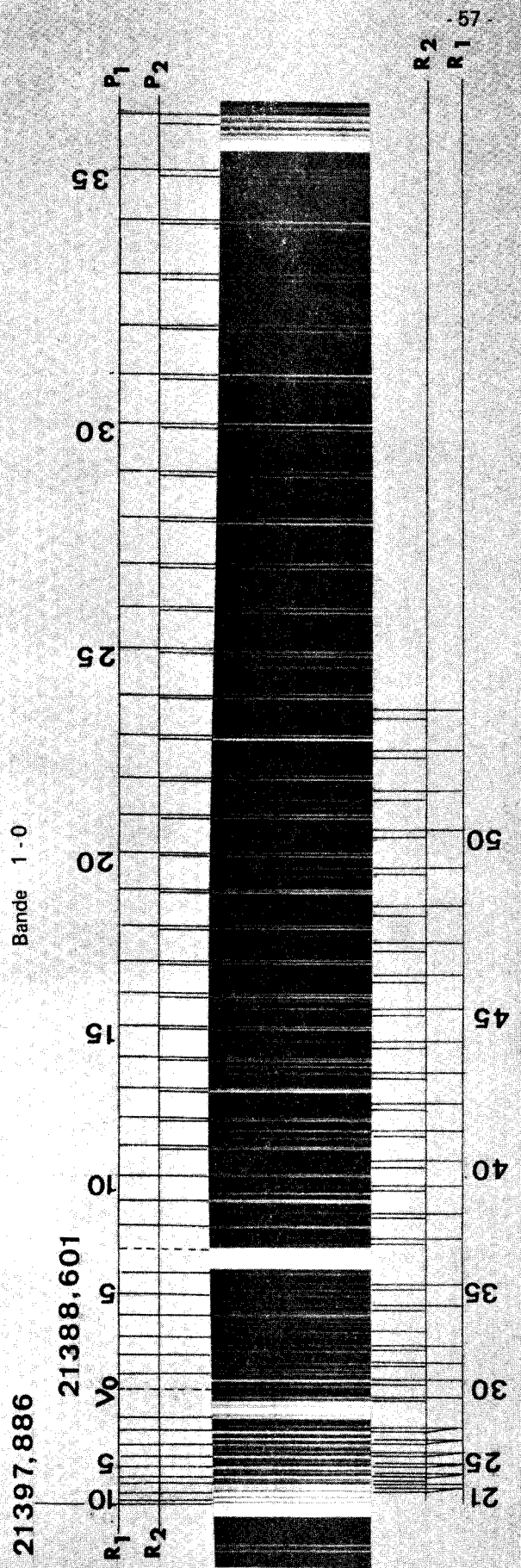
Transition $\Sigma^+ \rightarrow X^2 \Sigma^+$ Bande 0-0 Analyse rotationnelle

PLANCHE 3





Bande 1-0

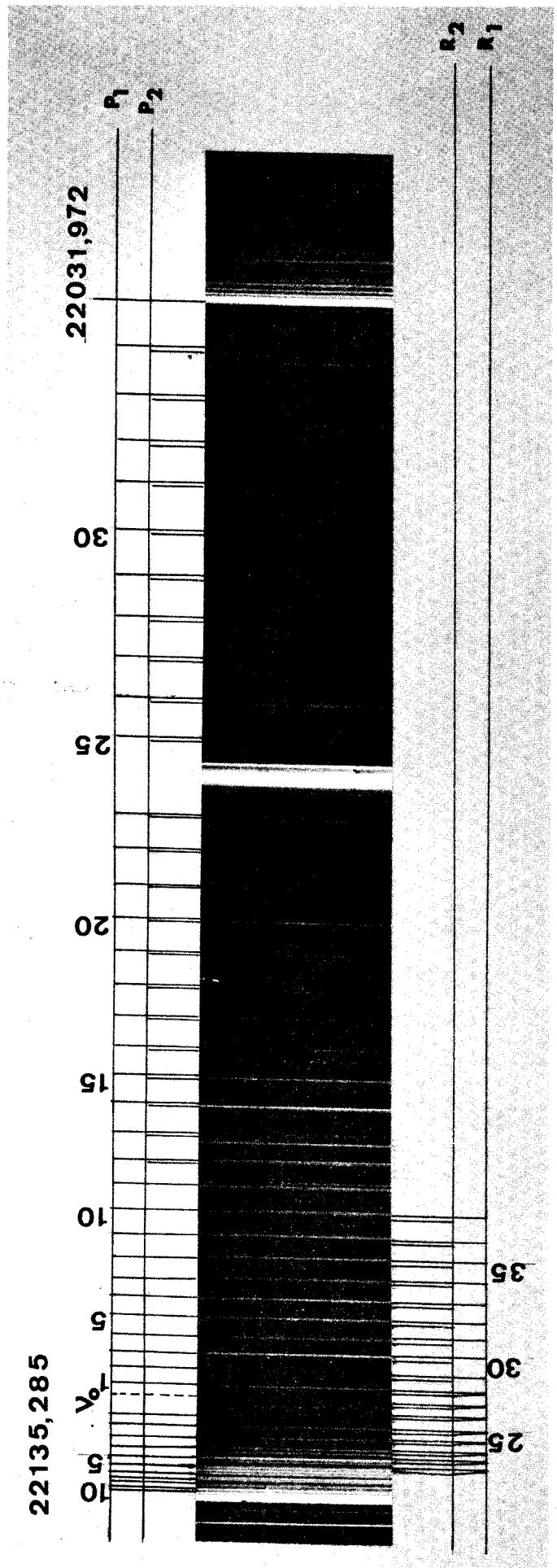


Analyse rotationnelle

Bande 2-1

Transition $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$





Bande 4 - 2

Transition $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^-$

PLANCHE 5



TABLEAU 4

Etat $B^2Z^+\Sigma$ B_v cm^{-1} Etat $X^2\Sigma^+$

v		Ref (11)	Ref (13)		Ref (11)	Ref(13)
0	0,60179 ₇	0,6018	0,6019	0,63842 ₁	0,6384	0,6386
1	0,59743 ₀	0,5974	0,5973.7	0,63285 ₀	0,6328	0,63285
2	0,59293 ₂	0,5929	0,59284	0,6266 ₅	0,6268	0,6271
3	0,58840 ₇	0,5884		0,6215	0,6210	
4	0,5839 ₅			0,6160 ₄	0,6153	
5	0,5808				0,6095	
6	0,5779					

$$B'_e = 0,6040_3 \text{ cm}^{-1} \quad \alpha'_e = 0,0044_6 \text{ cm}^{-1}$$

$$B''_e = 0,6412_5 \text{ cm}^{-1} \quad \alpha''_e = 0,0056_6 \text{ cm}^{-1}$$

TABLEAU 5

Etat $B^2\Sigma^+$ $10^6 D_v$ cm^{-1} Etat $X^2\Sigma^+$

v		Ref (11)	Ref (13)		Ref (11)	Ref(13)
0	1,170±0,005	1,16	1,163	1,112±0,005	1,11	1,1094
1	1,26 ₀ ±0,02	1,16	1,157	1,270±0,02	1,13	1,118
2	1,23 ₅ ±0,05	1,16		1,31 ₅ ±0,03	1,14	
3	1,23 ₀ ±0,05	1,15		1,98 ±0,05	1,14	
4	1,47 ₃ ±0,05				1,17	
5					1,24	
6						



TABLEAU 6

Etat $B^2\Sigma^+$

$10^3 \times \gamma \text{ cm}^{-1}$

Etat $X^2\Sigma^+$

v		Ref (11)	(Ref (13))		Ref (11)	(Ref (13))
0	-7,53 ₈	21 ± 5	30,3	4,97 ₀	10 ± 5	21,1
1	-6,92		32,9	6,1 ₀		19,7
2	-7,38		34,0	6,0 ₀		16,2
3	-7,65			8,5 ₀		
4	-10,29					

TABLEAU 7

Tableau comparatif des $|\gamma' - \gamma''| \text{ cm}^{-1}$

		Ref (11)	Ref (13)
$\gamma_0 - \gamma'_0$	0,0125 ₁	0,0127	0,0127
$\gamma_1 - \gamma''_0$	0,0118 ₉		0,0139
$\gamma'_0 - \gamma''_1$	0,0136 ₄	0,0138	0,0130
$\gamma_1 - \gamma''_1$	0,0130 ₀	0,0146	0,0142
$\gamma_2 - \gamma''_1$	0,0133 ₈		0,0148
$\gamma_1 - \gamma''_2$	0,0129 ₂	0,0157	0,0158
$\gamma'_0 - \gamma''_2$	0,0135 ₄	0,0162	
$\gamma_1 - \gamma''_3$	0,0154	0,0184	



II - 2 - 5 CONCLUSIONS

L'analyse vibrationnelle de cette transition concorde bien avec les résultats publiés par SHIMAUCHI (6). Des écarts subsistent, imputables aux erreurs expérimentales.

Nous avons pu observer des têtes de bandes nouvelles en raison de nos conditions très particulières d'excitation. Cette étude a été reprise récemment par R.C. PRASAD (7). En utilisant les mêmes conditions expérimentales que ses prédécesseurs, ce dernier fournit une analyse différente, de la séquence principale surtout, en attribuant les têtes de bandes que nous avons observées à des raies à N élevé de la bande O—O. Nous pensons pouvoir affirmer qu'il y a là une erreur d'interprétation. En effet, nous pouvons constater sur les spectres pris à haute résolution que nous ne dépassons pas $N = 65$ pour le nombre quantique de rotation des raies R ou P observables à l'aide de notre source. Par suite, nous croyons impossible d'attribuer la tête (4—4) à 20282 cm^{-1} à la raie R (115) et P (84) comme le fait cet auteur.

Cette remarque s'applique à toutes les autres têtes dont il est question dans l'article précité.

Il nous semble donc que l'analyse vibrationnelle qu'il nous propose ainsi que les remarques qui l'accompagne soient dues à une erreur d'interprétation, et que notre classement reste valable (8, 9)

Nous avons réalisé un spectre en régime d'arc, afin de le comparer à ceux que nous avons obtenus à l'aide de la lampe de Schüller. La structure rotationnelle de la bande O—O se superposant aux têtes de bandes faibles permet de comprendre la confusion qui a pu être réalisée. Nous pensons d'autre part que la mesure des têtes faibles à l'aide d'un tel spectre est sujette à erreur. En effet, il y a de fortes chances pour que ce que R.C. PRASAD appelle « tête observée », soit en fait une raie P ou R de la bande O—O.

Ceci est particulièrement net sur le spectre obtenu. (Planche 2).

Ce phénomène n'existe pas sur les spectres réalisés à l'aide de la lampe à cathode creuse. Nous avons reproduit la séquence $\Delta V = 0$ de la transition $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ obtenue dans ces deux conditions. Planche (2).

D'autre part, les têtes (4-4), (5-5), (6-6), (7-7), (8-8), (9-9) observées ne peuvent être attribuées à aucune raie atomique susceptible d'apparaître dans la lampe (A^{∞}, O, H_e, H_g). La distribution anormale d'intensité due au caractère particulier de la décharge en cathode creuse se retrouve dans les séquences $\Delta v = -1$ et $\Delta v = -2$.

Deux causes peuvent être à l'origine de ce fait:

● La première : que $\alpha'_e < \alpha''_e$.

Il en résulte que le N relatif à la tête augmente lorsque v' et v'' croissent. Comme les raies les plus intenses se situent aux alentours de $N = 20$, il y a accumulation des raies les plus intenses au voisinage de la tête pour les bandes (4-4), (5-5), (6-6), (4-5), (5-6), (6-7), (7-8).

● La seconde nous semble être la présence d'un état 2π inversé susceptible de perturber les niveaux $v'' = 6, 7, 8$. (voir figure 12)

La tête des têtes est discernable pour les séquences $\Delta v = 0$ et $\Delta v = -1$. Nous l'avons mesurée à $19789,7 \text{ cm}^{-1}$ pour la séquence $\Delta v = 0$ 19046 cm^{-1} pour la séquence $\Delta v = -1$. Un écart de 30 cm^{-1} existe avec la valeur fournie par PRASAD pour la tête des têtes de la séquence $\Delta v = 0$

L'analyse rotationnelle nous a permis de déterminer, avec une précision convenable, les constantes de rotation des deux états. Nos mesures de B_v concordent bien avec celles de LAGERQVIST. Pour cette analyse, nous n'avons pas pu utiliser un aussi grand nombre de raies que cet auteur . Cependant, notre analyse a pu être menée sur 10 bandes, dont 7 n'avaient jamais été étudiées. Nos mesures de la bande (0-0) concordent bien avec celles de SEN (7). Il existe par contre une assez forte divergence ($0,5 \text{ cm}^{-1}$) avec les valeurs données par cet auteur pour la bande 1-1, différence qui peut s'expliquer par la superposition des bandes 0-0 et 1-1 en régime d'arc. Nous retrouvons d'ailleurs ces mêmes écarts pour les bandes 1-0 et 2-1.

Les résultats concernant le terme D_v sont assez concordants avec ceux de LAGERQVIST. Nous constatons que D_v croit avec v , mais il est très difficile d'en tirer une loi simple.

L'intérêt le plus grand de cette étude est la détermination précise des constantes de dédoublement γ des deux états $X^2\Sigma^+$ et $B^2\Sigma^+$. Ce résultat a pu être obtenu par suite des remarquables qualités spectroscopiques de la lampe à cathode creuse à double anode. Un doute subsistait sur les valeurs fournies par SEN (12) et ultérieurement par LAGERQVIST (11), leur hypothèse concernant l'attribution des raies P_1 et P_2 , R_1 et R_2 s'est avérée inexacte.

Les valeurs de γ qu'ils en ont déduites sont donc entachées d'erreurs . Le calcul a montré que l'état supérieur $B^2\Sigma^+$ était un état inversé ($\gamma < 0$), le fondamental $X^2\Sigma^+$ étant régulier ($\gamma > 0$). Néanmoins, la comparaison de $\gamma' - \gamma''$ pour les différentes bandes analysées montre une bonne correspondance entre leurs valeurs et les nôtres.

D'ailleurs cette valeur peut être déterminée par les relations de combinaison (13) et (14) qui ne tiennent pas compte des positions relatives des raies P et R.

$$\begin{aligned} \text{Pour l'état supérieur } B^2\Sigma^+ & \quad \gamma_0 = -7,538 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \\ \text{Pour l'état fondamental } X^2\Sigma^+ & \quad \gamma_0 = 4,970 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

CHAPITRE IIITRANSITION $D^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ II - 3 - 1 - RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

Cette transition a été observée d'abord par COHEUR et ROSEN (14) dans un spectre obtenu par explosion de fils; aucune analyse n'en avait alors été proposé. Plus récemment, KRINSHNAMACHARI et ses collaborateurs (15) ont pu obtenir ce spectre à haute résolution en utilisant une source à arc d'aluminium pur en atmosphère d'oxygène basse pression (10 Torr). L'intensité du courant atteignait 8–9 A. Une analyse rotationnelle complémentaire a été publiée récemment par SINGH (16), et qui confirme nos propres résultats.

Entre 2.300Å et 2.700Å, se situe un ensemble de bandes complexes dégradées vers le rouge, les unes à tête double, les autres à tête simple. Ces dernières ont l'aspect d'une transition $\Sigma \rightarrow \Sigma$ car elles ont une seule tête et une structure rotationnelle proche de celles d'une transition $^1\Sigma \rightarrow ^1\Sigma$. Elles ne présentent pas de dédoublement visible, et d'autre part, les raies P et R ne se séparent que pour des valeurs de J assez élevées. Les trois bandes à tête double appartiennent à une autre transition dont nous parlerons par ailleurs. (Partie III, Chap: 3)

II - 3 - 2 - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Nous avons obtenu ce spectre en cathode creuse, mais dans des conditions spéciales. En effet, nous n'observons ce système en émission qu'en présence de traces d'azote mise en évidence par le spectre de N_2^+ . En atmosphère d'oxygène pur, cette transition est très faible et il est impossible de l'analyser à haute dispersion à l'aide de ce mode d'excitation. Nous verrons que ce fait est la conséquence du degré d'excitation de l'état supérieur de la transition qui est diexcité. L'ion N_2^+ excité se trouve dans un état métastable et se «desexcite» au cours de choc avec AlO , transférant son énergie à ce dernier. (planches 6, 7, 8)

Pour étudier cette transition à haute résolution, nous avons utilisé un arc fonctionnant en atmosphère d'oxygène pur à 4–5 Å, sous une pression de quelques torr; les spectres ont été pris à l'aide du spectrographe à réseau; celui-ci travaillant dans le 4^o ordre, la dispersion étant alors de 0,45 Å/mm.

II - 3 - 3 ANALYSE VIBRATIONNELLE

Il a été possible de classer 17 bandes, dégradées vers le rouge. Nos résultats concordent avec ceux de KRINSHNAMACHARI. Les $\Delta G''(v)$ qui s'en déduisent, montrent que l'état inférieur de la transition est l'état fondamental $X^2\Sigma^+$ de A λ O. En effet, si nous comparons les $\Delta G''(v)$ des transitions $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ et $D^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$, nous avons une très bonne concordance, comme le montre le tableau 8

TABLEAU 8

$\Delta G''(v)$	1	2	3	4	5
$B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$	964,1	950,2	935,2	921	906,5
$D^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$	963,8	952,6	935,8	922,5	906,7

Les têtes étant simples, l'état supérieur est donc un état $2\Sigma^+$

Les constantes vibrationnelles du niveau supérieur qui ont été calculées à l'aide de la relation (16) à cinq coefficients sont :

$$\omega_e = 820,75 \pm 0,25 \text{ cm}^{-1} \quad \omega_e x_e = 6,07 \pm 0,07 \text{ cm}^{-1}$$

Nous en déduisons :

$$T_e = 40\,269,88 \pm 0,6 \text{ cm}^{-1}$$

L'utilisation des relations de combinaison entre les niveaux vibrationnels de l'état fondamental $v'' = 0$ et $v'' = 1$ à l'aide des bandes O-O et O-1 montre l'exactitude du classement vibrationnel proposé.

III - 3 - 4 - ANALYSE ROTATIONNELLE

a) Obtention des spectres - Analyse préliminaire

Cette étude a pu être réalisée d'abord, à moyenne dispersion (2,5 Å/mm à partir de spectres obtenus à l'aide d'une lampe à cathode creuse, pour la bande O-O et O-1, ensuite à l'aide d'un arc fonctionnant en atmosphère d'oxygène pur, à basse pression (10 Torr), à grande dispersion (0,45 Å/mm), à l'aide du spectrographe à réseau.

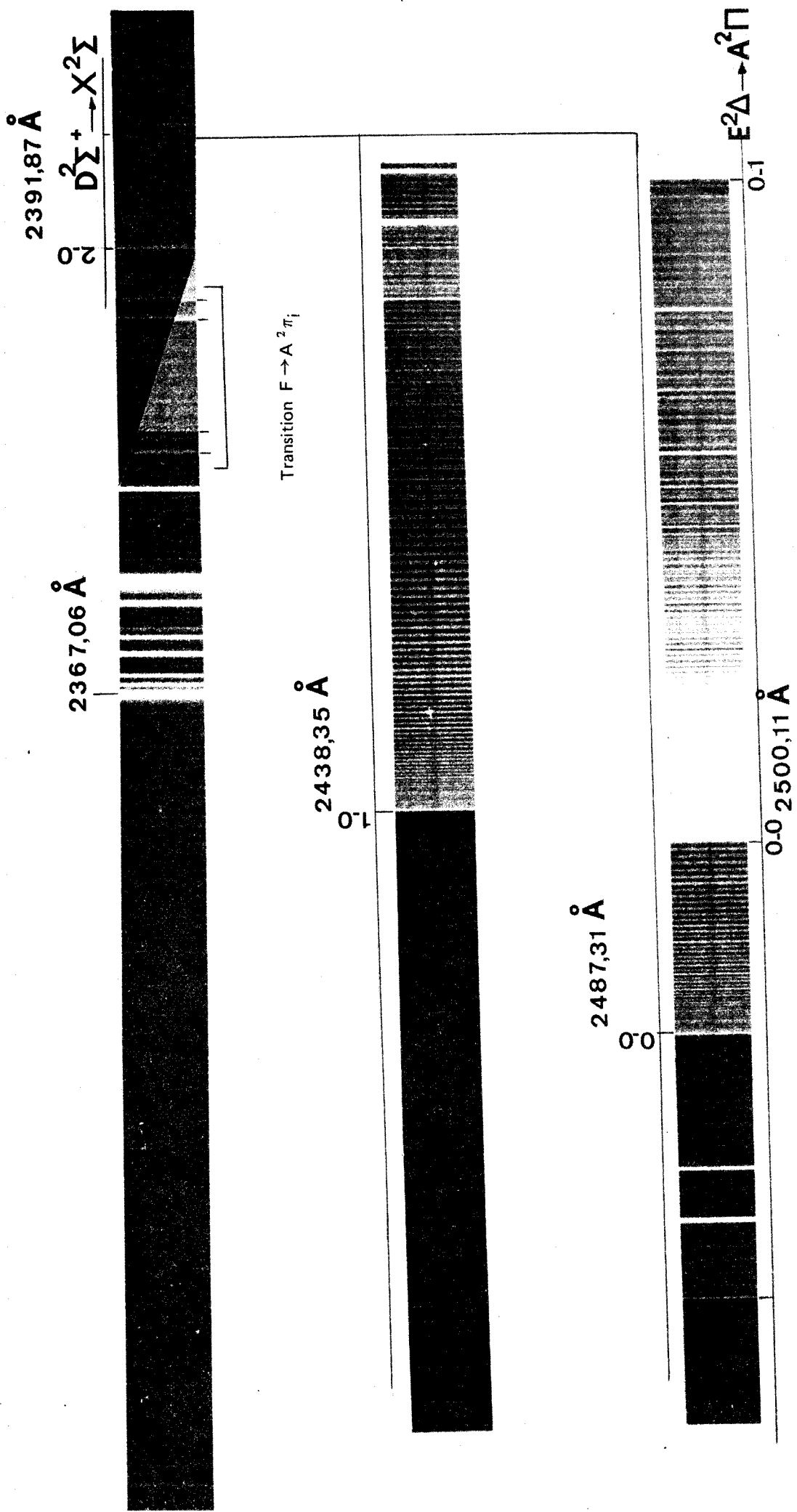
Ont été analysées la bande O-O à 2487,4 Å (40191,5 cm^{-1}), la bande (1-0) à 2438 Å (41000 cm^{-1}) et la bande (O-1) à 2548,5 Å (39227,1 cm^{-1}).

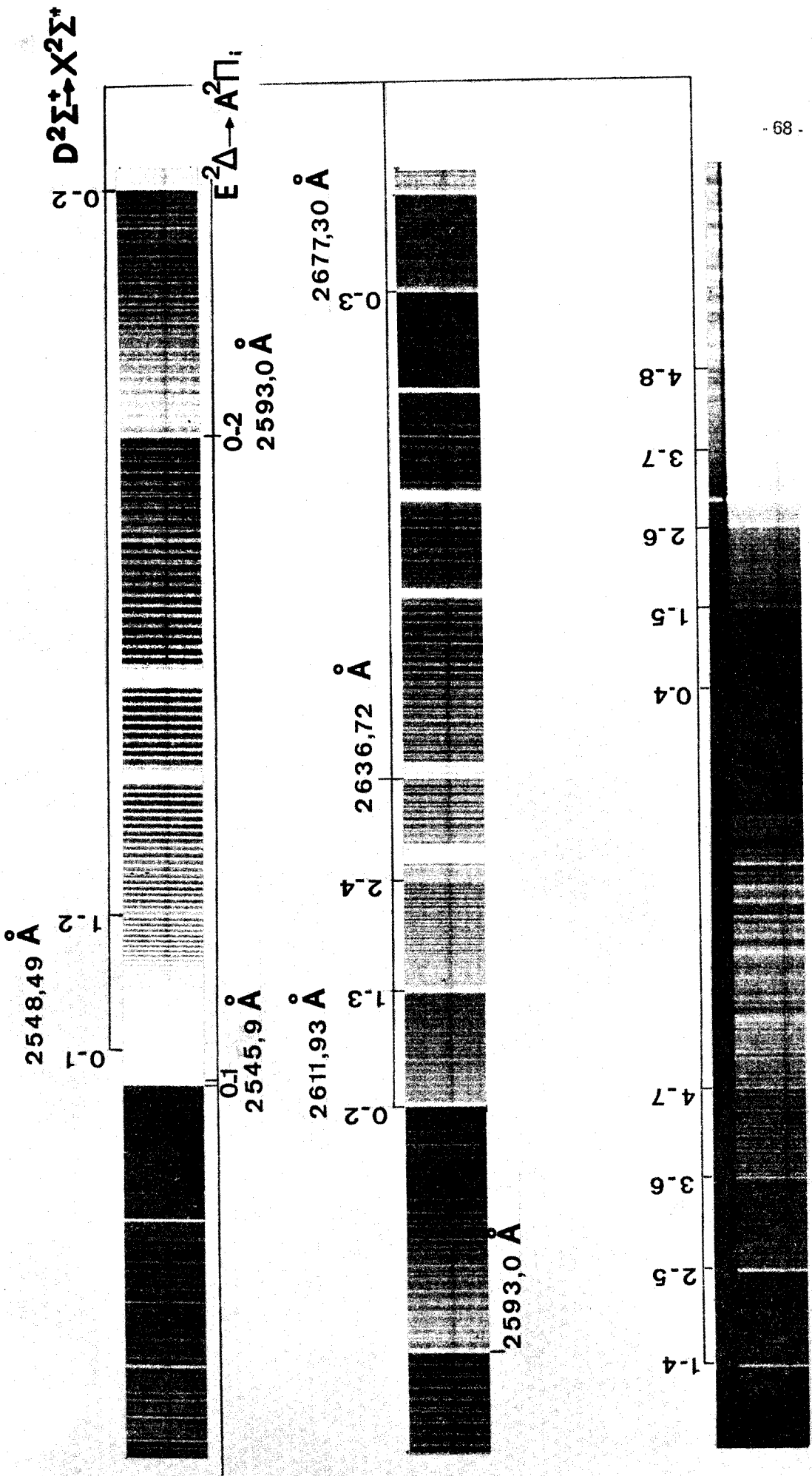
Ces mesures ont montré un excellent accord entre nos résultats et ceux de SINGH (16). Les écarts ne dépassent pas 0,05 cm^{-1} .

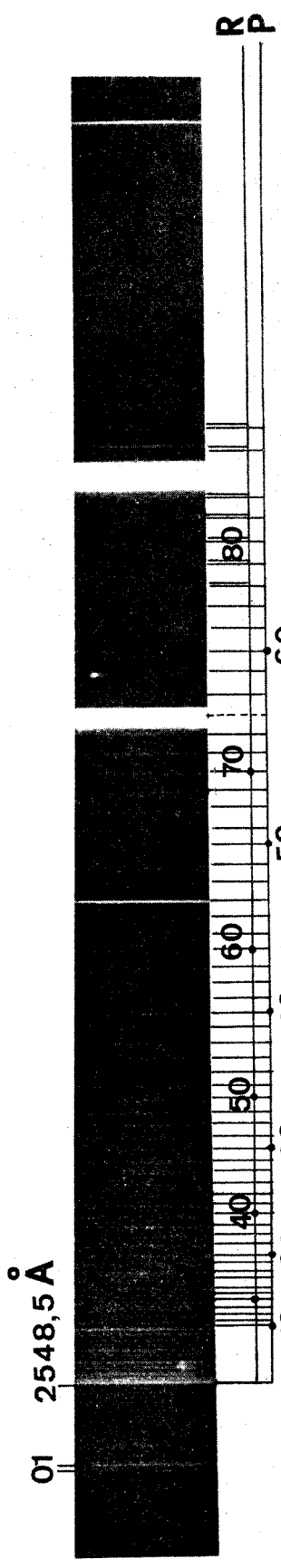
TRANSITION $D^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ Tableau de DESLANDRES

v'' v'	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	2487,46 40191,5	2548,49 39227,7	2611,93 38275,06	2677,30 37339,2					
1	809,8	963,8 952,64	806,53 935,86	806,45					
	2438,3		2558,02	2620,79	2685,74	2752,8			
	41000,54		39081,5	38145,65	37223,1	36315,8			
2	795,2		935,85	922,55	907,03				
	2391,87			794,0	795,67				
	41795,53			2629,65	2693,82	2760,45			
	785,4			(38017,13)	37111,47	36215,6			
3	(42581,1)				903,66	895,87			
							2701,4	2767,54	
							37007,4	36122,9	
							885,5	769,8	
4								2709,8	2775,40
								36892,7	36020,50
								872,2	









Transition $D^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$

Bande 0 - 1

Structure de rotation

PLANCHE 8



Nous avons utilisé les résultats de SINGH en ce qui concerne la bande (2-0) pour préciser les caractéristiques vibrationnelles et rotationnelles.

Les bandes ont l'aspect d'une bande $1\Sigma \rightarrow 1\Sigma$. Aucun dédoublement n'est observé malgré la haute résolution de spectrographe. En effet, si l'on suppose que la constante de dédoublement γ est sensiblement du même ordre de grandeur que celle de l'état fondamental, $\gamma' - \gamma''$ sera de l'ordre de quelques 10^{-3} cm^{-1} . Le dédoublement étant proportionnel à K, il n'atteindrait que $0,1 \text{ cm}^{-1}$ au maximum pour $J = 100$. Compte-tenu du fait que les raies émises en régime d'arc sont plus larges et que l'arc à électrodes d' $A\ell$ n'est pas une source parfaitement stable, il n'est pas possible d'observer ce dédoublement.

Les branches R et P se superposent jusqu'à des valeurs de J assez élevées (30 à 40 suivant les bandes). Le dédoublement apparent qui en résulte ne varie pas linéairement en fonction de J, ce qui confirme l'hypothèse d'une superposition des branches.

b) Calcul des constantes rotationnelles du niveau $D^2\Sigma^+$

Les constantes rotationnelles ont été calculées suivant les méthodes déjà énoncées. Toutefois, il nous a fallu utiliser, pour préciser les résultats, une méthode graphique bien que le classement soit correct, comme le montre le calcul des $\Delta F''_1(N)$; il existait de grands écarts entre les résultats calculés à partir des constantes déterminées par moindres carrés et les mesures. Il semblait donc que les niveaux $v = 0, 1, 2$, de l'état supérieur étaient perturbés. Pour mettre ce fait en évidence nous avons donc utilisé la relation suivante:

$$\overline{F_{PR}} = \frac{P(N) - P(N-1) + R(N) - R(N-1)}{4N} = B' - B'' - 6D' - 2(D' - D'')N^2$$

Cette méthode dite de $(B' - B'')$ est due à GERÖ (17). Elle permet d'étudier les variations de B' ou B'' en fonction de N, donc de mettre en évidence d'éventuelles perturbations en traçant $\overline{F_{PR}}$ en fonction de N^2 , on détermine la valeur moyenne de B'_v et de D'_v . Les courbes $\overline{F_{PR}}$ sont tracées figure 12 pour les bandes étudiés.

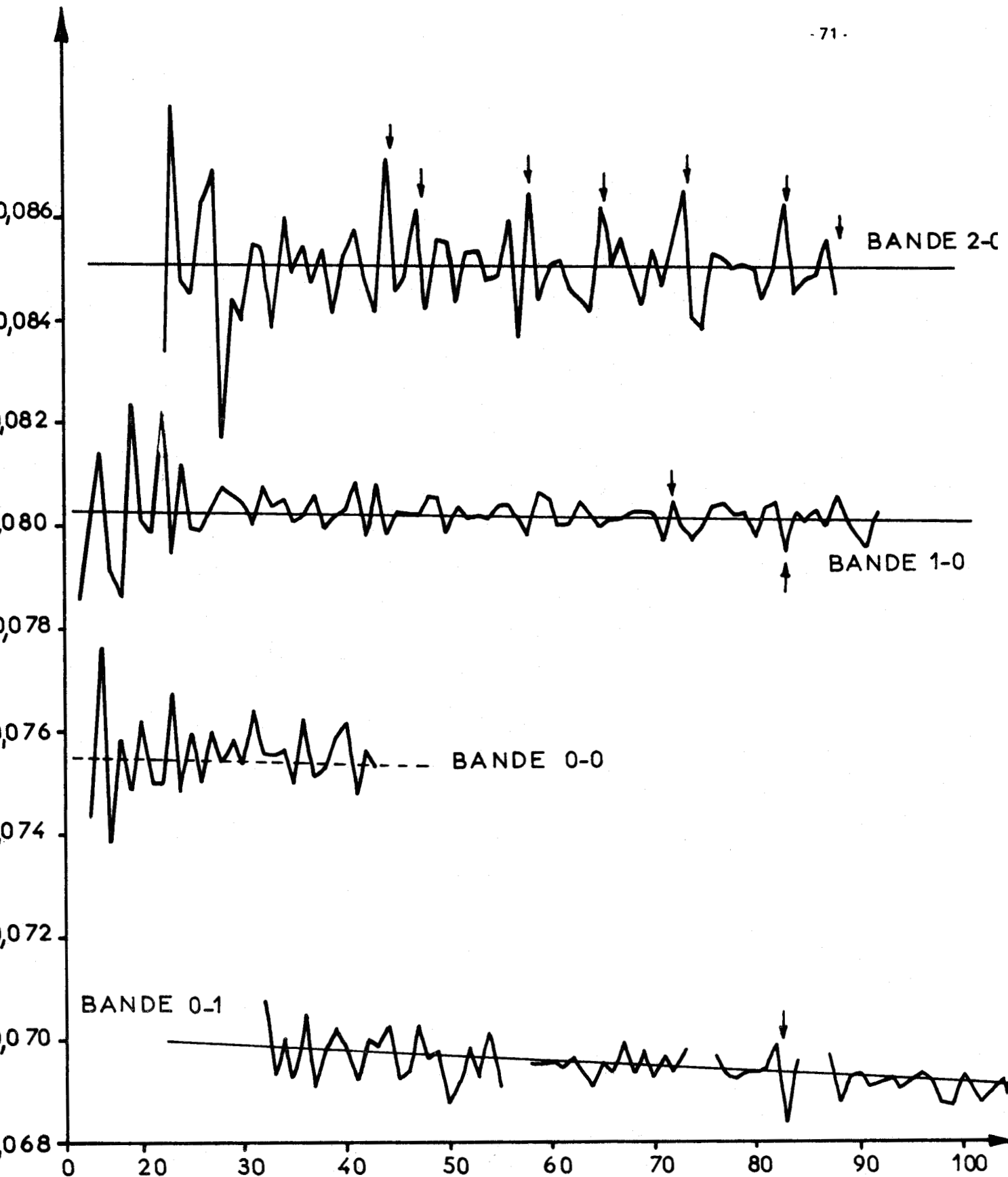


FIGURE.12

COURBES $F_{PR} = f(N)$ METHODE DE GERÖ



Connaissant les constantes de l'état $X^2\Sigma^+$ avec précision, nous en avons déduit celles de l'état $D^2\Sigma^+$

v	$B_v \text{ cm}^{-1}$	$B_v \text{ cm}^{-1}$ [Ref(16)]	$D_v \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$	$D_v \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ [Ref (16)]
0	0,5630 ₅	0,5629	1,075	1,09
1	0,5581 ₄	0,5580	1,090 ₆	1,10
2	0,5533 ₄	0,5533	1,129	1,12

$$B'_e = 0,5654_7 \text{ cm}^{-1}$$

$$\alpha'_e = 0,0048_5 \text{ cm}^{-1}$$

L'analyse rotationnelle a également permis de déterminer la position de la raie nulle de chacune des bandes analysées. Nous avons obtenu:

$$(0-0) = 40\,187,15 \text{ cm}^{-1} \pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$$

$$(1-0) = 40\,994,59 \text{ cm}^{-1} \pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$$

$$(0-1) = 39\,219,7 \text{ cm}^{-1} \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$$

c) Calcul de la constante de dédoublement

La connaissance précise des valeurs du dédoublement γ de l'état fondamental, compte tenu de l'impossibilité de séparer les deux composantes des raies P et R, nous a permis de calculer les constantes de l'état supérieur en utilisant les relations de combinaisons.

Nous avons obtenu:

$$\gamma'_0 = 5,993 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$

$$\gamma'_1 = 4,916 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$

$$\gamma'_2 = 4,942 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$

L'état $D^2\Sigma^+$ a une constante de dédoublement γ positive. L'état $D^2\Sigma^+$ est donc un état régulier

$$\gamma_0 = 6,10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$

La méthode de GERO a d'autre part permis de mettre en évidence des variations assez importantes de B' avec N . La Fig.12 montre les variations de $B' - B''$ en fonction de N pour les différentes bandes analysées. Le niveau $v' = 0$ est perturbé pour $N = 60,82$.

Le niveau $v' = 1$ pour $N = 72,83$.

Le niveau $v'' = 2$ est très fortement perturbé pour de nombreuses valeurs de N , les écarts atteignant parfois $1,5 \text{ cm}^{-1}$

Le caractère complexe des perturbations constatées ne permet pas de discerner le ou les états qui interagissent avec l'état $D^2\Sigma^+$. Nous verrons que plusieurs états peuvent être à l'origine de cette perturbation. Une étude précise de la structure électronique du radical AlO sera nécessaire pour pouvoir les déterminer.

- BIBLIOGRAPHIE -

- (1) F.HUND Z Physik. 42 93 (1927)
- (2) J.H. VAN VLECK Physic. Rev. 33 467 (1929)
- (3) R.S. MULLIKEN Rev. Mod. Phys. 3 89 (1931)
- (4) J.RUAMPS Thèse Lille (1957)
- (5) F.A. JENKINS, A.Mc KELLAR Physic. Rev. 42 464 (1932)
- (6) M.SHIMAUCHI Science of Light (Japan) 7 101 (1958)
- (7) S.C. PRASAD, M.K. NARAYAN Indian J. Pure Appl. Phys. 7 414 (1969)
- (8) M. BECART, J.M. MAHIEU C.R. Acad. Sc. 256 5533 (1963)
- (9) M. BECART, J.M. MAHIEU J. De Phys. 25 873 (1964)
- (10) D.C. TYTE, R.W. NICHOLLS Identification Atlas of Molecular Spectra
The $A\lambda 0 A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ Blue-green System (1964)
- (11) LAGERQVIST, B.E.L. NILSSON, R.F. BARROW Proc. Phys. Soc. 69 356 (1956)
- (12) M.K. SEN Ind. J. Phys. 11 251 (1937)
- (13) ROY Ind. J. Phys. 13 231 (1939)
- (14) F.P. COHEUR, B. ROSEN Bull. Soc. Liège 10 405 (1941)
- (15) S.L.N.F. KRINSHNAMACHARI, N. NARASIMHAM, M.SINGH Can. J. Phys. 44 2513 (1966)
- (16) M. SINGH Proc. Ind. Acad. Sci. A. Vol. LXXI 82 (1970)
- (17) GERÖ Z. Phys. 93 669 (1935)

★ ★
★

PARTIE III

ETUDE DES AUTRES TRANSITIONS DU RADICAL A $\dot{\text{O}}$

Cette partie sera consacrée à l'étude des transitions faisant intervenir des états Π et Δ associés ou non aux états $^2\Sigma$ déjà étudiés. Nous débuterons d'abord par un rappel théorique des caractéristiques d'un niveau $^2\Pi$ régulier ou inversé, et nous établirons les relations que nous utiliserons par la suite dans l'étude des systèmes observés. Nous étudierons au cours du chapitre II la transition $C^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$ que nous avons pu analyser en détail grâce à la lampe à cathode creuse. L'analyse vibrationnelle complète de cette transition a pu être réalisée pour la première fois avec certitude. Nous verrons que l'analyse rotationnelle qui a été entreprise par la suite, a confirmé notre classement vibrationnel. Les constantes moléculaires de cet état ont été déterminées, en dépit des difficultés d'analyse.

Au cours du dernier chapitre, nous examinerons les transitions $D^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi$; dont l'analyse vibrationnelle complète a été réalisée, ainsi que les transitions $E^2\Delta_i \rightarrow A^2\Pi_i$ et $F \rightarrow A^2\Pi_i$; observées également au laboratoire. Par suite de leur très faible intensité due aux conditions d'excitation utilisées, il n'a pas été possible d'en réaliser des spectres à haute dispersion, et donc d'en faire une analyse rotationnelle.

Nous concluerons cet exposé par une récapitulation de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus. Il nous sera alors possible de fournir le schéma complet de la structure électronique du radical A $\dot{\text{O}}$.



CHAPITRE I-CONSIDERATIONS THÉORIQUES SUR LES TRANSITIONS ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$

Des états ${}^2\Pi$ intervenant dans plusieurs transitions observées, nous allons d'abord rappeler les caractéristiques essentielles de la structure fine de cet état. Nous étudierons ensuite les transitions ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$. Nous déterminerons les relations qui nous permettront d'en calculer les constantes rotationnelles.

III-1-1- ETAT ${}^2\Pi$

L'état ${}^2\Pi$ se caractérise par un moment angulaire orbital $\Lambda = 1$. Puisque $S = \frac{1}{2}$, le moment angulaire électronique résultant $\Omega = \Lambda \pm \Sigma = \frac{1}{2}$ ou $\frac{3}{2}$. Chaque état ${}^2\Pi$ se décompose en deux sous états ${}^2\Pi_{1/2}$ et ${}^2\Pi_{3/2}$. La constante de couplage spin-orbite A caractérise l'importance de ce dédoublement. Suivant que A est positif ou négatif, l'état sera dit régulier ou inversé.

Dans tous les états ${}^2\Pi$ appartenant au radical A^2O , le dédoublement spin-orbite est inférieur à 300 cm^{-1} . Ces états ${}^2\Pi$ peuvent donc appartenir, suivant la classification de HUND, à un cas (a) de couplage, à un cas (b) ou à un cas intermédiaire entre (a) et (b).

Pour de faibles valeurs de J , S et Λ sont fortement couplés. Nous sommes alors dans un cas (a); lorsque J augmente, ce couplage diminue de plus en plus. Il y a couplage de plus en plus serré entre Λ et N , moment angulaire de rotation des noyaux, c'est le cas (b).

Quel que soit le couplage, les niveaux d'énergie de l'état ${}^2\Pi$ sont donnés par les formules de HILL et VAN VLECK (1).

$$\begin{aligned}
 F_1(J) &= B_v \left[\left(J + \frac{1}{2}\right)^2 - \Lambda^2 - \frac{1}{2} \sqrt{4 \left(J + \frac{1}{2}\right)^2 + Y(Y-4) \Lambda^2} \right] - D_v J^4 \pm \phi_1(J) \\
 F_2(J) &= B_v \left[\left(J + \frac{1}{2}\right)^2 - \Lambda^2 + \frac{1}{2} \sqrt{4 \left(J + \frac{1}{2}\right)^2 + Y(Y-4) \Lambda^2} \right] - D_v (J+1)^4 \pm \phi_2(J)
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

Nous avons $\Lambda = 1$ et $Y = \frac{A_v}{B_v}$, A_v étant en première approximation indépendant du niveau vibrationnel considéré.

$$\begin{aligned} \text{en posant } \varphi_1(J) &= B_v \left[\left(J + \frac{1}{2}\right)^2 - \Lambda^2 - \frac{1}{2} \sqrt{4 \left(J + \frac{1}{2}\right)^2 + Y(Y-4)\Lambda^2} \right] - D_v J^4 \\ \varphi_2(J) &= B_v \left[\left(J + \frac{1}{2}\right)^2 - \Lambda^2 + \frac{1}{2} \sqrt{4 \left(J + \frac{1}{2}\right)^2 + Y(Y-4)\Lambda^2} \right] - D_v (J+1)^4 \end{aligned} \quad (2)$$

on a donc :

$$\begin{aligned} F_1(J) &= \varphi_1(J) \pm \phi_1(J) \\ F_2(J) &= \varphi_2(J) \pm \phi_2(J) \end{aligned}$$

Chaque niveau de rotation, sous l'effet d'une interaction entre moment angulaire électronique orbital L et moment nucléaire N , se sépare en deux sous-niveaux. C'est le dédoublement Λ . Ce dédoublement croît avec J , car le découplage de L croît avec la rotation de la molécule. Chaque niveau $F_1(J)$ (état ${}^2\Pi_{1/2}$) et $F_2(J)$ (état ${}^2\Pi_{3/2}$) est donc dédoublé en deux sous-niveaux c et d de symétrie opposée.

$\phi_1(J)$ est donné par l'expression générale de MULLIKEN et CHRISTY (2)

$$\phi_1(J) = \frac{1}{2} \left(J + \frac{1}{2} \right) \left[\left(\frac{1}{2}p + q \right) \left(\pm 1 + 2X^{-1} - YX^{-1} \right) + 2qX^{-1} \left(J - \frac{1}{2} \right) \left(J + \frac{3}{2} \right) \right] \quad (3)$$

p et q sont des constantes qui dépendent des constantes B_v , A , ℓ

Dans le cas de pure précision, cas où L est bien défini, on a :

$$q = \frac{2 B_v^2 \ell(\ell+1)}{\nu(\Pi, \Sigma)} \quad p = \frac{2 A B_v \ell(\ell+1)}{\nu(\Pi, \Sigma)} \quad (4)$$

où $\nu(\Pi, \Sigma)$ peut être alors pris égal à $\nu_0(\Pi, \Sigma)$

L'état Σ considéré est l'état le plus voisin de l'état ${}^2\Pi$.

Le signe $+$ dans ± 1 se rapportant à $\phi_2(J)$, le signe $-$ à $\phi_1(J)$.

Compte-tenu de la symétrie des niveaux de rotation, nous avons :

$$\begin{aligned} F_{1c}(J) &= \varphi_1(J) - \phi_1(J) & F_{1d}(J) &= \varphi_1(J) + \phi_1(J) \\ F_{2c}(J) &= \varphi_2(J) - \phi_2(J) & F_{2d}(J) &= \varphi_2(J) + \phi_2(J) \end{aligned} \quad (5)$$

l'expression $\phi_i(J)$ est un terme correctif en général petit. On préfère le calculer à l'aide de la séparation des doublets.

$$\Delta\nu_{dc} = F_d(J) - F_c(J) = 2\phi_1(J)$$

Du fait de sa complexité, cette équation est difficile à résoudre: Il convient d'en utiliser une expression simplifiée, en faisant tendre Y vers $\pm \infty$ suivant que l'état ${}^2\Pi$ est régulier ou inversé.

On obtient donc pour un état ${}^2\Pi$ régulier :

$$\begin{aligned} \Delta\nu_{dc} ({}^2\Pi_{1/2}) &= -p (J + \frac{1}{2}) \\ \Delta\nu_{dc} ({}^2\Pi_{3/2}) &= + \left[\frac{p}{Y^2} + \frac{2q}{Y} (J - \frac{1}{2}) (J + \frac{3}{2}) \right] (J + \frac{1}{2}) \end{aligned} \quad (6)$$

Si $A < 0$, c'est-à-dire s'il s'agit d'un état ${}^2\Pi$ inversé, il suffit de changer le signe devant chacune de ces expressions. Compte-tenu du fait que $q \sim \frac{p}{Y}$ est très petit, il peut être négligé dans la majeure partie des cas.

En définitive, les niveaux rotationnels d'un état ${}^2\Pi_{reg}$ voisin du cas (a) compte-tenu du dédoublement Λ seront représentés par les formules simplifiées.

$$\begin{aligned} F_{1c}(J) &= B_v \left[(J + \frac{1}{2})^2 - 1 - \frac{1}{2} \sqrt{4 (J + \frac{1}{2})^2 + Y(Y-4)} \right] - D_v J^4 + \frac{1}{2} p (J + \frac{1}{2}) \\ F_{1d}(J) &= B_v \left[(J + \frac{1}{2})^2 - 1 - \frac{1}{2} \sqrt{4 (J + \frac{1}{2})^2 - Y(Y-4)} \right] - D_v (J + 1)^4 - \frac{1}{2} p (J + \frac{1}{2}) \\ F_{2c}(J) &= F_{2d}(J) = B_v \left[(J + \frac{1}{2})^2 - 1 + \frac{1}{2} \sqrt{4 (J + \frac{1}{2})^2 + Y(Y-4)} \right] - D_v (J + 1)^4 \end{aligned} \quad (7)$$

Ce sont les expressions que nous avons utilisées pour le calcul définitif des constantes de rotation de l'état ${}^2\Pi$.

Les équations (7) ne sont plus valables lorsque l'état ${}^2\Pi$ est dans un pur cas (a) de HUND, car alors $|A_v| \gg B_v J$ et A et $Y \gg 1$; et il convient d'utiliser alors des expressions simplifiées.

III - 1 - 2 - ETUDE PRÉLIMINAIRE D'UN ÉTAT ${}^2\Pi$

Dans le cas où l'état ${}^2\Pi$ est un pur cas (a) de HUND, nous pouvons utiliser des expressions encore plus simples :

$$\begin{aligned} F_1(J) &= B_a [J(J+1) - \Omega^2] - D_a J^2 (J+1)^2 \pm \frac{1}{2} p (J + \frac{1}{2}) \\ F_2(J) &= B_b [J(J+1) - \Omega^2] - D_b J^2 (J+1)^2 \end{aligned} \quad (8)$$

les constantes B_a et D_a , B_b et D_b étant des constantes effectives, B_a et B_b sont reliées entre elles par la relation de MULLIKEN (3).

$$B_a = B_v \left[1 - \frac{B_v}{A\Lambda} \right]$$

$$B_b = B_v \left[1 - \frac{B_v}{A\Lambda} \right]$$

Les termes constants $B_a \Omega^2$ et $B_b \Omega^2$ peuvent être sortis de ces expressions et inclus dans l'énergie électronique. Il faudra cependant en tenir compte lors du calcul de la constante de couplage A .

Nous retrouvons dans ce cas, des expressions de F_1 et F_2 très semblables à celles des termes spectraux d'un état $^2\Sigma$.

Il est donc possible d'utiliser les méthodes approchées proposées par RUAMPS, pour déterminer la valeur des constantes B'_v et B''_v .

III - 1 - 3 - CARACTÉRISTIQUES D'UNE TRANSITION $^2\Pi \rightarrow ^2\Sigma^+$

Les règles de sélection régissant les transitions entre les niveaux de rotation d'un état $^2\Pi$ et d'un état $^2\Sigma$ sont :

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad \text{et} \quad + \rightarrow -$$

nous aurons donc :

- si $\Delta J = -1$ une branche P
- $\Delta J = 0$ une branche Q
- $\Delta J = +1$ une branche R

La numération suivante permet de caractériser chaque branche

- le premier indice caractérise le niveau supérieur (1 pour le niveau F_1)
(2 pour le niveau F_2)
- le second indice caractérise le niveau inférieur.

Dans le cas d'une transition $2\Pi_{\text{reg}}(a) \rightarrow 2\Sigma^*$, les différentes branches sont données par les relations :

$$\begin{array}{ll}
 P_{11}(J) = \nu_0 + F'_{1c}(J-1) - F''_1(J) & P_{22}(J) = \nu_0 + F'_{2c}(J-1) - F''_2(J) \\
 Q_{11}(J) = \nu_0 + F'_{1d}(J) - F''_1(J) & Q_{22}(J) = \nu_0 + F'_{2d}(J) - F''_2(J) \\
 R_{11}(J) = \nu_0 + F'_{1c}(J+1) - F''_1(J) & R_{22}(J) = \nu_0 + F'_{2c}(J+1) - F''_2(J) \\
 P_{12}(J) = \nu_0 + F'_{1d}(J-1) - F''_2(J) & P_{21}(J) = \nu_0 + F'_{2d}(J-1) - F''_1(J) \\
 Q_{12}(J) = \nu_0 + F'_{1c}(J) - F''_2(J) & Q_{21}(J) = \nu_0 + F'_{2c}(J) - F''_1(J) \\
 R_{12}(J) = \nu_0 + F'_{1d}(J+1) - F''_2(J) & R_{21}(J) = \nu_0 + F'_{2d}(J+1) - F''_1(J)
 \end{array}$$

Des relations analogues peuvent être facilement déduites du diagramme des niveaux d'énergie pour les autres cas.

Les branches principales sont caractérisées par la relation $\Delta J = \Delta N$, les branches satellites par la relation $\Delta J \neq \Delta N$. Nous avons tracé le diagramme des niveaux d'énergie de rotation d'une transition entre un état $2\Sigma^*$ et un état $2\Pi(a)$ régulier ou inversé (fig: 13). Nous verrons que ces quatre cas peuvent se présenter dans le cadre de notre étude.

Les branches principales sont représentées en traits pleins, les branches satellites en pointillés. Comme le dédoublement γ de l'état $2\Sigma^*$ est faible, la raie principale et la raie satellite issues du niveau de même nombre quantique N sont confondues. Nous les avons représentées associées.

Le caractère régulier ou inversé de l'état 2Π ne peut être discerné d'après l'allure du spectre ; seule l'analyse rotationnelle et plus particulièrement le calcul du défaut de combinaison à l'aide de la relation (6) permet de le préciser.

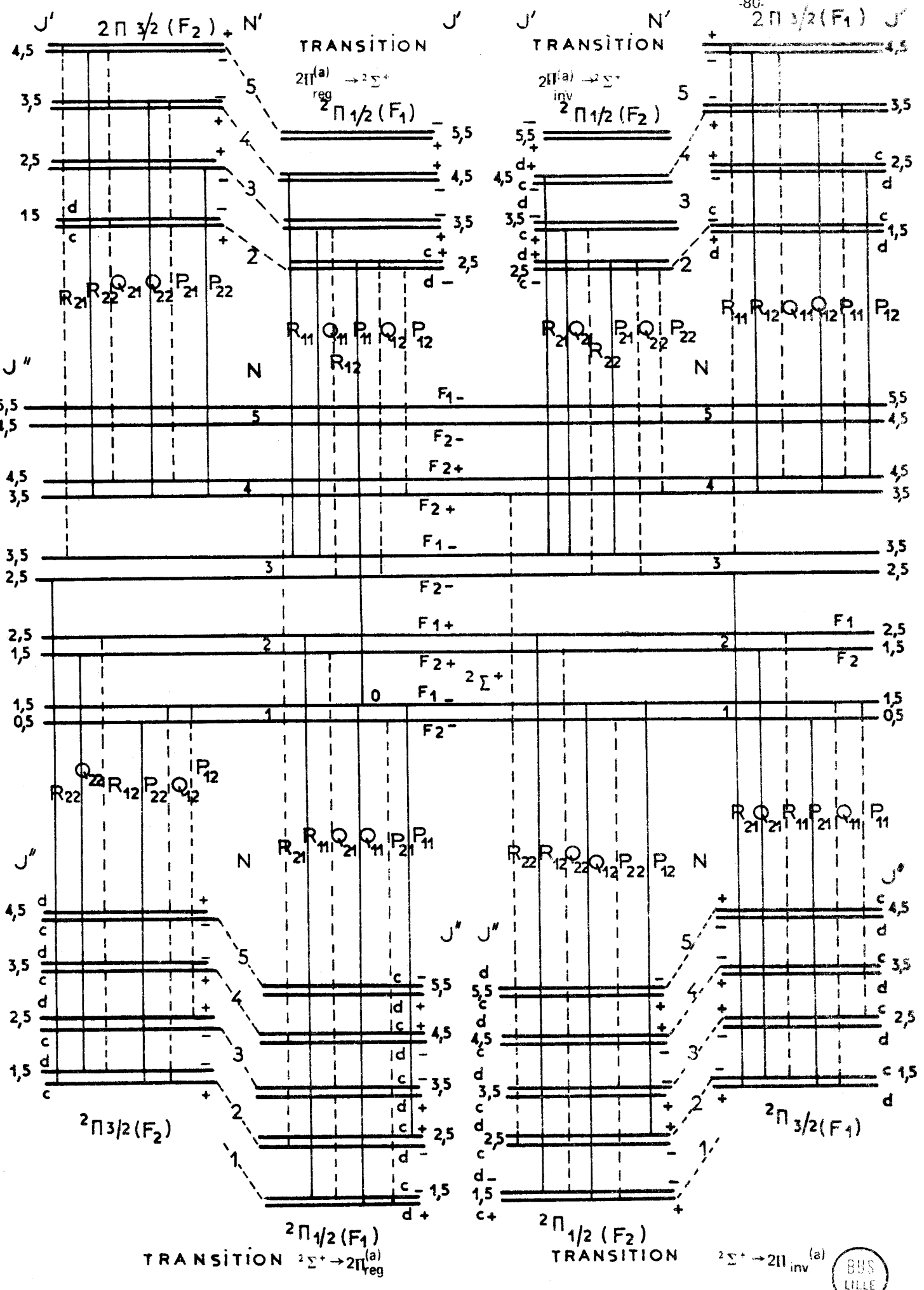


FIGURE 13

III - I - 4 - SYMÉTRIE D'UN ÉTAT $^2\Pi$

Quand un seul état Σ^* se trouve au voisinage de l'état Π , la symétrie de ce dernier dépend de celle de l'état Σ^* . Si l'état Σ^* est au-dessus de l'état Π , les séries $F_c(J)$ seront inférieures aux séries $F_d(J)$; inversement, si l'état Σ^* est inférieur à l'état Π , les niveaux $F_c(J)$ seront supérieurs aux niveaux $F_d(J)$.

En réalité, la symétrie d'un état Π est souvent très difficile à déterminer, par suite de la présence dans son voisinage de plusieurs états Σ de symétries différentes.

En fait, comme l'ont montré MULLIKEN et CHRISTY (4), dans le cas de pure pression, c'est l'état $^2\Sigma$ de configuration électronique la plus voisine qui conditionne la symétrie de l'état $^2\Pi$.

Afin de définir avec précision les niveaux F_c et F_d , nous adoptons la convention suivante :

- les niveaux ayant la parité $(-1)^N$ sont des niveaux c
- les niveaux ayant la parité $-(-1)^N$ sont des niveaux d.

CHAPITRE II -ETUDE DE LA TRANSITION $C^2\Pi_r \rightarrow X^2\Sigma^+$ III - 11 - 1 - RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

Ce système a été mis en évidence par COHEUR et ROSEN (5) par la méthode d'explosion de fils. Une première étude de cette transition a été réalisée par BECART (6). Elle a été reprise par GOODLETT et INNES (7,8) à l'aide d'une cathode creuse fonctionnant avec de l'hélium comme gaz porteur, sous une intensité de 2,25 A. Les enregistrements avaient été effectués sur un spectrographe BAUSH et LOMB de 1,5 mètres et un JARREL-ASH de 3,4 mètres, avec des résolutions estimées de l'ordre de 200.000

Le système $C^2\Pi_r \rightarrow X^2\Sigma^+$ s'étend de 3321 Å à 2877 Å environ. Il est dégradé vers le rouge. GOODLETT en a effectué une analyse vibrationnelle en partant de l'hypothèse que l'état inférieur était l'état fondamental de $A\lambda O$. Une analyse rotationnelle en a été déduite ; une valeur approchée de B'_0 a été donnée à partir de l'analyse de différentes branches.

Chaque bande du système se sépare en deux sous-bandes bien distinctes, l'une du côté des grandes longueurs d'ondes ayant une tête nette, l'autre sous-bande en ayant deux. Cette transition ne peut donc être qu'une transition $^2\Pi \rightarrow ^2\Sigma$

Un écart de 73 cm^{-1} entre les deux sous bandes donne une idée de la valeur du dédoublement de spin de cet état. Ceci permet de donner à Y une valeur de l'ordre de 120, le B_v de cet état : semblant relativement voisin de celui de l'état $X^2\Sigma^+(0,6384 \text{ cm}^{-1})$. Par suite, nous pouvons considérer que l'état supérieur est un état $^2\Pi$ dans un état proche du cas (a) de HUND, hypothèse que l'analyse rotationnelle nous permettra de préciser.

III - II - 2 - ENREGISTREMENT DU SPECTRE

La source utilisée a été la lampe à cathode creuse refroidie à l'azote liquide employée dans les conditions suivantes :

soit en régime d'impulsion $C = 5\mu F$ $I = 200 \text{ mA}$ $V = 1200 \text{ volts}$
 $p = 2,1 \text{ Torrs}$ $O^2 \text{ pur}$ $N = 25 \text{ Hz}$
 temps de pose 30'mn à 90'mn

soit en continu $I = 600 \text{ mA}$ $p = 0,5 \text{ Torr}$ $V = 400 \text{ volts}$
 temps de pose 10'mn

Le diamètre du trou cathodique : 4 mm.

Le spectrographe utilisé était le large QUARTZ HILGER: La dispersion inverse vers 3000 Å atteint 4,5 Å /mm. La précision sur les nombres d'ondes atteint dans ce cas 0,5 cm^{-1} .

Les spectres à haute résolution ont été réalisés dans le 3^o ordre du spectrographe à réseau de 4 mètres de distance focale: La dispersion inverse atteint 0,6 Å/mm avec une résolution effective de l'ordre de 300.000. Des poses de 1 à 10 heures ont été nécessaires.

Il a été possible, grâce au refroidissement très énergique de la lampe, d'éliminer toutes les impuretés gênantes, en particulier le spectre du radical OH qui se superposait à ce système et qui a particulièrement gêné et faussé le classement de GOODLETT.

Ce système comporte cinq séquences dont trois particulièrement nettes. Dans la région des 2850 Å, la séquence $\Delta V = 3$ de ce système présente une structure non définie ; il ne nous a pas été possible de l'analyser (planche 9).

La répartition d'intensité à l'intérieur de ce système paraît conforme au principe de FRANCK et CONDON.

III - II - 3 - ANALYSE VIBRATIONNELLE

Sur les spectres obtenus, il a été possible de mettre en évidence 61 têtes. Une petite partie d'entre elles avaient été déjà observées par F.P. COHEUR et ROSEN (5) ainsi que par GOODLETT. Cependant, nos mesures sont sans doute plus précises, car la position des têtes est beaucoup plus nette par suite de la basse température de rotation de la source: D'autre part, toutes les fois que cela a été possible, nous avons utilisé les mesures très précises obtenues à haute dispersion.

Des bandes très intenses à $3021,5\text{\AA}$ et $3112,3\text{\AA}$ permettent d'amorcer le classement. Elles constituent la preuve irréfutable que l'état fondamental $X^2\Sigma^+$ est bien l'état inférieur de la transition car leur séparation est exactement égale à l'écart entre les niveaux $v''=0$ et $v''=1$ de cet état. Ceci confirme l'analyse initiale proposée par COHEUR et ROSEN et que GOODLETT a ensuite reprise.

L'analyse de GOODLETT diffère ensuite totalement de celle que nous proposons comme le montre d'ailleurs le tableau 10. L'hypothèse de GOODLETT s'est appuyé sur l'existence d'une tête de bande nette et intense à 2964\AA , qu'il a attribué à la transition $v'=1 \rightarrow v''=0$; il en a ensuite déduit le tableau de Deslandres, en tenant compte des valeurs des $\Delta G''$ connues grâce à la transition $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$. En fait, il semble que cette tête de bande puisse être attribuée à la branche Q_1 très intense de la bande $2-1$. Cette hypothèse est appuyée sur les constatations suivantes :

- La répartition d'intensité à l'intérieur d'une bande d'une transition $2\Pi \rightarrow 2\Sigma$ représentée par les courbes 13 a et 13 b calculées à l'aide des formules de EARLS (9) montre que la branche Q_1 (ou Q_2 pour un état inversé) est la branche la plus intense. De plus, la tête Q_1 forme dans le cas qui nous intéresse, une tête nette car la raie nulle n'est pas au sommet de cette branche, et il se produit donc une accumulation de raies au voisinage de celle-ci.

- La séparation très nette des bandes de ce système en séquences bien séparées, à travers lesquelles nous observons une répartition continue d'intensité qui suit bien la loi de FRANCK et CONDON. Le tableau des intensités intégrées des bandes de la transition illustre bien ce fait (tableau 13c). La séquence $\Delta V = -1$ (planche 9) est particulièrement nette à cet égard.

TABLEAU 10

TRANSITION $C^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$

MESURES Ref (7)

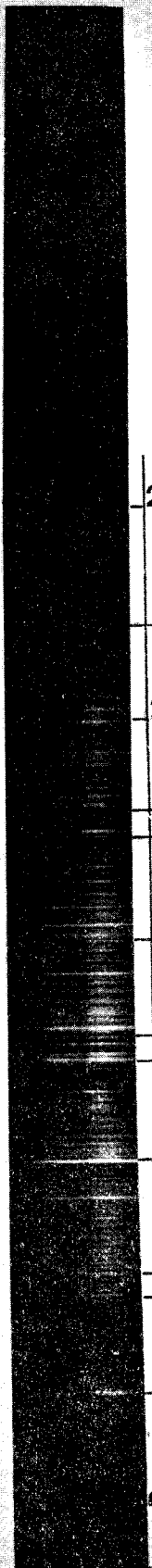
NOS MESURES

ν vide	$\nu'-\nu''$	BRANCHE	ν vide	$\nu'-\nu''$	BRANCHE
35 768	4 - 0	R2			
35 130	6 - 2	R2			
34 817	7 - 3	R2			
			34 767,0	2 - 0	R2
			34 709,8	2 - 0	R1
			34 687,3	2 - 0	Q1
			34 622,2	3 - 1	R2
34 580	5 - 2	Q1			
			34 560,4	3 - 1	R1
			34 551,6	3 - 1	Q1
34 503	5 - 2	R2			
34 486	2 - 0	Q1	34 484,6	4 - 2	R2
	8 - 4	R2			
34 409		R2	34 426,6	4 - 2	R1
			34 399,6	4 - 2	Q1
			34 346,2	5 - 3	R2
			34 282,2	5 - 3	R1
34 270	6 - 3	Q1			
			34 253,5	5 - 3	Q1
34 210	3 - 1	Q1			
34 200	6 - 3	R2			
34 131	3 - 1	R2			
34 175	9 - 5	R2			
33 953	7 - 4	Q1			
33 936	4 - 2	Q1	33 935,2	1 - 0	R2
33 881	7 - 4	R2	33 879,5	1 - 0	R1
			33 867,1	1 - 0	Q1
33 862	4 - 2	R2			
33 803	1 - 0	Q1	33 802,8	2 - 1	R2



ν vide	ν' - ν''	BRANCHE	ν vide	ν' - ν''	BRANCHE
			33 743,9	2-1	R1
33 727	1-0	R2	33 727,0	2-1	Q1
			33 673,7	3-2	R2
			33 617,7	3-2	R1
			33 597,6	3-2	Q1
33 583	8-5	R2			
33 570	5-3	R2			
			33 548,2	4-3	R2
33 531	2-1	Q1			
			33 493,9	4-3	Q1
33 446	2-1	R2			
			33 423,3	5-4	R2
33 362	9-6	Q1			
33 290	9-6	R2			
33 086	0-0	Q1	33 086,3	0-0	R2
33 040	7-5	Q1			
			33 032	0-0	R1
33 013	0-0	R2	33 013	0-0	Q1
32 970	7-5	R2	32 970,0	1-1	R2
32 925	4-3	R2			
			32 917,9	1-1	R1
			32 852,8	2-2	R2
			32 802,5	2-2	R1
			32 781,8	2-2	Q1
32 750	1-1	R2			
32 702	8-6	R2			
			32 127,1	0-1	R2
32 121	0-1	Q1			
			32 068,6	0-1	R1
32 048	0-1	R2	32 048,2	0-1	Q1
			32 020,3	1-2	R2
31 994	4-4	R2			
			31 967,5	1-2	R1
			31 946,9	1-2	Q1
			31 913,9	2-3	R2
			31 858,7	2-3	R1
			31 837,1	2-3	Q1
31 817	1-2	R2	31 814,5	3-4	R2
			31 754,9	3-4	R1
31 735	5-5	R2	31 732,8	3-4	Q1
			31 714,6	4-5	R2
			31 658,5	4-5	Q1
			31 620,0	5-6	R2
31 565	2-3	R2	31 563,6	5-6	R1
			31 540,9	5-6	Q1
			31 527,7	6-7	R2
31 457	6-6	R2			
31 098	0-2	R2			
31 084	4-5	R2	31 084,4	1-3	R2
			31 035,1	1-3	R1
			30 993,8	2-4	R2
			30 943,6	2-4	Q1
			30 916,2	3-5	R2
30 866	1-3	R2			
			30 855,8	3-5	R1
			30 822,4	3-5	Q1
30 827	5-6	R2	30 827,2	4-6	R2
			30 771,1	4-6	R1
			30 740,0	4-6	Q1
			30 740,0	5-7	R2
			30 689,2	5-7	R1
			30 661,6	5-7	R1
30 638	2-4	R2			
30 417	3-5	R2			





$\Delta V=1$

R_2
 R_1
 O_1

2945,9

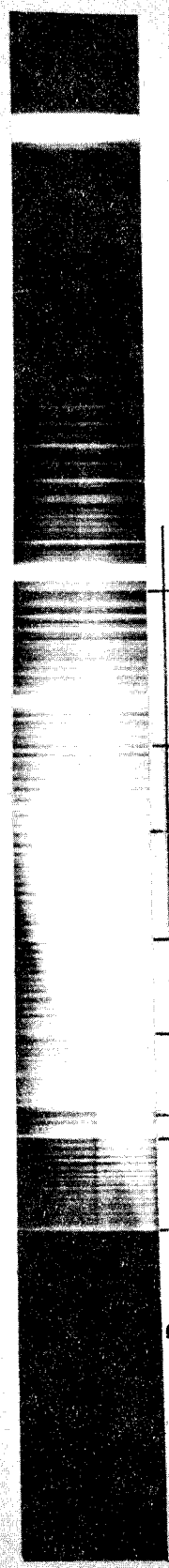
1-0

2957,5

2968,8

2979,9

2991,0



$\Delta V=0$

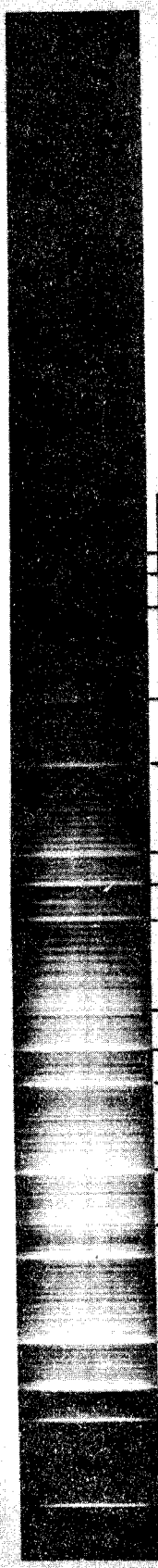
R_2
 R_1
 O_1

3021,5

0-0

3031,7

3043,0



$\Delta V=-1$

R_2
 R_1
 O_1

3112,3

0-1

3122,1

3132,5

3142,3

3152,2

3161,6

3170,9

Transition $C^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma$

Structure vibrationnelle

PLANCHE 9



$V' - V''$	0	1	2	3	4	5	6
0		0,038					
1	0,053	0,18	0,054				
2		0,054	0,021	0,047			
3			0,025		0,020		
4				0,017		0,010	
5				0,010			0,007

BUS
LILLE

INTENSITÉ INTEGRÉE DES BANDES DE LA TRANSITION $C^2\Pi_g \rightarrow X^2\Sigma^+$

TABLEAU 1-3 C

0	R ₂	33 086,3	965,2	32 121,1										
	R ₁	33 032,0	963,4	32 068,6										
	Q ₁	33 013,5	965,2	32 048,2										
ΔG'		848,9		848,9										
		847,5		849,3										
		853,6												
1	R ₂	33 935,2	965,2	32,970,0	949,7	32 020,3	935,9	31 084,4						
	R ₁	33 879,5	961,6	32 917,9	950,4	31 967,5	932,4	31 035,1						
	Q ₁	33 867,1				31 946,9								
ΔG'		831,8		832,8		832,5		829,5						
		830,3		826,1		835,1		823,6						
		820,2				834,9								
2	R ₂	34 767,0	964,2	33 802,8	950	32 852,8	938,9	31 913,9	920,1	30 993,8				
	R ₁	34 709,8	965,9	33 743,9	941,4	32 802,5	943,8	31 858,7	915,1	30 943,6				
	Q ₁	34 687,3	960,3	33 727,0	945,2	32 781,8	944,7	31 837,1						
ΔG'				819,4		820,9				820,7				
				816,5		815,2				811,3				
				824,6		815,8								
3	R ₂			34 622,2	948,5	33 673,7				31 814,5	898,3	30 916,2		
	R ₁			34 560,4	942,7	33 617,7				31 754,9	899,1	30 855,8		
	Q ₁			34 551,6	954	33 597,6				31 732,8	910,4	30 822,4		
ΔG'						810,9						798,4		
						808,9						802,7		
						802,0								
4	R ₂					34 484,6	936,4	33 548,2				31 714,6	887,4	30 827,2
	R ₁					34 426,6	932,7	33 493,9				31 658,5	887,4	30 771,1
	Q ₁					34 399,6								30 740,0
ΔG'														792,8
														792,5
														800,9
5	R ₂							34 346,2	922,9	33 423,3				31 620,0
	R ₁							34 282,2						31 563,6
	Q ₁							34 253,5						31 540,9
ΔG'														880
														874,4
														879,3
6	R ₂													30 740,0
	R ₁													30 689,2
	Q ₁													30 661,6
ΔG'														787,7
														31 527,7



en cm⁻¹ dans le vide

TABLEAU 11 - TRANSITION C²Π_r → X²Σ[±] Tableau de DESLANDRES

- Toutes les têtes observées ont pu être classées dans un tableau de Deslandres (tableau 11). Un calcul par moindres carrés pondérés a permis d'obtenir les constantes de vibration suivantes, en utilisant les têtes Q_1 .

État Inférieur :

$$\omega_e'' = 980,3 \text{ cm}^{-1} \quad \omega_e'' x_e'' = 7,27 \text{ cm}^{-1}$$

Nous voyons que se trouve très nettement confirmé le fait que l'état inférieur de cette transition est l'état $X^2\Sigma^+$. En effet, l'étude de la transition $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ nous avait donné

$$\omega_e'' = 979,79 \text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad \omega_e'' x_e'' = 7,19 \text{ cm}^{-1}$$

État Supérieur

$$\omega_e' = 856,5 \text{ cm}^{-1} \quad \omega_e' x_e' = 6,1 \text{ cm}^{-1}$$

$$T_e = 33111,4 \text{ cm}^{-1}$$

Ces valeurs diffèrent de celles calculées par J.K. Mc DONALD et K.K. INNES récemment à partir d'une étude nouvelle de ce système en utilisant les têtes $R_{Q_{21}}$. Il n'est cependant pas possible de préciser s'il existe des perturbations de vibration du niveau $v' = 0$ et $v' = 1$ comme l'indique INNES (10). Si ces perturbations existent elles doivent être plus faibles que celles annoncées.

III - 2 - 4 - ANALYSE ROTATIONNELLE

a) Généralités sur nos enregistrements

Ils ont été effectués sous une dispersion inverse des $0,69 \text{ \AA/mm}$;
 Nous avons repris l'analyse rotationnelle des bandes O—O, O—1, et 1—O dégradées vers le rouge. Bien que nous ayons utilisé la lampe à deux anodes dans les meilleures conditions de fonctionnement, la durée de pose a été de l'ordre de 1 heure pour la séquence principale et de 3 à 10 heures pour les séquences $\Delta V = -1$ et $\Delta V = +1$. L'élimination du spectre de OH a été très importante. Par suite de la basse température de source, nous ne pouvons cependant pas obtenir un ensemble de niveaux de rotation très étendu. En effet, le calcul des intensités des raies montre que nous ne pourrions observer les raies des branches les plus intenses que pour des valeurs de J comprises entre 5 et 40 environ. Au-delà, les films ne sont plus assez sensibles pour détecter les raies les plus faibles. Il en est de même des raies des branches satellites.

Ces analyses ayant été effectuées à partir d'une hypothèse de classement vibrationnel différente, ont donc conduit à des résultats nouveaux que nous allons exposer.

Pour les différentes bandes étudiées O—O, 1—O et O—1, les nombres d'onde en cm^{-1} des raies de rotation identifiées et classées en fonction de J sont regroupées dans les tableaux en annexe.

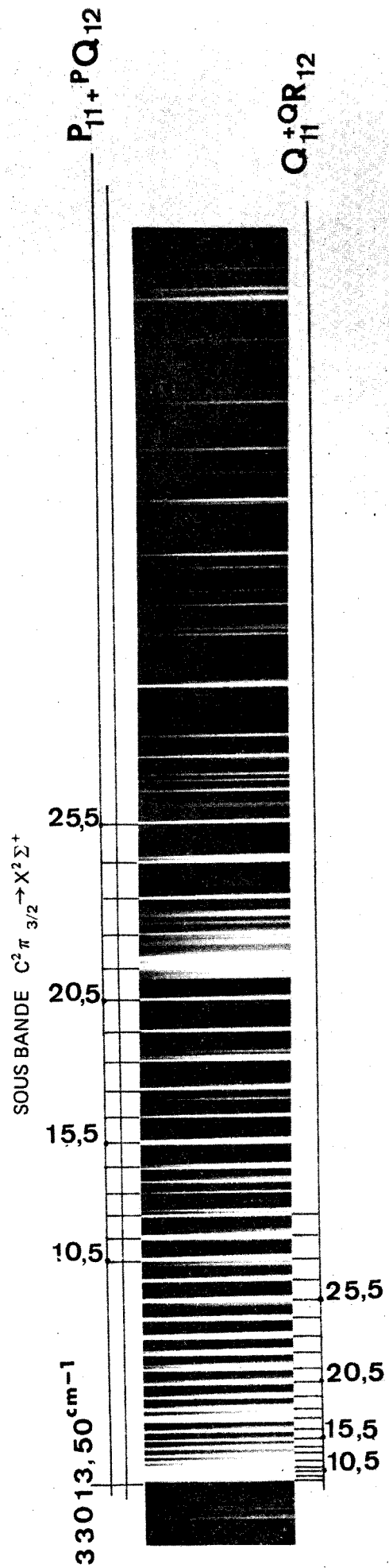
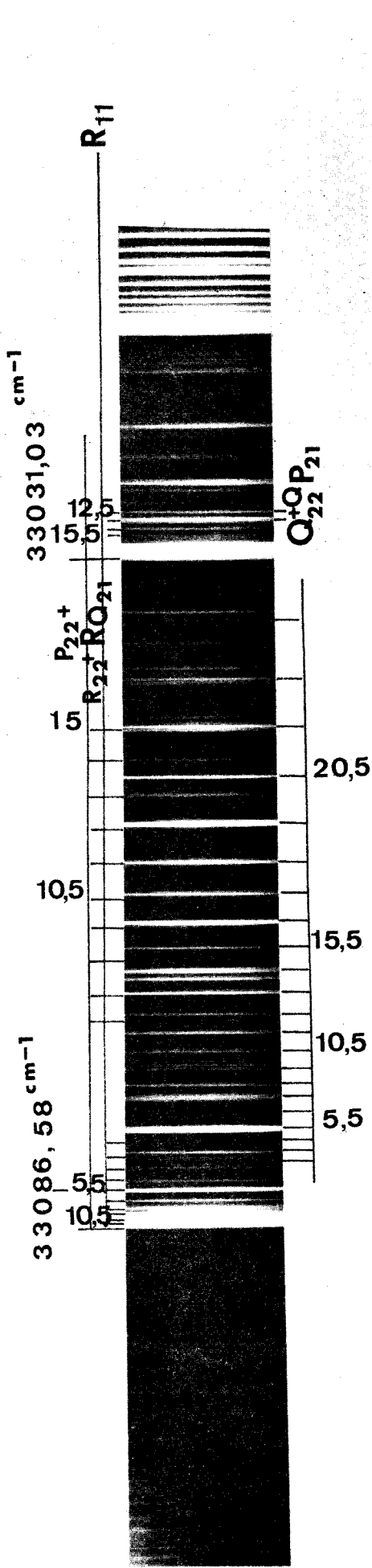
Pour la bande O—O, il a été possible d'analyser les deux sous-bandes de la transition.

b) Détermination des constantes rotationnelles

1) - Identification de l'état supérieure de la transition

L'état inférieur de la transition étant un état $^2\Sigma^+$, l'état supérieur ne peut être qu'un état Π ou un état Σ . Compte-tenu du fait que toutes les têtes observées pouvaient être classées dans un tableau de Deslandres à condition de considérer chaque bande comme étant composée de trois têtes, l'état supérieur ne peut être qu'un état Π . Ce qui confirme le caractère complexe de la structure rotationnelle.

Nous ne pouvons pas utiliser les courbes d'intensité théorique calculées à l'aide des formules de EARLS pour déterminer si l'état $^2\Pi$ est régulier ou inversé. En effet, les branches $Q_1 + QR_{12}$ et $Q_2 + QP_{21}$ sont les plus intenses. Viennent ensuite, les branches $R_2 + RQ_{21}$ et $P_1 + PQ_{12}$, quel que soit le caractère de l'état, en supposant le dédoublement Λ des deux états petits pour J faible.



SOUS BANDE C²π_{1/2} → X²Σ⁺

STRUCTURE DE ROTATION DE LA BANDE (0-0 DE LA TRANSITION C²π_r → X²Σ⁺



TRANSITION $-||\vec{P} \rightarrow -2$

$B = 0,5990 \text{ cm}^{-1}$
 $T^\circ = 500^\circ \text{ K}$
 $A = 77 \text{ cm}^{-1}$

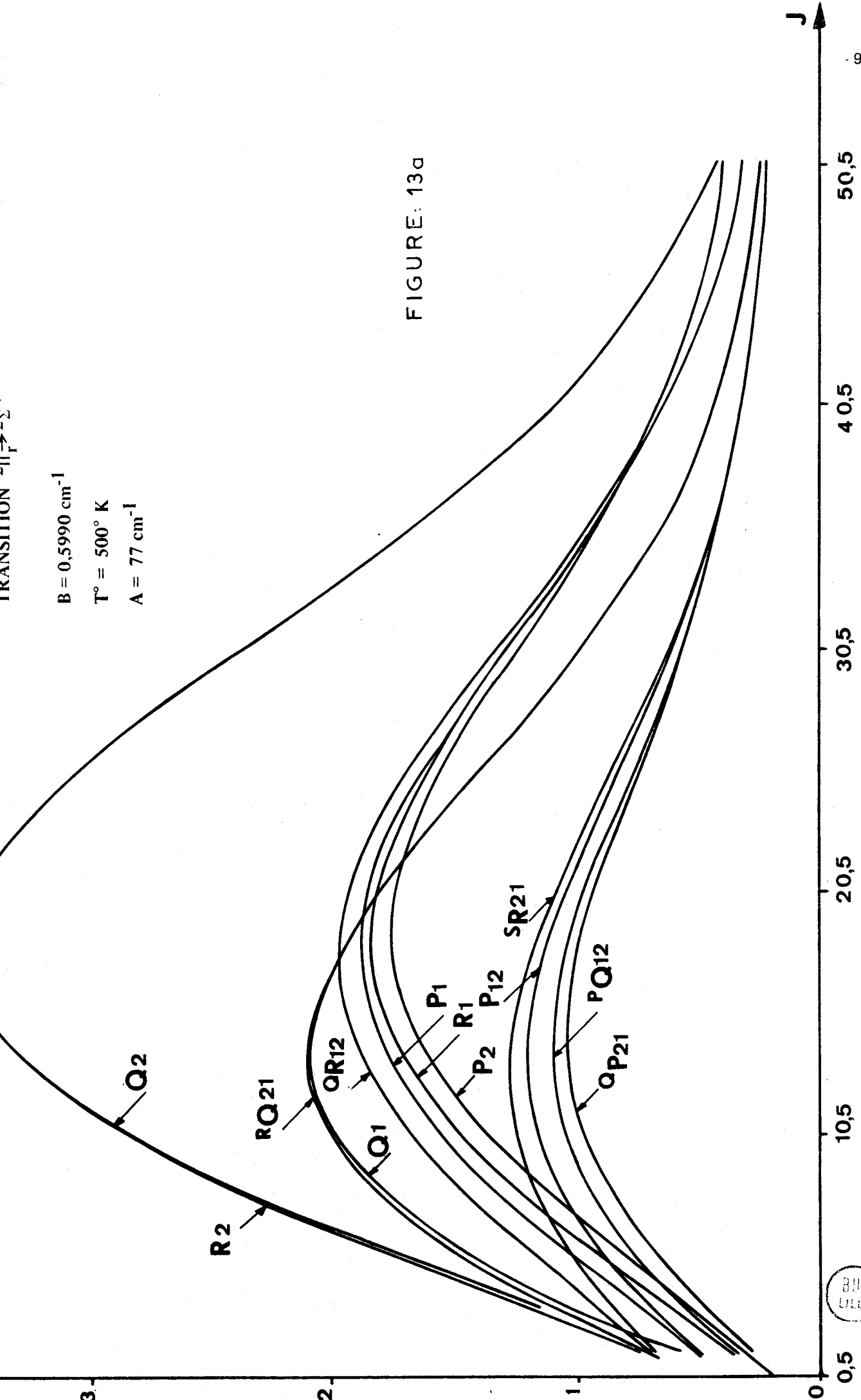


FIGURE: 13a

TRANSITION $2\Pi_f \rightarrow 4\Sigma^+$

$B = 0,5990 \text{ cm}^{-1}$

$T^\circ = 500^\circ \text{ K}$

$A = 77 \text{ cm}^{-1}$

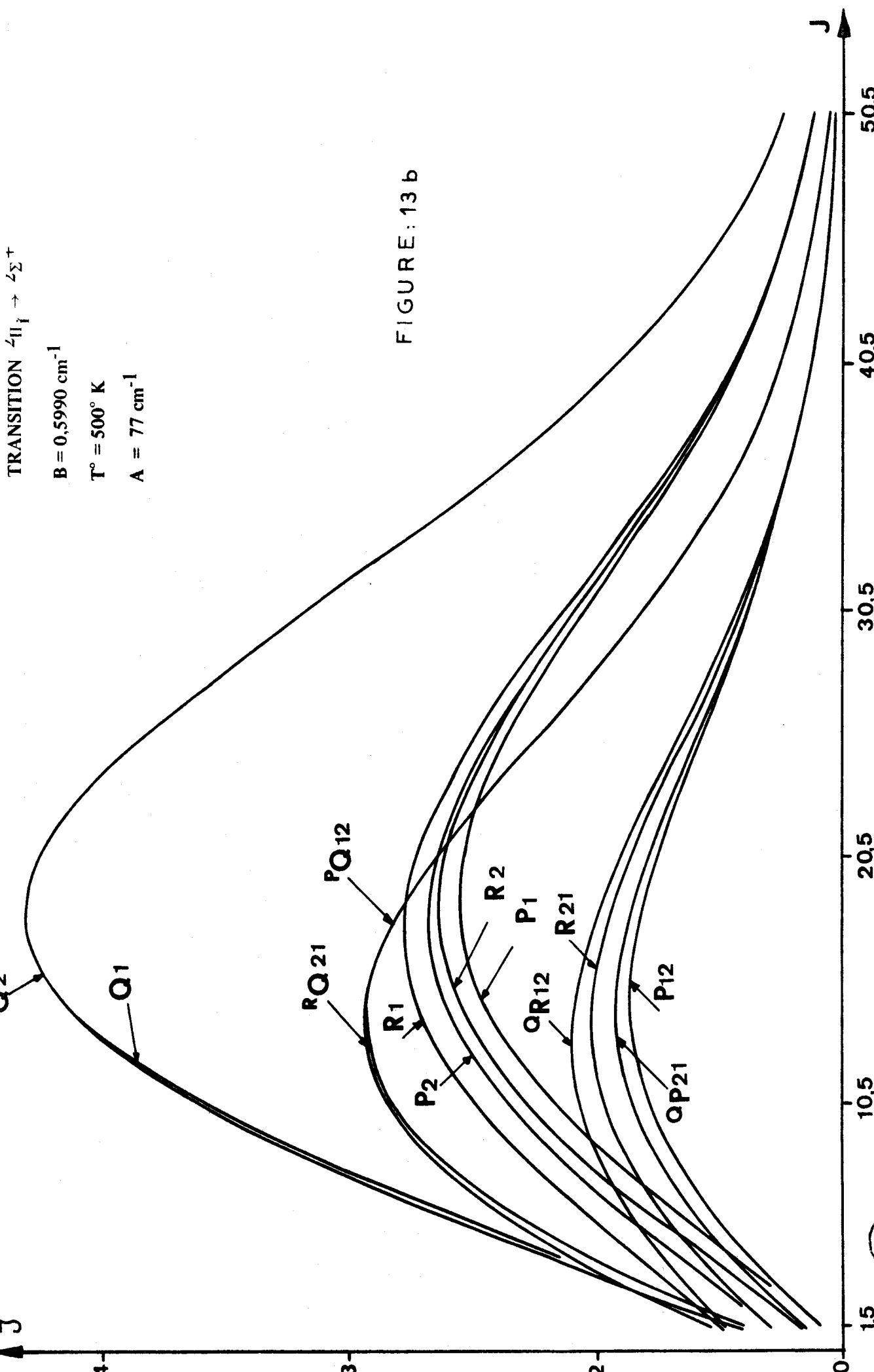


FIGURE: 13 b

INTENSITE THEORETIC DANS UNE TRANSITION $2\Pi_f \rightarrow 4\Sigma^+$ (Cf. EARLS)



2) - Analyse approchée de la bande O—O

Cette analyse a été rendue possible par l'existence d'une branche Q nette et intense. Nous avons pour cette étude utilisé la méthode de RUAMPS qui nous a donné une valeur approchée de B' de l'ordre de $0,5980 \text{ cm}^{-1}$. Le dédoublement Δ étant de l'ordre de 73 cm^{-1} .

$Y = \frac{A}{B_Y}$ a une valeur suffisante (120) pour que l'on puisse considérer que cet état est dans un cas (a) de HUND, tout au moins pour les niveaux de nombre quantique de rotation assez faible.

Nous faisons l'hypothèse qu'il s'agit d'un état $^2\Pi(a)$ régulier. En effet, seule une étude de la structure rotationnelle approfondie doit nous permettre de lever cette ambiguïté, compte-tenu de cette hypothèse, nous avons effectué une première étude de classement approchée, en utilisant les relations de combinaison

$$\Delta_1 F''(J) = R(J) - Q(J+1)$$

$$\Delta_1 F''(J) = Q(J) - P(J+1)$$

Ces valeurs de $\Delta_1 F''(J)$ sont connues avec précision. Compte-tenu par ailleurs, que la sous-bande $^2\Pi_{1/2} \rightarrow ^2\Sigma^+$ est située du côté des grandes longueurs d'onde, nous en avons déduit que la tête à $33013,5 \text{ cm}^{-1}$ était formée par la branche Q_{11} . L'utilisation des relations de combinaison précédentes a permis d'en déduire les raies $P(J)$ correspondantes, puis les raies R . Ce classement nous a ensuite permis de déterminer B_a , en supposant que les termes spectraux peuvent être écrits sous la forme des relations (8), et en utilisant les relations de combinaisons suivantes, que l'on peut aisément déduire des diagrammes des niveaux d'énergie :

$$\begin{aligned} \Delta_1 F'(J) &= R(J) - Q(J) = F'_v(J+1) - F'_v(J) \\ &= Q(J+1) - P(J+1) \end{aligned}$$

Si on néglige les termes D_v et p qui sont petits, on a en première approximation

$$\Delta_1 F'(J) = 2B_v(J+1)$$

Ceci permet de calculer une valeur approchée de B_a . Pour la sous-bande $^2\Pi_{1/2} \rightarrow ^2\Sigma^+$ nous avons obtenus

$$B_a \simeq 0,5930 \text{ cm}^{-1}$$

Ayant déterminé un premier classement provisoire, pour l'état $^2\Pi_{1/2}$ nous avons utilisé la même méthode pour effectuer un premier classement de la sous-bande $^2\Pi_{3/2} \rightarrow ^2\Sigma^+$. Nous avons alors utilisé l'ensemble de ces données pour effectuer un calcul approché des constantes de rotation à l'aide du programme de calcul (annexe 2). Ce calcul nous a donné,

$$\nu_0 = 33048,1 \text{ cm}^{-1} \quad A \approx 73,1 \text{ cm}^{-1}$$

Nous avons, à partir de ces données, calculé un spectre théorique qui nous a permis de continuer le classement commencé.

Le calcul du spectre théorique utilise les relations (7) pour les termes spectraux de l'état $^2\Pi$, relations valables quelque soit le cas de couplage, et les formules des termes spectraux d'un état $^2\Sigma$ rappelées Partie II chapitre 1. Les constantes de l'état inférieur sont connues avec précision.

Ce calcul nous a permis d'obtenir les résultats suivants:

– Il nous a d'abord permis de contrôler les hypothèses de départ.

En effet, nous avons pu constater que la sous-bande $^2\Pi_{1/2} \rightarrow X^2\Sigma^+$ devait comporter effectivement deux têtes, une tête Q_1 à $33013,61\text{cm}^{-1}$ pour $J = 6,5$ et une tête R_1 à $33029,90\text{cm}^{-1}$ pour $J = 20,5$, l'écart s'expliquant ici facilement, car on n'a pas tenu compte dans ce calcul des termes D'_v et p .

La sous-bande $^2\Pi_{3/2} \rightarrow X^2\Sigma^+$ doit comporter d'après ce calcul une tête R_2 à $33086,13\text{cm}^{-1}$ pour $J = 7,5$ et une tête satellite faible vers $33107,09\text{cm}^{-1}$ pour $J = 24,5$. Or, nous observons une branche satellite à $33103,5\text{cm}^{-1}$. Donc notre spectre est bien expliqué par le spectre théorique.

Donc, pour une sous-bande $^2\Pi_{1/2} \rightarrow ^2\Sigma^+$, nous avons deux têtes R_1 et Q_1 , la tête Q étant très intense et des branches satellites faibles. La branche P_1 assez intense se superpose à la branche Q_1 .

Pour une sous-bande $^2\Pi_{3/2} \rightarrow ^2\Sigma^+$ nous avons une tête R_2 d'intensité moyenne, la branche Q_2 intense ne forme pas de tête. Par contre, une branche satellite peut être observée comme c'est le cas ici.

Une comparaison entre les valeurs des constantes déterminées par le calcul et celles obtenues à l'aide des relations de combinaison est nécessaire. Parmi celles-ci:

Pour l'état $^2\Pi_{3/2}$ nous aurons:

$$\begin{aligned} \Delta_1 F'_2(J) &= R(J) - Q(J) = Q(J+1) - P(J+1) = F'_2(J+1) - F'_2(J) \\ &= 2 B_b (J+1) - 4 D_v (J+1)^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_2 F'_2(J) &= R(J) - P(J) = F'_2(J+1) - F'_2(J-1) \\ &= (4 B_b - 6 D_b) \left(J + \frac{1}{2} \right) - 8 D_b \left(J + \frac{1}{2} \right)^3 \end{aligned}$$

Pour l'état $^2\Pi_{1/2}$

$$\begin{aligned} \Delta_1 F_{1c} F_{1d}(J) &= R_1(J) - Q_1(J) = F'_{1c}(J+1) - F'_{1d}(J) \\ &= 2 B_a (J+1) - 4 D_a (J+1)^3 + p (J+1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_1 F_{1d} - F_{1c}(J) &= Q_1(J+1) - P_1(J+1) = F'_{1d}(J+1) - F'_{1c}(J) \\ &= 2B_a(J+1) - 4D_a(J+1)^3 - p(J+1)\end{aligned}$$

$$\Delta_2 F_{1c}(J) + \Delta_2 F_{1d}(J) = (8B_a - 12D_a)(J + \frac{1}{2}) - 16D_a(J + \frac{1}{2})^3$$

Ayant déterminé les constantes effectives, on en déduit, les valeurs des constantes réelles.

Compte-tenu du fait que l'état ${}^2\Pi$ est dans un cas évoluant vers le cas (b), nous pouvons calculer les constantes vraies en utilisant le programme de calcul par moindres carrés.

L'ensemble des résultats de l'analyse rotationnelle pour les bandes analysées sont donnés ci-dessous:

$$B'_0(0-0) = 0,5991 \text{ cm}^{-1} \quad D'_0 = 2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \quad A = 73,7 \text{ cm}^{-1}$$

$$B'_0(0-1) = 0,5994 \text{ cm}^{-1} \quad D'_1 = 2 \cdot 210^{-6} \text{ cm}^{-1} \quad A = 74, \text{ cm}^{-1}$$

$$B'_{1b}(1-0) = 0,6003 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Nous en déduisons : } B'_e = 0,6011 \text{ cm}^{-1} \quad \alpha'_e = 0,0038 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_0(0-0) = 33048,04 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_0(0-1) = 32082,8 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_0(1-0) = 33935,1 \text{ cm}^{-1}$$

4) Détermination de p

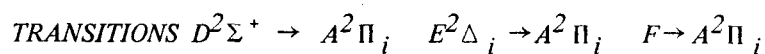
Cette constante a pu être déterminée à partir de la relation de combinaison suivante :

$$Q(J) - P(J+1) + Q(J+1) - R(J) = -2p(J+1)$$

La valeur de p a été calculée à partir de la sous-bande O-O (${}^2\Pi_{1/2}$) car c'est la bande la plus intense et la mieux résolue. Nous avons obtenu par représentation graphique

$$p = -0,0027 \text{ cm}^{-1}$$

Ce résultat permet de confirmer notre hypothèse de départ, à savoir que l'état $C^2\Pi$ est un état régulier. Il n'y a en effet dans notre cas, que le défaut de combinaison qui puisse nous permettre de résoudre ce problème.

CHAPITRE III -

L'étude de la région 2650 Å- 2800 Å montre une structure complexe se développant sur trois séquences assez nettement séparées. Entre les transitions $C^2\Pi_r(a) \rightarrow X^2\Sigma^+$ et $D^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi_i$ se situe une zone intermédiaire sans sens de dégradé bien défini, ni tête marquée ; elle semble constituée par une accumulation de raies de rotation. Il n'a pas été possible d'observer de tête dans cette région

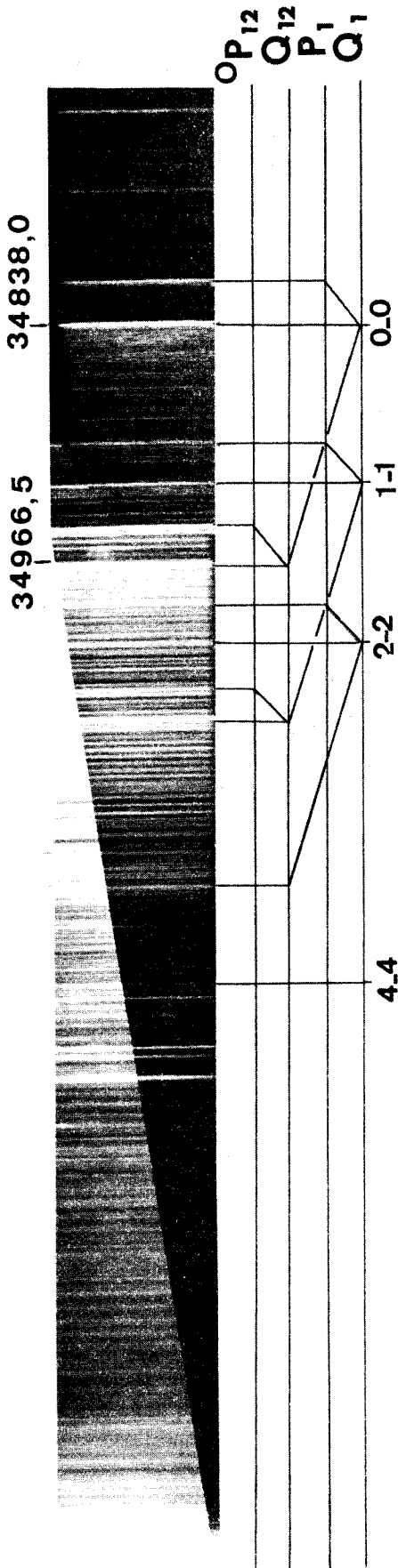
III-III-1- TRANSITION $D^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi_i$

Cette transition fut d'abord observée par COHEUR et ROSEN (5). Son étude a été reprise récemment à moyenne dispersion (1 et 0,7 Å/mm) par J.M. Mc DONALD et K.K. INNES (11) à l'aide d'une décharge H.F. excitant un mélange $AlCl_3 + O_2$. Cette technique permet d'obtenir le spectre de la molécule AlO auquel se superpose ceux d'autres composés. TYTE avait également observé cette transition, mais l'avait attribuée à un continuum de dissociation.

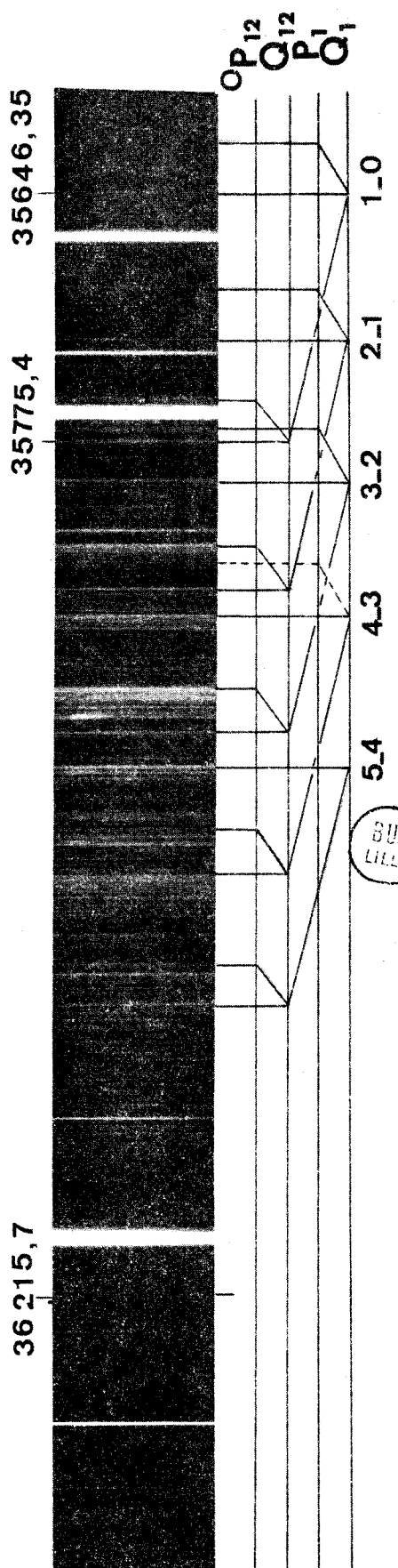
Cette transition a été observée au laboratoire à l'aide d'une lampe à une anode, la cathode creuse étant refroidie à l'azote liquide: Le spectrographe utilisé était le large QUARTZ HILGER. La dispersion inverse est de 3,5 Å/mm. La précision des pointés est de l'ordre de 0,05 Å ($\Delta\nu = 0,7 \text{ cm}^{-1}$).

III-III-2- ANALYSE VIBRATIONNELLE

Nous avons observé trois séquences, dont deux caractéristiques, la troisième étant beaucoup plus faible. Chaque bande se compose de quatre têtes, deux intenses accompagnées chacune d'une tête plus faible. Les deux sous bandes sont espacées d'environ 128 cm^{-1} .



Séquence $\Delta V = 0$



Séquence $\Delta V = 1$

TABLEAU 12

Tableau de DESLANDRES TRANSITION $D^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi_1$

v''	0	$\Delta G''$	1	$\Delta G''$	2	$\Delta G''$	3	$\Delta G''$	4
0	34815,46 34838,03- 34948,13 34966,52-								
$\Delta G'$	803/808,3/8053/8089								
1	35618,45 35646,35 35753,40 35775,42	715,0 720,3 718,0 724,2	34903,51 34925,92 35035,46 35051,25						
			790,4/796,2/7939/8002						
2			35694,99 35722,13 35829,37 35852,02	704,5 714,2 707,6 713,6	34990,52 35007,92 35121,74 35139,67				
					7804/7899/7812/7859				
3			36609,5		35770,16 35796,05 35902,94 35925,53				
					7786/768/7737				
4					36574,65 36671,07 36699,15	709,2 696 700,7	35843,06 35865,47 35975,0 35998,79	674	35191,47
$\Delta G'$							760,2/750/		752,5
5							36625,27 36725,01	682,2	35943,08 36044,28 36064,74
$\Delta G'$									36671,07 36732,90



La bande la plus intense attribuée à la transition $v'=0 \quad v''=0$ a deux têtes intenses l'une à 34838 cm^{-1} , l'autre à 34966 cm^{-1} . Il leur correspond dans l'autre séquence deux têtes, l'une à 35646 cm^{-1} , l'autre à 35775 cm^{-1} . L'intervalle entre ces bandes est donc de 803 cm^{-1} environ. Or, ceci correspond au $\Delta G'(0)$ de la transition $D^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ analysée précédemment.

Partant de l'hypothèse que l'état supérieur de la transition est l'état $D^2\Sigma^+$, il est possible de classer toutes les têtes dans un tableau de Deslandres.

Notre classement concorde avec celui de INNES. La séquence $\Delta V = -1$ n'a pas été observé car elle est recouverte par la séquence sans structure rotationnelle bien définie due à la transition $C^2\Pi_r \rightarrow X^2\Sigma^+$.

Pour toutes les bandes intenses, nous avons observé pour chaque transition $v'-v''$ les quatre têtes correspondantes. De plus, il a été possible de compléter la séquence $\Delta V = 2$ qui n'avait pas été observé par INNES.

L'état supérieur de la transition étant un état $^2\Sigma^+$, et puisque $\Delta \Lambda = 0 \pm 1$, l'état inférieur ne peut être qu'un état $^2\Pi$ ou $^2\Sigma$. Les bandes ayant une structure complexe à quatre têtes groupées en deux sous-bandes, il ne peut s'agir que d'un état $^2\Pi$.

Les constantes vibrationnelles de cet état, déterminée à partir des têtes Q_{11} et PQ_{12} sont :

$$\omega_e = 729,08 \text{ cm}^{-1} \pm 0,2 \text{ cm}^{-1} \quad \omega_e x_e = 3,72 \text{ cm}^{-1} \pm 0,1$$

Ces valeurs sont en bon accord avec celles définies par INNES.

III - III-3 ANALYSE ROTATIONNELLE

Cette analyse rotationnelle n'a pas été menée au laboratoire, par suite de l'intensité très faible de cette transition. D'autres méthodes d'excitation seront sans doute nécessaires pour en entreprendre une étude à haute résolution.

Nous admettons donc les résultats expérimentaux de INNES. Ce dernier a montré que la sous-bande située du côté des courtes longueurs d'onde à 34966 cm^{-1} ne présentait aucun dédoublement Λ . Par suite, il s'agit de la sous-bande $2\Sigma^+ \rightarrow 2\Pi_{3/2}$. Donc l'état 2Π serait un état inversé.

Les constantes rotationnelles de cet état, obtenues par un calcul par moindre carré ont pour valeur :

$$\begin{aligned} B'_0 \text{ (1)} &= 0,5332 \pm 0,0003 \text{ cm}^{-1} & A &= -128,86 \pm 0,02 \text{ cm}^{-1} \\ B'_0 \text{ (2)} &= 0,5374 \pm 0,0003 \text{ cm}^{-1} & p &= -0,0128 \pm 0,004 \text{ cm}^{-1} \\ D'' &= 1,1 \cdot 10^{-6} \pm 0,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \\ r_0 &= 1,771 \text{ \AA} \pm 0,001 \\ \nu_0 &= 34905,66 \text{ \AA} \pm 0,01 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

L'état $2\Sigma^+$ se situant à $40187,2 \text{ cm}^{-1}$, l'état $A^2\Pi_i$ se situerait donc à $40187,2 \text{ cm}^{-1} - 34905,66 \text{ cm}^{-1} = 5281,4 \text{ cm}^{-1}$.

III - III - 4 - TRANSITION $E^2\Delta_i \rightarrow A^2\Pi_i$

L'analyse rotationnelle de la transition $D^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi_i$ a permis à INNES de reprendre l'étude du système de bandes situées à 2500 \AA comportant trois bandes. Ce système signalé par COHEUR et ROSEN, avait été étudié par GOODLETT et INNES (8) qui en avaient fourni une analyse rotationnelle en faisant l'hypothèse d'une transition $2\Pi \rightarrow 2\Pi$.

J.C. Mc DONALD et K.K. INNES ont repris cette étude à partir d'une autre hypothèse, et ont donné de nouvelles valeurs pour les constantes rotationnelles correspondantes.

Ce système de bandes comprend trois bandes à $39986,8 \text{ cm}^{-1}$, $39265,8 \text{ cm}^{-1}$ et $38554,13 \text{ cm}^{-1}$. Ces bandes sont dégradées vers le rouge comme le montre le spectre (planches 6 et 7). Elles comportent deux têtes très proches l'une de l'autre : leur séparation est de 2 cm^{-1} environ.

Une analyse isotopique effectuée par SINGH (14) a montré que la bande 0-0 était située à $39986,8 \text{ cm}^{-1}$. Un intervalle de 721 cm^{-1} entre la bande 0-0 et 0-1 et de $711,7 \text{ cm}^{-1}$ entre la bande 0-1 et 0-2 permet d'affirmer que l'état fondamental de la transition est l'état $A^2 \Pi_i$.

Une étude rotationnelle a pu être menée sur la bande 0-0. Elle montre que cette bande comporte deux raies Q intenses.

En conséquence, il s'agirait d'une transition $2\Delta_i \rightarrow A^2\Pi_i$

Les constantes rotationnelles de cet état $2\Delta_i$ sont (ref¹¹).

$$\begin{aligned} B'_0(1) &= 0,4919 \text{ cm}^{-1} \pm 0,0006 \text{ cm}^{-1} \\ B'_0(2) &= 0,4951 \text{ cm}^{-1} \pm 0,0004 \text{ cm}^{-1} \\ D' &= 1,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \pm 0,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \\ A'_{\text{eff}}^a &= -65,75 \text{ cm}^{-1} \pm 0,03 \text{ cm}^{-1} \\ r_0 &= 1,844 \text{ \AA} \pm 0,001 \text{ \AA} \\ \nu_0 &= 39978,49 \text{ cm}^{-1} \pm 0,02 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

$$T_{00} = 45260 \text{ cm}^{-1}$$

III-III-5 - AUTRES TRANSITIONS

D'autres transitions ont été signalées par différents auteurs. Signalons d'abord une transition observée dans la région $6925 \text{ \AA} - 10500 \text{ \AA}$ par TYTE (12), avec une dispersion de 30 \AA/mm . L'apparence du système ne permet pas de caractériser la structure vibrationnelle. Elle permet seulement de distinguer diverses séquences. TYTE attribue ce spectre à la transition $C^2 \Pi_i \rightarrow B^2 \Sigma^+$. Nous en discuterons la possibilité lors de l'étude théorique des niveaux électroniques de ce radical.

Nous avons signalé l'article de PRASAD (13) relatif à la transition $B^2 \Sigma^+ \rightarrow X^2 \Sigma^+$. PRASAD a fourni une analyse vibrationnelle de la transition $D^2 \Sigma^+ \rightarrow B^2 \Sigma^+$, transition dont nous n'avons jamais observé l'existence. Cette transition d'intercombinaison, si elle existait, serait cachée par le système fondamental. Nous pensons que les têtes observées sont en réalité des surintensités dues à des superpositions de raies de rotations de différentes bandes.

Signalons enfin la présence de quatre têtes de bandes très faibles (planche 6) dans la région des 2380 Å. Ces bandes se situent à $41997,13 \text{ cm}^{-1}$, $41976,27 \text{ cm}^{-1}$, $41865,73 \text{ cm}^{-1}$ et $41846,92 \text{ cm}^{-1}$. Elles sont dégradées vers le rouge. La structure de ces quatre têtes rappelle celle d'une transition ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$ ou ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$ avec deux branches assez intenses et deux branches plus faibles. La constante de dédoublement vaudrait $A \approx 129 \text{ cm}^{-1}$.

Cette valeur laisse supposer que l'état fondamental de la transition est l'état $A^2\Pi_1$. L'état supérieur serait un état ${}^2\Sigma$, situé à 47190 cm^{-1} . Seule une étude rotationnelle devrait permettre de déterminer ce niveau F avec précision.

L'ensemble des résultats concernant le radical $\text{A}\dot{\text{O}}$ a été rassemblé dans le tableau suivant. (tableau 13)

Etat	T_e cm^{-1}	ω_e cm^{-1}	ω_e^x cm^{-1}	B_e cm^{-1}	α_e cm^{-1}	$\gamma \times 10^3$ cm^{-1}	A cm^{-1}	p cm^{-1}	r_e Å	$D_e \times 10^6$ cm^{-1}
$X^2\Sigma^+$	0	979,79	7,19	0,6412 ₅	0,0056 ₆	4,97	—	—	1,617	1,112
$A^2\Pi_i$	5281,4	729,1	3,72	0,5353			-128,86	-0,0128	1,771	
$B^2\Sigma^+$	20689,32	869,84	3,41 ₈	0,6040 ₃	0,0044 ₆	-7,53 ₈	—	—	1,667	1,17
$C^2\Pi_r$	33111 ₄	856,5	6,1	0,6011	0,0038		73,7	-0,0027	1,685	2
$D^2\Sigma^+$	40269,9	820,7	6,07	0,5654 ₇	0,0048 ₅	5,99 ₃	—	—	1,8416	1,07
$E^2\Delta_i$	45260			0,4935			-65,75	—	1,844	
$F^2\Sigma^-$	~47190									

Tableau récapitulatif des constantes moléculaires des états électroniques du radical AlO

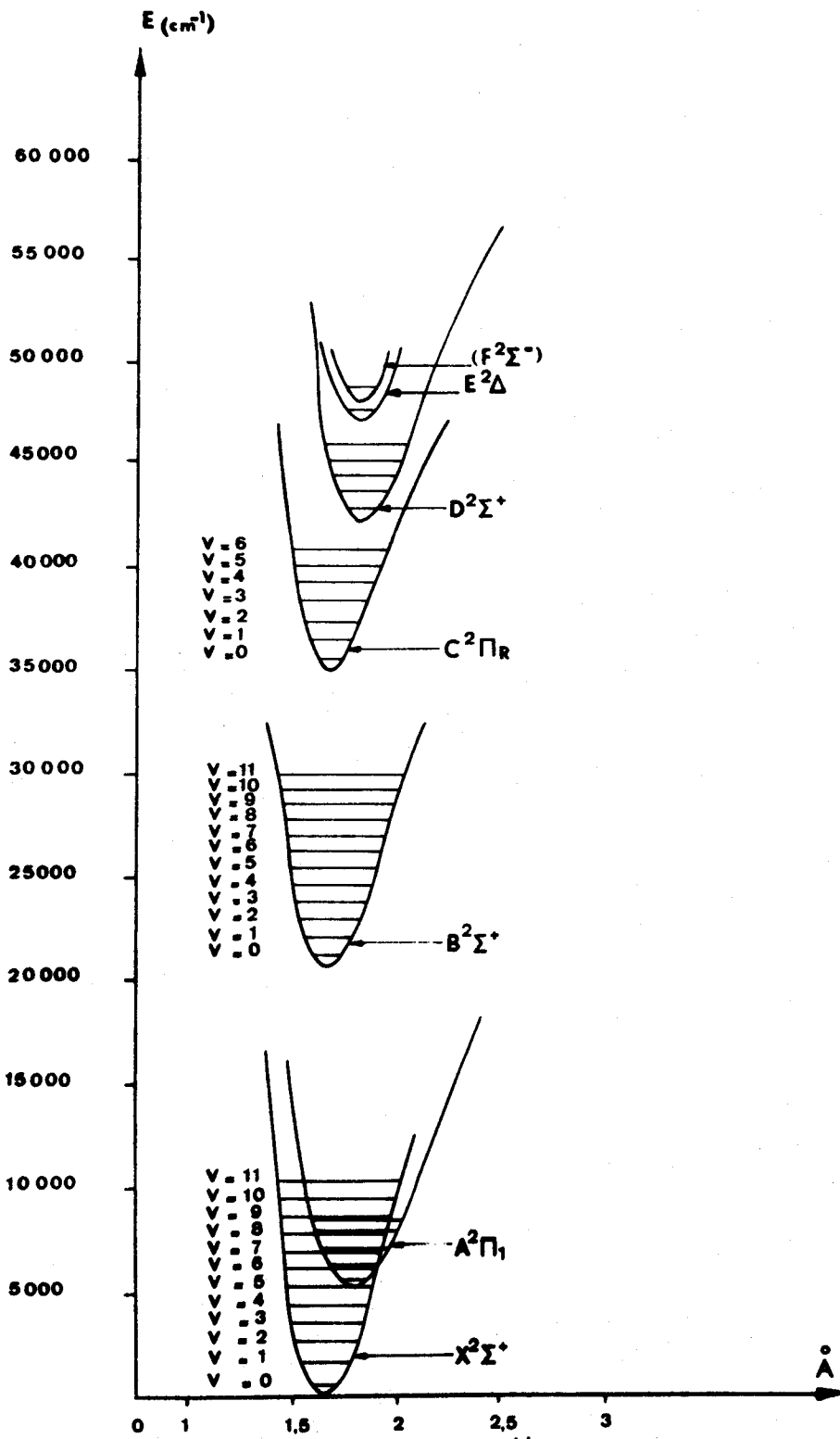


FIGURE:14

DIAGRAMME DES NIVEAUX D'ENERGIE ELECTRONIQUES OBSERVÉS DU RADICAL AL O



- CONCLUSION -

Cette étude expérimentale du radical $\text{A}\dot{\text{O}}$ a été menée à l'aide d'une source particulièrement adaptée à cette recherche. Cette source a permis une étude très précise du système fondamental de $\text{A}\dot{\text{O}}$; elle a surtout permis de calculer le dédoublement de spin des états $^2\Sigma^+$ qui y interviennent et d'en donner une valeur numérique précise. Cette source nous a permis d'analyser de façon correcte, en ce qui concerne la vibration et la rotation, la transition $\text{C}^2\Pi_g$ et d'en déterminer les différentes constantes.

L'étude vibrationnelle des transitions supérieures a été également possible, mais avec une intensité beaucoup plus faible, qui nous a obligé à utiliser l'arc pour l'étude de la structure rotationnelle ; néanmoins le classement vibrationnel de la transition $\text{D}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{A}^2\Pi$ a pu être réalisé de manière très complète.

Enfin un nouvel état F a été signalé dont l'attribution semble encore incertaine.

Une étude théorique de la structure électronique du radical $\text{A}\dot{\text{O}}$ doit nous permettre de définir quelles sont les configurations auxquelles appartiennent ces différents états mis en évidence expérimentalement et de confirmer leur attribution. Cette étude devrait nous permettre de préciser les produits de dissociation et enfin de déterminer les futures orientations de recherche.

– BIBLIOGRAPHIE –

- (1) E.L. HILL et J.M. VAN VLECK – Physic Rev. 32 250 (1923)
- (2) R.S. MULLIKEN et A. CHRISTY – Physic Rev. 44 720 (1933)
- (3) R.S. MULLIKEN – Rev. Mod. Phys. 3 89 (1931)
- (4) R.S. MULLIKEN et A. CHRISTY – Phys. Rev. 38 87 (1931)
- (5) F.P. COHEUR et B. ROSEN Bull. Soc. Roy. Sc. de Liège 10 405 (1941)
- (6) M. BECART – Thèse de Doctorat d'Etat – Lille (1960)
- (7) V.W. GOODLETT – Ph. D. Thesis VANDERBILT University (1959)
- (8) V.W. GOODLETT et K.K. INNES. 183 243 (1959)
- (9) L.T. EARLS Phys. Rev. 48 423 (1935)
- (10) J.K. Mc DONALD, K.K. INNES, V.W. GOODLETT J. of Mol Spectrosc. 32 511 (1969)
- (11) J.K. Mc DONALD, K.K. INNES – J. of Mol. Spectrosc. 32 501 (1969)
- (12) D.C. TYTE. Nature Lond. 202 383-4 (1964)
- (13) S.C. PRASAD et M.K. NARAYAN – Indian J. Pure. Appl. Phys. 7 413 (1969)
- (14) M. SINGH et N.A. NARASIMHAM – J. Phys. B. (Prosc. Phys. Soc) 2 119 (1969)

★ ★
★

- PARTIE IV -

- DETERMINATION DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DU RADICAL AlO PAR
LA METHODE DES ORBITALES VIRTUELLES -

Dans ce chapitre, nous essayerons d'interpréter la nature des niveaux observés, en leur associant une configuration électronique déterminée.

Nous débuterons par une étude qualitative qui nous permettra de déterminer quels peuvent être les états spectroscopiquement observables de AlO .

A partir du calcul de l'énergie S.C.F. d'un état $2\Sigma^+$ de AlO dont nous préciserons la nature, nous appliquerons la méthode des orbitales virtuelles. Ceci suppose que l'approximation à une seule configuration est valable, du moins au voisinage des distances d'équilibre. Nous en déduirons l'énergie des autres états, en faisant l'hypothèse que les orbitales ne changent pas notablement quand on passe d'un état à l'autre, hypothèse qu'il faudra discuter pour obtenir une interprétation satisfaisante de l'ensemble du spectre observé.

Il va de soi que pour obtenir des résultats quantitatifs plus précis, il pourrait être nécessaire de s'en affranchir en étudiant l'interaction entre les configurations. Mais nous constaterons que l'approximation à une seule configuration s'avère suffisante pour présenter une interprétation cohérente des résultats expérimentaux.

La fin de cette partie sera consacrée à une étude de l'énergie de dissociation d' AlO et à une discussion sur les transitions d'intercombinaison.



CHAPITRE I -DETERMINATION QUALITATIVE DES ETATS ELECTRONIQUES LES PLUS BAS DE LA MOLECULE AlO IV - I - 1 - DIAGRAMME DE CORRELATION DE LA MOLECULE AlO

La détermination des états électroniques d'une molécule diatomique peut être réalisée à l'aide du diagramme de corrélation que l'on peut établir entre les orbitales atomiques de l'atome isoélectronique de la molécule considérée et les orbitales atomiques des deux atomes constituant cette molécule.

WIGNER et WITNER (1) ont établi les règles qui permettent à partir des états des atomes séparés de déterminer les états moléculaires correspondants. Ces règles ne sont valables en toute rigueur que dans le cas d'un couplage de RUSSEL et SAUNDERS.

L'atome uni, limite vers laquelle tend la molécule AlO lorsque la distance inter-nucléaire R tend vers 0, est l'atome de Scandium Sc. les atomes séparés sont évidemment Al et O .

Le diagramme de corrélation entre orbitales moléculaires a donc été tracé, compte-tenu des règles de non croisement entre orbitales de même symétrie.

La figure (15) nous permet de faire quelques remarques.

- Les couches électroniques les plus internes de la molécule $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 4\sigma^2 5\sigma^2$ constituent le coeur de la molécule. Les 14 électrons qui les occupent ne joueront pratiquement aucun rôle dans les transitions électroniques.
- Par contre, les sept électrons occupant les couches 2π (4), 6σ (2) et 7σ auront un rôle essentiel. Leur excitation (passage sur les orbitales 7σ , 8σ et 3π) correspondra à des états réellement observables.

La configuration du coeur de la molécule restant stable, nous ne la reproduirons plus. Un état sera caractérisé par l'occupation de ses couches externes.

Le diagramme de corrélation nous montre que les orbitales 2π et 6σ sont davantage centrées sur l'orbitale 2p de l'oxygène, les orbitales 7σ et 3π étant centrées sur les orbitales 3s et 3p de l'aluminium.

Les configurations les plus basses de AlO sont donc:

- La configuration $2\pi^4 6\sigma^2 7\sigma$ donnant un état $^2\Sigma^+$
- des configuration monoexcitées obtenues soit par excitation de l'électron de valence 7σ en 8σ , 3π etc... soit par excitation d'un électron plus interne 2π ou 6σ telles que $2\pi^4 6\sigma 7\sigma^2$, $2\pi^4 6\sigma 7\sigma 3\pi$, $2\pi^4 6\sigma 7\sigma 8\sigma$, $2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma^2$, $2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 3\pi$.

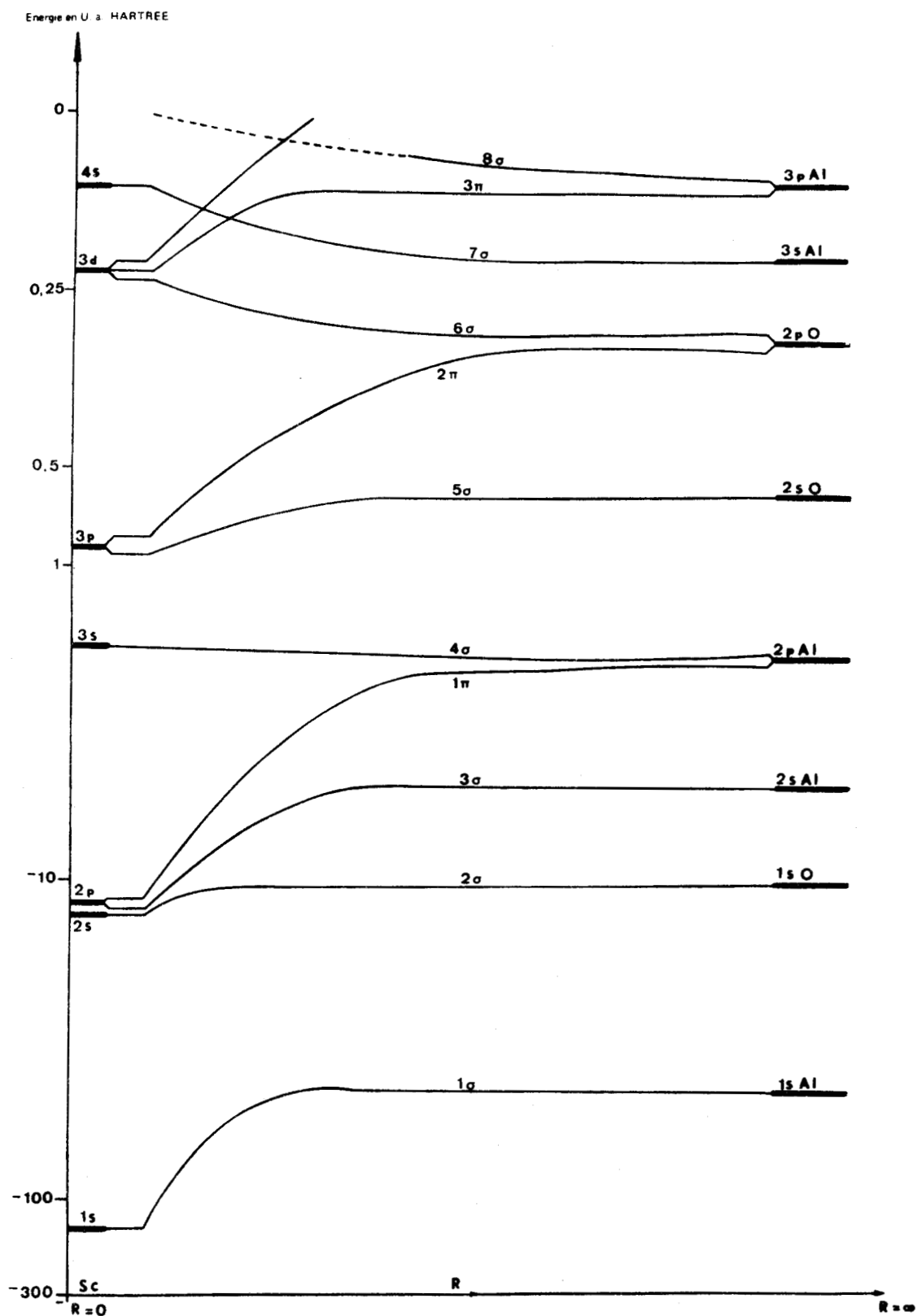


Fig. 15 - DIAGRAMME DE CORRELATION DES ORBITALES ELECTRONIQUES DE AlO

Les énergies des orbitales atomiques proviennent de calculs Hartree-Fock des états fondamentaux de Se, Al et O (Ref. FROESE-FISCHER (c) «Some Hartree-Fock Results For the Atoms Helium to Radon (1968)»)

Les énergies des orbitales moléculaires sont empiriques et seront précisées ultérieurement.

NB : L'échelle des énergies est logarithmique au-dessous de -1, linéaire au-dessus de -0,5 U.a.



Les états les plus bas de chaque configuration de la molécule $A\bar{O}$ semblent être:

$2\pi^4 6\sigma^2 7\sigma$	$2\Sigma^+$
$2\pi^4 6\sigma 7\sigma^2$	$2\Sigma^+$
$2\pi^4 6\sigma 7\sigma 3\pi$	$2\Pi, 4\Pi$
$2\pi^4 6\sigma^2 3\pi$	2Π
$2\pi^4 6\sigma^2 8\sigma$	$2\Sigma^+$
$2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma^2$	2Π
$2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 3\pi$	$4\Delta, 2\Delta, 2\Sigma^-, 2\Sigma^+$
$2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 8\sigma$	$4\Pi, 2\Pi$

A partir de la connaissance de ces configurations et compte tenu des règles de WIGNET et WITNER, nous pouvons les relier à leurs produits de dissociation théoriques. L'ensemble des configurations reliées à leurs produits de dissociation est rassemblé dans le tableau n° 14

Nous remarquons que l'application des règles de WIGNER et WITNER conduit beaucoup d'états moléculaires pourtant très bas en énergie à se dissocier en atomes ionisés une fois et même deux fois. C'est une conséquence de l'approximation à une seule configuration que nous avons utilisée. En réalité, si nous cessons de négliger les interactions entre états de même symétrie, (même Λ et même S), l'intervention des règles interdisant leurs croisements amènera ces états trop ioniques à se dissocier normalement en états d'atomes neutres grâce à un changement de la configuration prédominante. Cet effet ne pourra être pris en considération, même qualitativement que lorsque l'on connaîtra précisément les croisements interdits, c'est-à-dire seulement après la détermination quantitative des énergies des états moléculaires.

Il est donc utile de connaître dans l'approximation à une configuration les états moléculaires se dissociant dans les plus bas états atomiques. On peut présumer que ces états sont fortement répulsifs, puisqu'il s'agit d'état diexcités, donc hauts au voisinage des distances d'équilibre et pourtant se dissociant très bas.

IV - 1 - 2 - ETATS MOLECULAIRES SE DISSOCIANT DANS LES PLUS BAS ETATS ATOMIQUES

Les résultats expérimentaux tirés des tables de C.E. MORRE (2) nous permettent de connaître les énergies des états atomiques de dissociation de $A\bar{O}$. Il suffit d'ajouter un niveau d'énergie de $A\bar{}$ et un niveau d'énergie de O , pour obtenir les énergies possibles de dissociation de $A\bar{O}$. Nous prenons pour origine des énergies de dissociation la somme des énergies des états fondamentaux de $A\bar{}$ et O . Le tableau n° 15 donne par ordre d'énergie croissante, les produits de dissociation. Pour les triplets de ce tableau, la valeur adoptée est celle de l'énergie moyenne.

Produit de dissociation théorique des plus basses configurations de AlO

figuration moléculaire	Produits de dissociation						
	Al^{++} $3s^2S$	Al^{++} $3p^2P$	Al^+ $3s3p^3P$	Al^+ $3s3p^1P$	Al^+ $3s3p^3P$	Al^+ $3s3p^1P$	Al^+ $3s^2^1S$
	0^- $2p^6^1S$	0^- $2p^6^1S$	0^- $2p^5^2P$	0^- $2p^5^2P$	0^- $2p^5^2P$	0^- $2p^5^2P$	0^- $2p^5^2P$
$6\sigma^2 7\sigma$	$2\Sigma^+$						
$6\sigma^2 3\pi$		2Π					
$6\sigma^2 8\sigma$		$2\Sigma^+$					
$6\sigma 7\sigma 3\pi$			$4\Pi^2\Pi$	2Π			
$6\sigma^2 7\sigma 8\sigma$			$4\Pi^2\Pi$	2Π			
$6\sigma 7\sigma 8\sigma$					$4\Sigma^+ 2\Sigma^+$	$2\Sigma^+$	
$6\sigma^2 7\sigma 3\pi$					$4\Sigma^+ 2\Sigma^+$ $4\Sigma^- 2\Sigma^-$ $4\Delta 2\Delta$	$2\Sigma^+$ $2\Sigma^-$ 2Δ	
$6\sigma^2 7\sigma^2$							2Π
$6\sigma 7\sigma^2$							$2\Sigma^+$



TABLEAU 15

Correlation entre les Produits de dissociation atomique les plus bas de A Σ O et les états correspondants

λ	0	Etats possibles	Energie en cm ⁻¹
1p	2s ² 2p ⁴ 3p	2,4 Σ^+ , 2,4 $\Sigma^-(2)$, 2,4 $\Pi(2)$, 2,4 Δ	0
3p	2s ² 2p ⁴ 1D	2 $\Sigma^+(2)$, 2 Σ^- , 2 $\Pi(3)$, 2 $\Delta(2)$, 2 ϕ	15900
1s	2s ² 2p ⁴ 3p	2,4 Σ^- , 2,4 Π	25500
5p	2s ² 2p ⁴ 3p	2,4,6 $\Sigma^+(2)$, 2,4,6 Σ^- , 2,4,6 $\Pi(2)$, 2,4,6 Δ	29050
3d	2s ² 2p ⁴ 3p	2,4 Σ^+ , 2,4 $\Sigma^-(2)$, 2,4 $\Pi(3)$, 2,4 $\Delta(2)$, 2,4 ϕ	32500
4p	2s ² 2p ⁴ 3p	2,4 Σ^+ , 2,4 $\Sigma^-(2)$, 2,4 $\Pi(2)$, 2,4 Δ	33000
3p	2s ² 2p ⁴ 1s	2 Σ^+ , 2 Π	33800
3s	0 ⁻ 2p ⁵ 2p	2 Σ^+ , 2 Π	~37000
5s	0 2s ² 2p ⁴ 3p	2,4 Σ^- , 2,4 Π	37690
4s	2s ² 2p ⁴ 1D	2 Σ^+ , 2 Π , 2 Δ	41200
3s	0 2s ² 2p ⁴ 3p	3 Σ^- , 3 Π	48430



Nous avons également fait figurer les possibilités de dissociation ionique, soit en $A \ell^+ + O^-$, soit en $A \ell^- + O^+$. Les énergies expérimentales des cations sont données par MOORE (2). Les énergies des anions, c'est-à-dire l'affinité électronique de l'oxygène sont tirés des travaux de BRANSCOMB et d'EDLEN (3).

En ce qui concerne l'affinité électronique de l'oxygène, BRANSCOMB donne la valeur expérimentale de $1,465 \text{ eV} \pm 0,005 \text{ eV}$, en accord avec la valeur extrapolée de JOHNSON et ROHRLICH (4): Quant à l'affinité électronique de l'aluminium EDLEN donne une valeur de $0,52 \text{ eV}$ alors que JOHNSON et ROHRLICH donne une valeur de $1,19 \text{ eV}$: Nous adapterons la valeur de $0,52 \text{ eV}$ fournie par EDLEN.

IV - 1 - 3 - CONCLUSION

L'analyse que nous venons de faire nous permet d'avoir une idée de l'ordre des niveaux d'énergie des états les plus probables, au voisinage de la distance internucléaire d'équilibre. Elle ne tient pas compte des interactions importantes entre états de même symétrie.

Nous effectuerons donc le calcul de l'énergie de ces états, calcul qui devrait nous donner une idée assez exacte, de leur disposition relative dans le diagramme.

CHAPITRE II -CALCUL DES ETATS DE A ∞ O PAR LA METHODE DES ORBITALES VIRTUELLESIV - II - 1 - PRINCIPE ET JUSTIFICATION DE LA METHODE DES ORBITALES VIRTUELLES

La méthode des orbitales virtuelles a été la première méthode utilisée pour calculer l'énergie des états électroniques à couches ouvertes à partir d'un état à couches complètes.

Cette méthode revient à supposer que les orbitales S.C.F. sont pratiquement les mêmes dans tous les états: Connaissant les valeurs des énergies des orbitales et des intégrales d'interaction électrostatique, on peut alors calculer aisément la variation d'énergie lors de l'excitation verticale d'un ou de plusieurs électrons d'une orbitale à une autre.

L'application de cette méthode à des molécules diatomiques homopolaires ou faiblement hétéropolaires donne des résultats satisfaisants (5, 6, 7) au moins pour l'ordre des états calculés. Les différences d'énergie entre états sont en général surestimées.

IV - II - 2 - CHOIX D'UN ETAT DE REFERENCE

Pour calculer les énergies des états de A ∞ O, nous avons été amené à utiliser les orbitales de l'état $2\Sigma^+$ de configuration $2\pi^4 6\sigma^2 7\sigma^2$ provenant du calcul S.C.F. effectué par SCHAMPS, à l'aide du programme de WAHL et BERTONCINI (8).

Le choix de cet état comme état de référence peut sembler assez étonnant, mais il est dû au fait que nous avons eu des difficultés de convergence pour la configuration présumée fondamentale $(2\pi^4 6\sigma^2 7\sigma) 2\Sigma^+$ et nous n'avons pas pu utiliser ses orbitales comme base de nos calculs. Il a donc fallu choisir les orbitales d'un état excité relativement bas et l'état $2\pi^4 6\sigma 7\sigma^2, 2\Sigma^+$ nous a semblé approprié.

IV - II - 3- FORMULES DES ENERGIES DES ETATS EXCITES

L'utilisation de la méthode des orbitales virtuelles nécessite la connaissance de formules donnant l'énergie des états obtenus par excitation d'un ou plusieurs électrons dans les orbitales inoccupées du niveau $2\Sigma^+$ de référence.

Ces formules font apparaître des intégrales moléculaires d'interaction électrostatiques ayant la forme générale.

$$\int \phi_i^*(1)\phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_k(1) \phi_l(2) d\tau = (\phi_i^* \phi_j^* | \phi_k \phi_l) \\ = (\phi_i^* \phi_k^* | \phi_j^* \phi_l)$$

Lorsque le moment cinétique λ de l'électron est différent de zéro, les orbitales sont dégénérées en ϕ^+ et ϕ^- suivant le signe de λ . Leur partie angulaire étant une harmonique sphérique, on a $(\phi^+)^* = \phi^-$

Nous utiliserons les notations de ROUTHAN (9) étendues au cas des orbitales dégénérées ; nous poserons ;

$$J_{ij}^0 = (\phi_i^- \phi_i^+ | \phi_j^- \phi_j^+) \\ J_{ij}^2 = (\phi_i^+ \phi_i^+ | \phi_j^- \phi_j^-) \\ K_{ij}^0 = (\phi_i^+ \phi_j^- | \phi_i^- \phi_j^+) = (\phi_i^+ \phi_j^- | \phi_i^+ \phi_j^-) \\ K_{ij}^2 = (\phi_i^+ \phi_j^+ | \phi_i^- \phi_j^-)$$

Les intégrales J sont dites intégrales Coulombiennes et les intégrales K sont les intégrales d'échanges.

Ces intégrales sont invariantes si on échange les deux parties des parenthèses ou si, à l'intérieur de l'une ou l'autre partie, on échange les deux orbitales.

Si $\lambda=0$, c'est-à-dire dans le cas d'une orbitale σ , nous avons $\phi^+ = \phi^-$; par suite, $J_{ij}^0 = J_{ij}^2$ et $K_{ij}^0 = K_{ij}^2$. On les notera donc simplement K et J .

Si ϕ_i et ϕ_j sont identiques, nous aurons $J_{ij}^0 = K^0$ et $J_{ij}^2 = K^2$.

En cherchant les différences d'énergie entre chaque état excité et l'état $(2\pi^4 6\sigma 7\sigma^2) 2\Sigma^+$ de référence, et en introduisant les énergies des orbitales, on obtient les formules nécessaires au calcul des énergies par la méthode des orbitales virtuelles.

Les formules donnant les énergies des états monoexcités, ainsi que celles relatives à quelques cas particuliers se trouvent dans la littérature. Les autres ont été calculées spécialement pour notre étude et rassemblées dans le tableau n° 16

IV - II - 4 - CALCUL DES ÉNERGIES DES ÉTATS EXCITÉS

En remplaçant dans les formules ci-dessus, par leur valeur, les intégrales d'interaction électrostatique et les énergies des orbitales virtuelles, nous avons calculé pour cinq valeurs de la distance internucléaire les énergies des plus bas états de A ∞ O.

Les résultats figurent dans le tableau n° 17

Nous n'avons retenu dans ce tableau que les états dont les énergies, au voisinage de $R=3,2$ u.a., étaient inférieures à 0,4 u.a. (soit environ 80.000 cm^{-1}) excepté l'énergie de l'état $(2\pi^4 6\sigma^2 8\sigma) 2\Sigma^+$ qui a été également calculée.

Bien que nous nous soyons limité à cette énergie qui n'est pourtant pas très élevé, nous n'avons pas recensé l'infinité des états de RYDBERG convergeant vers les états les plus bas de A ∞ O .

D'ailleurs, ces états seraient mal représentés dans la base choisie. Nous savons qu'ils doivent se situer au-dessus des états de valence, l'écart entre deux états de RYDBERG successifs diminuant en règle générale, lorsque l'électron excité occupe des orbitales de plus en plus éloignées des noyaux.

TABLEAU 16

Energie en O.V. par rapport à l'état de référence $(2\pi^4 6\sigma 7\sigma^2) 2\Sigma^+$

figuration	Etat X	$\Delta E = E(X) - E(2\pi^4 6\sigma 7\sigma^2) 2\Sigma^+$
$6\sigma^2 7\sigma$	$2\Sigma^+$	$\epsilon_{6\sigma} - \epsilon_{7\sigma} + J_{6\sigma 6\sigma} - J_{6\sigma 7\sigma}$
$6\sigma^2 7\sigma^2$	2Π	$\epsilon_{6\sigma} - \epsilon_{2\pi} + J_{6\sigma 6\sigma} - J_{2\pi 6\sigma} + \frac{1}{2} K_{2\pi 6\sigma}$
$6\sigma^2 7\sigma 3\pi$	4Δ	$\epsilon_{2\pi} + \epsilon_{7\sigma} - \epsilon_{3\pi} - \epsilon_{6\sigma} - J_{6\sigma 7\sigma} + J_{7\sigma 7\sigma}$ $- J_{2\pi 6\sigma} + J_{2\pi 7\sigma} + J_{3\pi 6\sigma} - J_{3\pi 7\sigma} + J_{2\pi 2\pi} - J_{2\pi 3\pi}$ $+ K_{2\pi 3\pi} + K_{2\pi 7\sigma} - K_{3\pi 6\sigma} + K_{3\pi 7\sigma}$
$6\sigma^2 7\sigma 3\pi$	$2\Delta(2)$	$E(4\Delta) + [(K_{2\pi 7\sigma}) + (K_{3\pi 7\sigma}) + (K_{2\pi 3\pi}^2)]$ $\pm (K_{2\pi 7\sigma})^2 + (K_{3\pi 7\sigma})^2 + (K_{2\pi 3\pi}^2)^2 - (K_{2\pi 7\sigma} K_{3\pi 7\sigma})$ $- K_{2\pi 7\sigma} K_{2\pi 3\pi}^2 - K_{3\pi 7\sigma} K_{2\pi 3\pi}^2$
$6\sigma 7\sigma 3\pi$	$4\Sigma^+$	$E(4\Delta) - J_{2\pi 3\pi}^2$
$6\sigma 7\sigma 3\pi$	$4\Sigma^-$	$E(4\Delta) + J_{2\pi 3\pi}^2$
$6\sigma 7\sigma 3\pi$	$2\Sigma^+(2)$	$E(4\Delta) + K_{2\pi 7\sigma} + K_{3\pi 7\sigma} + 2 K_{2\pi 3\pi} - \frac{5}{6} J_{2\pi 3\pi}^2$ $\pm \frac{1}{4} (K_{2\pi 7\sigma} + K_{3\pi 7\sigma} - 4 K_{2\pi 3\pi} + \frac{1}{3} J_{2\pi 3\pi}^2)^2 + \frac{3}{4} (K_{2\pi 7\sigma} - K_{3\pi 7\sigma})^2$
$6\sigma 7\sigma 3\pi$	$2\Sigma^-(2)$	$E(4\Delta) + K_{2\pi 7\sigma} + K_{3\pi 7\sigma} + \frac{5}{6} J_{2\pi 3\pi}^2$ $\pm \frac{1}{4} (K_{2\pi 7\sigma} + K_{3\pi 7\sigma} - \frac{1}{3} J_{2\pi 3\pi}^2)^2 + \frac{3}{4} (K_{2\pi 7\sigma} - K_{3\pi 7\sigma})^2$
$6\sigma 7\sigma 3\pi$	4Π	$\epsilon_{3\pi} - \epsilon_{7\sigma} - J_{3\pi 7\sigma} - \frac{1}{2} K_{3\pi 6\sigma} - K_{6\sigma 7\sigma}$
$6\sigma 7\sigma 3\pi$	$2\Pi(2)$	$E(4\Pi) + (K_{6\sigma 7\sigma} + K_{6\sigma 3\pi} + K_{7\sigma 3\pi})$ $\pm K_{6\sigma 7\sigma}^2 + K_{6\sigma 3\pi}^2 + K_{7\sigma 3\pi}^2 - K_{6\sigma 7\sigma} K_{6\sigma 3\pi} - K_{6\sigma 7\sigma} K_{7\sigma 3\pi} - K_{6\sigma 3\pi} K_{7\sigma 3\pi}$



Configuration	Etat X	$\Delta E = E(X) - E(2\pi^4 6\sigma 7\sigma^2 2\Sigma^+)$
$\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 8\sigma$	4Π	$\begin{aligned} &\epsilon_{8\sigma} + \epsilon_{6\sigma} - \epsilon_{7\sigma} - \epsilon_{2\pi} + J_{6\sigma 6\sigma} - J_{6\sigma 7\sigma} + J_{6\sigma 8\sigma} \\ &- J_{7\sigma 8\sigma} - J_{2\pi 6\sigma} + J_{2\pi 7\sigma} - J_{2\pi 8\sigma} - K_{2\pi 7\sigma} \\ &+ \frac{1}{2} K_{2\pi 6\sigma} \end{aligned}$
$\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 8\sigma$	$2\Pi (2)$	$\begin{aligned} &\epsilon(^4\Delta) + K_{2\pi 7\sigma} + K_{2\pi 8\sigma} + K_{7\sigma 8\sigma} \\ &\pm K_{2\pi 7\sigma}^2 + K_{2\pi 8\sigma}^2 + K_{7\sigma 8\sigma}^2 - K_{2\pi 7\sigma} K_{2\pi 8\sigma} - K_{2\pi 8\sigma} K_{7\sigma 8\sigma} - K_{2\pi 7\sigma} K_{7\sigma 8\sigma} \end{aligned}$
$\pi^4 6\sigma^2 3\pi$	2Π	$\begin{aligned} &\epsilon_{3\pi} + \epsilon_{6\sigma} - 2\epsilon_{7\sigma} + J_{6\sigma 6\sigma} + J_{7\sigma 7\sigma} - 2J_{6\sigma 7\sigma} \\ &+ J_{3\pi 6\sigma} - 2J_{3\pi 7\sigma} - \frac{1}{2} K_{3\pi 6\sigma} + K_{3\pi 7\sigma} \end{aligned}$
$\pi^4 6\sigma 7\sigma 8\sigma$	$4\Sigma^+$	$\epsilon_{8\sigma} - \epsilon_{7\sigma} - J_{7\sigma 8\sigma} - K_{6\sigma 7\sigma}$
$\pi^4 6\sigma 7\sigma 8\sigma$	$2\Sigma^+ (2)$	$\begin{aligned} &E(^4\Sigma^+) + K_{6\sigma 7\sigma} + K_{6\sigma 8\sigma} + K_{7\sigma 8\sigma} \\ &\pm K_{6\sigma 7\sigma}^2 + K_{6\sigma 8\sigma}^2 + K_{7\sigma 8\sigma}^2 - K_{6\sigma 7\sigma} K_{6\sigma 8\sigma} - K_{6\sigma 7\sigma} K_{7\sigma 8\sigma} - K_{6\sigma 8\sigma} K_{7\sigma 8\sigma} \end{aligned}$
$\pi^4 6\sigma^2 8\sigma$	$2\Sigma^+$	$\begin{aligned} &\epsilon_{6\sigma} + \epsilon_{8\sigma} - 2\epsilon_{7\sigma} + J_{6\sigma 6\sigma} + J_{7\sigma 7\sigma} - 2J_{6\sigma 7\sigma} \\ &+ J_{6\sigma 8\sigma} - 2J_{7\sigma 8\sigma} + K_{7\sigma 8\sigma} \end{aligned}$



TABLEAU n° 17

Energies des plus bas états de AlO calculées par la méthode des C.V à
partir de $B^2\Sigma^+$ (en cm^{-1})

Etat	2,8 u.a	3 u.a	3.2 u.a	3.4 u.a	3.6 u.a
$4_{6\sigma}2_{7\sigma}^2 B^2\Sigma^+$	5699,8	796,7	79.0	2049,9	6831,8
$4_{6\sigma}2_{7\sigma} X^2\Sigma^+$	27245,6	24741,4	26569,6	30546,5	34918,5
$3_{6\sigma}2_{7\sigma}^2 A^2\Pi_i$	-4794,5	-13187,2	-16650,5	-17113,6	-15728,7
$3_{6\sigma}2_{7\sigma}3\pi 4\Delta$	30163	21540	17927	17508	18840
" 2Δ	32698	24053	20458	20105	21586
" 2Δ	54479	45921	42296	41741	42753
" $4\Sigma^+$	28403	19835	16295	15950	17355
" $4\Sigma^-$	31941	23246	19561	19067	20327
" $2\Sigma^+$	39961	31037	28004	28783	29358
" $2\Sigma^+$	59165	51242	47313	47522	48009
" $2\Sigma^-$	33021	24466	20669	20419	21452
" $2\Sigma^-$	55386	46628	43104	42344	43690
$4_{6\sigma}7\sigma 3\pi 4\Pi^-$	34648	29021	27318	27902	29802
" 2Π	40482	36121	36071	37278	43048
" 2Π	60393	55527	54880	57061	61751
$3_{6\sigma}2_{7\sigma}8\sigma 4\Pi$	54701	47195	42663	41730	42259
" 2Π	58757	50614	46701	45827	46510
" 2Π	68879	61241	58136	58105	59722
$4_{6\sigma}2_{3\pi} C^2\Pi_r$	76528,7	72749,3	74375,6	76728	78596
$4_{6\sigma}7\sigma 8\sigma 4\Sigma^+$	59214	54153	52632	52926	54140
" $2\Sigma^+$	65513	61633	61938	64784	69106
" $2\Sigma^+$	74556	70932	71511	74893	80769
$4_{6\sigma}2_{8\sigma} 2\Sigma^+$	102646	104819	106516	106902	104549



IV - II - 5 - CALCUL DES CONSTANTES THÉORIQUES VIBRATIONNELLES DES ÉTATS

L'énergie de chaque état ayant été calculé pour $R = 2,8 \text{ u.a.} - 3 \text{ u.a.} - 3,2 \text{ u.a.} - 3,4 \text{ u.a.} - 3,6 \text{ u.a.}$, nous pouvons en déduire la courbe de potentiel pour la vibration. Nous savons qu'au voisinage du minimum, cette courbe de potentiel est bien représentée par une parabole, de la forme :

$$E(R) = \frac{1}{2} k \cdot (R - r_e)^2 + E(r_e) = aR^2 + bR + C$$

où r_e est la distance internucléaire d'équilibre.

Les valeurs propres de l'oscillateur harmonique sont de la forme :

$$E_v = hc \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + E(r_e)$$

où $\omega_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu_A}}$ (constante d'anharmonicité)

où c est la vitesse de la lumière et μ_A la masse réduite en unité atomique de la molécule AXO .

$$\mu_A = 10,0452 \text{ g.}$$

Par comparaison avec l'équation littérale de la parabole, nous obtenons :

$$\omega_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{2a}{\mu_A}} = 7270,2 \sqrt{\frac{2a}{\mu_A}}$$

$$r_e = \frac{-b}{2a} \quad r_e (\text{\AA}) = 0,52917 r_e (\text{u.a.})$$

$$\text{Nous en déduisons la constante rotationnelle } B_e = \frac{k}{8\pi^2 c I} = \frac{16,856}{\mu_A r_e^2}$$

r_e étant exprimé en \AA . On en déduit l'énergie du minimum de potentiel, à partir de l'un des points calculés.

Il arrive cependant, que cette méthode ne soit pas applicable à certains états, et qu'elle nous fournisse des résultats aberrants. Ceci est dû au fait que la courbe d'énergie potentielle de ces états n'est pas une fonction parabolique.

Ces états sont en réalité instables.

L'ensemble de ces valeurs de ω_e , r_e , $E(r_e)$ pour les différents états calculés de la molécule AO se trouve rassemblé dans le tableau (18).

Parmi les états calculés, figurent les sept états expérimentalement mis en évidence de la molécule AO , comme nous allons maintenant le voir.

TABLEAU n° 18

Constantes Spectroscopiques déduites de la méthode des orbitales virtuelles

Etat	$E_{min} (cm^{-1})$	$r_e (\text{Å})$	$B_e (cm^{-1})$	$\omega_e (cm^{-1})$
$3\sigma 7\sigma^2 \quad 2\Sigma^+$	0	1,6687	0,6026	897,59
$3\sigma^2 7\sigma \quad 2\Sigma^+$	24700	1,5958	0,6589	1139,42
$3\sigma^2 7\sigma^2 \quad 2\Pi_i$	-17298	1,7728	0,5339	744,15
$3\sigma^2 7\sigma 3\pi \quad 4\Delta$	17449	1,7716	0,5346	724,47
" 2Δ	20019	1,7667	0,5376	741,49
" 2Δ	41725	1,7538	0,5273	685,25
" $4\Sigma^+$	15869	1,7672	0,5373	723,99
" $4\Sigma^-$	19027	1,7760	0,5320	724,91
" $2\Sigma^+$	-	-	-	-
" $2\Sigma^+$	-	-	-	-
" $2\Sigma^-$	20359	1,7664	0,5378	623,50
" $2\Sigma^-$	42324	1,7845	0,5269	794,18
$16\sigma 7\sigma 3\pi \quad 4\Pi$	27250	1,7193	0,5677	827,84
" 2Π	35937	1,6446	0,6204	613,89
" 2Π	54774	1,6647	0,6055	920,73
$36\sigma^2 7\sigma 8\sigma \quad 4\Pi$	41719	1,8139	0,5100	661,82
" 2Π	45825	1,8057	0,5146	682,85
" 2Π	57914	1,7483	0,5490	702,80
$46\sigma^2 3\pi \quad 2\Pi_r$	72639	1,6086	0,6485	1272,76
$46\sigma 7\sigma 8\sigma \quad 4\Sigma^+$	52529	1,7290	0,5613	737,48
" $2\Sigma^+$	61446	1,6276	0,6334	872,33
" $2\Sigma^+$	70655	1,6259	0,6348	1122,27



CHAPITRE III -CORRELATION ENTRE ÉTATS EXPÉRIMENTAUX ET ÉTATS CALCULÉSIV - III - 1 - IDENTIFICATION DES ÉTATS EXPÉRIMENTAUX A PARTIR DES ÉTATS CALCULÉS

L'étude expérimentale de A^2O nous avait montré l'existence de deux séries d'états dont les conditions d'excitation étaient nettement différentes. Les états de la première série ne sont observables que dans des conditions d'excitation particulières, régime d'arc, impulsion, et aussi en présence de traces d'azote en régime de cathode creuse. Ces états sont le $A^2\Pi_1$, le $2\Delta_1$ et un état situé vers $47\ 000\text{ cm}^{-1}$ dont la nature n'est pas encore déterminée.

Nous sommes partis de l'hypothèse à priori assez vraisemblable que la configuration $2\pi^4\ 6\sigma^2\ 7\sigma$ était la configuration fondamentale de A^2O et que par conséquent la configuration $2\pi^4\ 6\sigma\ 7\sigma^2$ devait correspondre à l'état $B^2\Sigma^+$ de A^2O situé à 20690 cm^{-1} .

Nous avons choisi cet état $B^2\Sigma^+$ comme origine de notre diagramme de comparaison et notre hypothèse s'est trouvée bien vérifiée ; en effet, nous remarquons une très bonne correspondance entre l'état observé $A^2\Pi_1$ (5200 cm^{-1}) et l'état $(2\pi^3\ 6\sigma^2\ 7\sigma^2)\ 2\Pi_1$ (3390 cm^{-1}) calculé. De même, l'état $2\Delta_1$ situé à 45260 cm^{-1} correspond à l'état de configuration $(2\pi^3\ 6\sigma\ 7\sigma\ 3\pi)\ 2\Delta_1$ calculé à 40700 cm^{-1} . L'état que nous avons récemment signalé à 47000 cm^{-1} correspond à l'état $(2\pi^3\ 6\sigma^2\ 7\sigma\ 3\pi)\ 2\Sigma^-$ calculé à 41000 cm^{-1} . Les écarts entre énergies calculées et énergies observées sont acceptables, en dépit du fait que leurs énergies aient été calculées à partir d'un état de configuration différente.

Par contre, nous remarquons que la configuration $2\pi^4\ 6\sigma^2\ 7\sigma$ correspondant à priori à l'état fondamental $X^2\Sigma^+$ de A^2O est calculé à 45390 cm^{-1} au-dessus de l'état observé.

Il est probable que les autres états de même coeur $(2\pi^4\ 6\sigma^2\ 3\pi)\ 2\Pi_1$ et $(2\pi^4\ 6\sigma^2\ 8\sigma)\ 2\Sigma^+$, calculés avec les orbitales virtuelles de l'état $(2\pi^4\ 6\sigma\ 7\sigma^2)\ 2\Sigma^+$ ne représentent pas non plus des états expérimentaux.

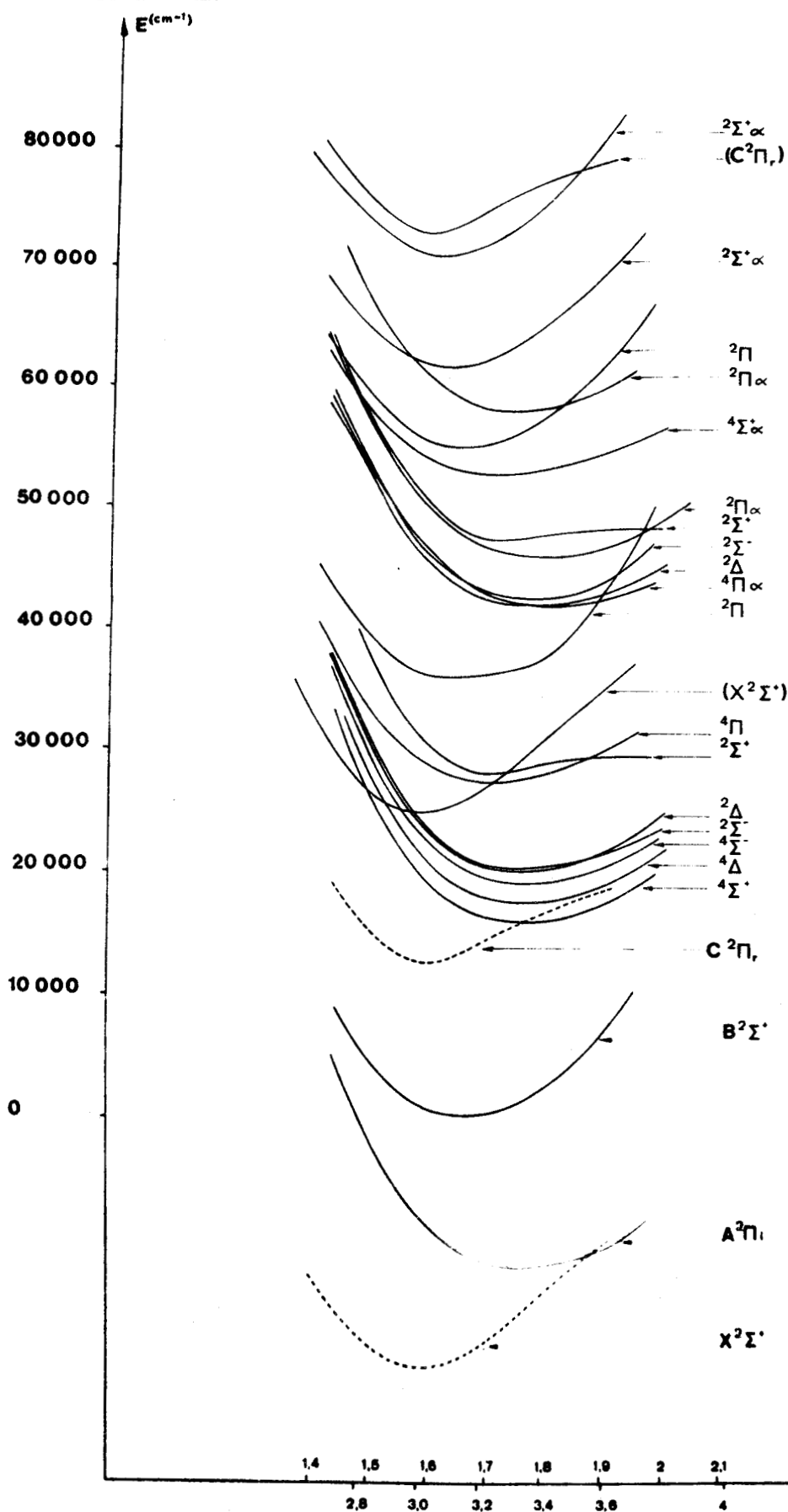


FIGURE 16
 NIVEAUX D'ENERGIE ELECTRONIQUE DU RADICAL AlO CALCULÉS PAR LA METHODE DES ORBITALES
 VIRTUELLES (Ref 20⁴ & 70² 21⁷)



Un tel phénomène ne doit pas nous étonner puisqu'un desaccord semblable a déjà été observé par J. SCHAMPS (12) lors de l'étude de la molécule MgO. Par analogie avec les résultats de cette étude, nous attribuerons le fait que les états de type $(2\pi^4 6\sigma^2) n\lambda$ calculés en utilisant les orbitales de l'état $(2\pi^4 6\sigma 7\sigma^2) 2\Sigma^+$ ne sont pas fiables. La différence de coeur entre l'état calculé (6 électrons en 2π et 6σ) et l'état de référence (5 électrons en 2π et 6σ) entraîne une différence dans la localisation des orbitales.

Il est pourtant évident que des états à coeur $(2\pi^4 6\sigma^2)$ sont des états peu excités. Ceci nous amène à attribuer aux trois états $X^2\Sigma^+$, $C^2\Pi_r$ et $D^2\Sigma^+$ les configurations $2\pi^4 6\sigma^2 7\sigma$, $2\pi^4 6\sigma^2 3\pi$ $2\pi^4 6\sigma^2 8\sigma$.

Un argument supplémentaire en faveur de cette identification est que du point de vue des conditions expérimentales d'obtention des spectres, ces états constituent la deuxième série, celle qui est facilement mise en évidence en cathode creuse, par l'intermédiaire des transitions intenses $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$, $C^2\Pi_r \rightarrow X^2\Sigma^+$ et de la transition plus faible $D^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$.

Ces difficultés montrent la nécessité qu'il y a à calculer variationnellement l'énergie d'un état pour chaque type de configuration, ou au moins pour chaque type de coeur $(2\pi^4 6\sigma^m)$ pour en déduire ensuite par la méthode des orbitales virtuelles l'énergie des autres états de même configuration.

Nous pouvons considérer que la corrélation que nous avons établi entre états calculés et états observés, représentée dans le diagramme (fig 17) est correcte: Afin de la rendre plus évidente, nous avons utilisé deux échelles d'énergie, celle de gauche se référant aux énergies déterminées expérimentalement, celle de droite aux énergies calculées, le zéro de cette dernière étant situé à 20690 cm^{-1} au-dessus de l'énergie du $X^2\Sigma^+$ observé.

IV - III - 2 - PREMIÈRES CONSÉQUENCES. CONFIRMATION DES ANALYSES VIBRATIONNELLES ET ROTATIONNELLES RÉALISÉES.

De la corrélation ainsi établi nous déduisons le tableau n.19 qui établit le parallèle entre les constantes des états calculés et celles des états observés. Nous remarquons que les constantes de l'état $B^2\Sigma^+$ sont très bien rendues par le calcul S.C.F. ce qui est normal puisque cet état est celui qui a servi d'état de référence.

ETATS EXPERIMENTAUX

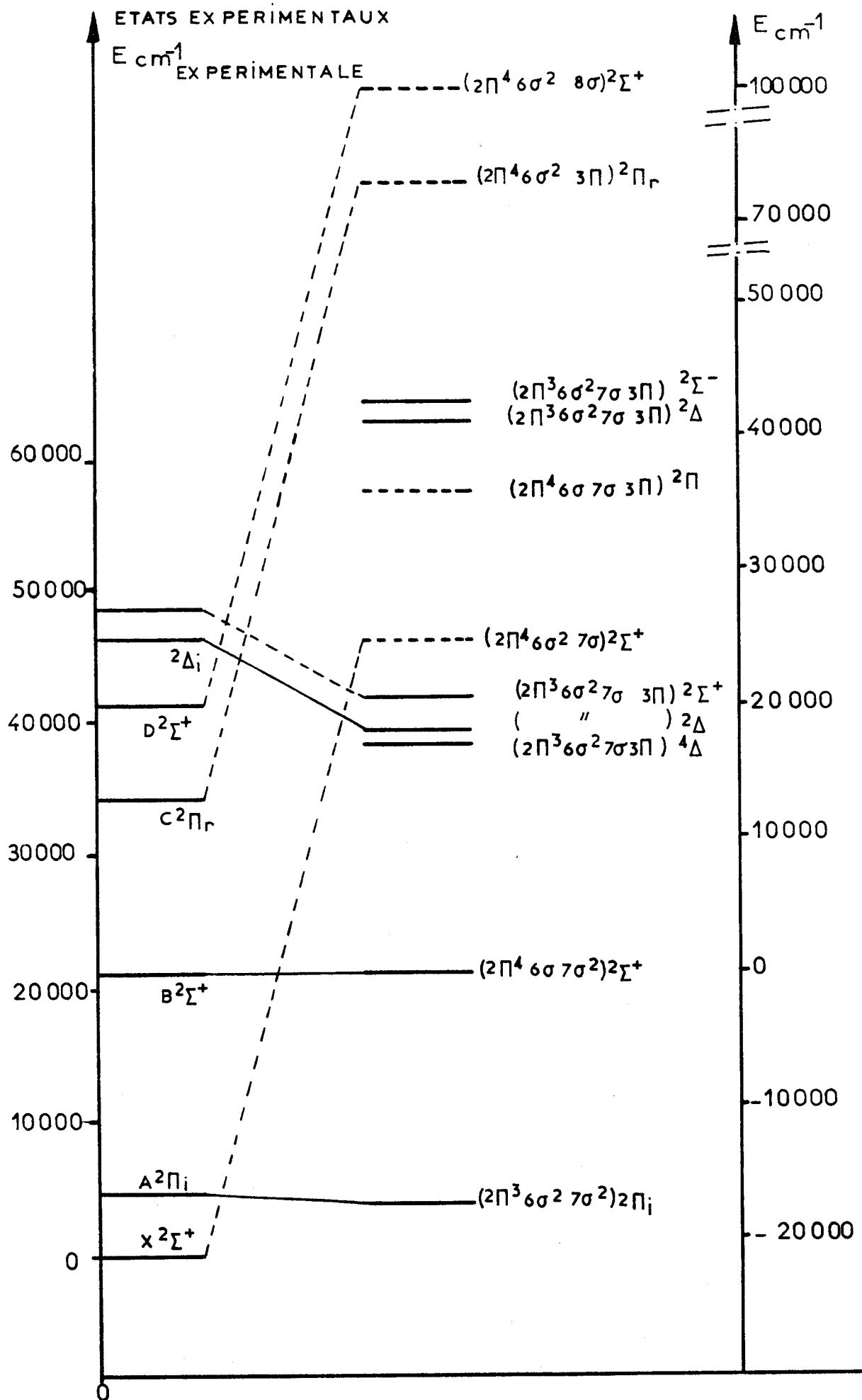


FIGURE : 17



DIAGRAMME DE CORRELATION ENTRE ETATS OBSERVÉS ET ETATS CALCULÉS DE AL 0

ETAT	Energie cm^{-1}		R_e Å		B_e cm^{-1}		ω_e cm^{-1}	
	calculée	observée	calculée	mesurée	calculée	mesurée	calculée	observée
$(2\pi^4 6\sigma^2 7\sigma)^2 \Sigma^+$	45390	0	1,5958	1,6176	0,6589	0,6412 ₅	1139,42	979,79
$(2\pi^4 6\sigma 7\sigma^2)^2 \Sigma^+$	20690*	20690	1,6687	1,6668	0,6026	0,6040 ₃	897,59	869,84
$(2\pi^4 6\sigma^2 3\pi)^2 \Pi_r$	93329	33111,4	1,6086	1,685	0,6485	0,6011	1272,76	856,5
$(2\pi^4 6\sigma^2 8\sigma)^2 \Sigma^+$	121000	40269,9	—	1,8416	—	0,5654 ₇	—	820,7
$(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma^2)^2 \Pi_i$	3390	5200	1,7728	1,771	0,5339	0,5358	744,15	729,1
$(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 3\sigma)^2 \Delta$	40710	45260	1,7667	1,844	0,5376	0,4935	741,49	—
$(2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma 3\pi)^2 \Sigma^-$	41060	47000	1,7664	—	0,5378	—	623,50	—

TABLEAU 19

Tableau comparatif des constantes moléculaires calculées et observées du radical AlO .

Les résultats pour les états à coeur $2\pi^3 6\sigma^2$ présentent également une bonne correspondance, en particulier pour l'état $A^2\Pi_i$. Ce calcul théorique semble donc définitivement montrer l'existence de cet état $A^2\Pi_i$ très bas, état qui rend bien compte des observations expérimentales. Nos résultats tant expérimentaux que théoriques confirment donc l'existence de cet état $^2\Pi_i$ très proche du fondamental. L'hypothèse de INNES était donc parfaitement valable.

Se trouve également confirmée la nature de l'état $^2\Delta_i$ dont l'attribution pouvait paraître assez délicate, en raison des difficultés rencontrées pour son analyse rotationnelle.

Enfin, bien que l'analyse rotationnelle de la bande observée à 41997 cm^{-1} n'ait pu encore être faite, il semble raisonnable de l'attribuer à une transition $F^2\Sigma^- \rightarrow A^2\Pi_i$. Nous avons vu en effet, que la séparation des sous bandes est égale à 128 cm^{-1} , ce qui correspond exactement à la constante spin orbite de l'état $A^2\Pi_i$. De plus, l'écart ($^2\Sigma^- - ^2\Delta_i$) observé est du même ordre (1740 cm^{-1}) que l'écart ($^2\Sigma^- - ^2\Delta_i$) calculé (350 cm^{-1}).

Nous pouvons donc émettre l'hypothèse de l'existence d'un état $F^2\Sigma^-$ à 47100 cm^{-1} .

Des calculs plus élaborés sont actuellement en cours au laboratoire de manière à fournir un schéma encore plus satisfaisant de la structure électronique et surtout de la structure fine du radical $A\dot{O}$. Cependant, ces premiers calculs nous ont d'ores et déjà permis d'atteindre le but que nous nous étions fixé : une identification cohérente des configurations des états observés.

IV - III - 3 - ÉNERGIES ET PRODUITS DE DISSOCIATION

Deux types de méthodes ont été utilisés pour essayer de déterminer l'énergie de dissociation de la molécule $A\dot{O}$. Diverses méthodes thermochimiques (spectrométrie de masse (10), bilans énergétiques (13 - 14) ont donné une valeur comprise entre 5eV et 6eV. La valeur thermodynamique la plus fiable semble être celle obtenue par DROWART et ses collaborateurs ($D_e = 5,2\text{eV}$), bien que cette valeur ait été calculée sans tenir compte de la proximité de l'état $A^2\Pi_i$ proche du fondamental, et alors inconnu.

D'autre part, des méthodes spectrographiques ont été également employées. Jusqu'à ce jour cependant, aucun breaking off des bandes en émission n'a pu être observée. La plupart des auteurs en ont été réduits à utiliser la méthode d'interpolation de BIRGE-SPONER (15). Cette méthode est très imprécise, surtout lorsque l'on ne connaît que quelques niveaux de vibration et que de plus, l'état considéré possède un caractère ionique marqué comme c'est le cas pour $A\lambda O$. A partir du diagramme des ΔG de l'état fondamental, on obtient ainsi $D'_e = 4,06$ eV valeur nettement plus faible que celle obtenue par voie thermochimique. Cette méthode de BIRGE-SPONER peut également être employée sur des états moléculaires excités, mais il est alors nécessaire de connaître les produits de dissociation atomiques en vue de corrections éventuelles des résultats obtenus.

Il convient cependant de souligner l'étude de TYTE réalisée en absorption à l'aide d'un tube de choc. Un continuum d'absorption a été observé par ce dernier dont la limite se situe à 2729\AA ; la limite supérieure de l'énergie de dissociation serait donc de 36630 cm^{-1} ($4,54 \text{ eV} \pm 0,01 \text{ eV}$). Il semblerait donc que cette valeur soit la plus vraisemblable car elle s'appuie sur une donnée expérimentale et nous la prendrons comme base de cette étude.

Etat	D_e calculé	Etats Atomiques de dissociation (Hypothèse des croisements interdits.
$X^2\Sigma^+$	36630 cm^{-1} (Ref10)	$A\lambda \quad 3s^2 \quad 3p \quad 2P \quad + \quad O \quad 2s^2 \quad 2p^4 \quad 3P$
$A^2\Pi_i$	40975 cm^{-1}	" $+ O$ " $3P$
$B^2\Sigma^+$	76000 cm^{-1}	" $+ O$ " $1D$
$C^2\Pi_r$	63200 cm^{-1}	" $+ O$ " $3P$
$D^2\Sigma^+$	68013 cm^{-1}	" $+ O$ " $1D$
$E^2\Delta_i$	-	" $+ O$ " $3P$
$F^2\Sigma^-$	-	" $+ O$ " $3P$

Compte-tenu des règles de non croisement entre états de même symétrie, nous pouvons présumer que les états $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi_i$, $C^2\Pi_r$, $E^2\Delta_i$, et $F^2\Sigma^-$ se dissocieront en états fondamentaux atomiques $A\lambda (2P) + O (3P)$. Par contre, toujours dans cette hypothèse, les états $B^2\Sigma^+$ et $D^2\Sigma^+$ se dissocieront en $A\lambda (2P) + O (1D)$ à 15900 cm^{-1} au-dessus des produits de dissociation fondamentaux.

Nous en avons donc déduit le tableau ci-dessus, et la figure 18.

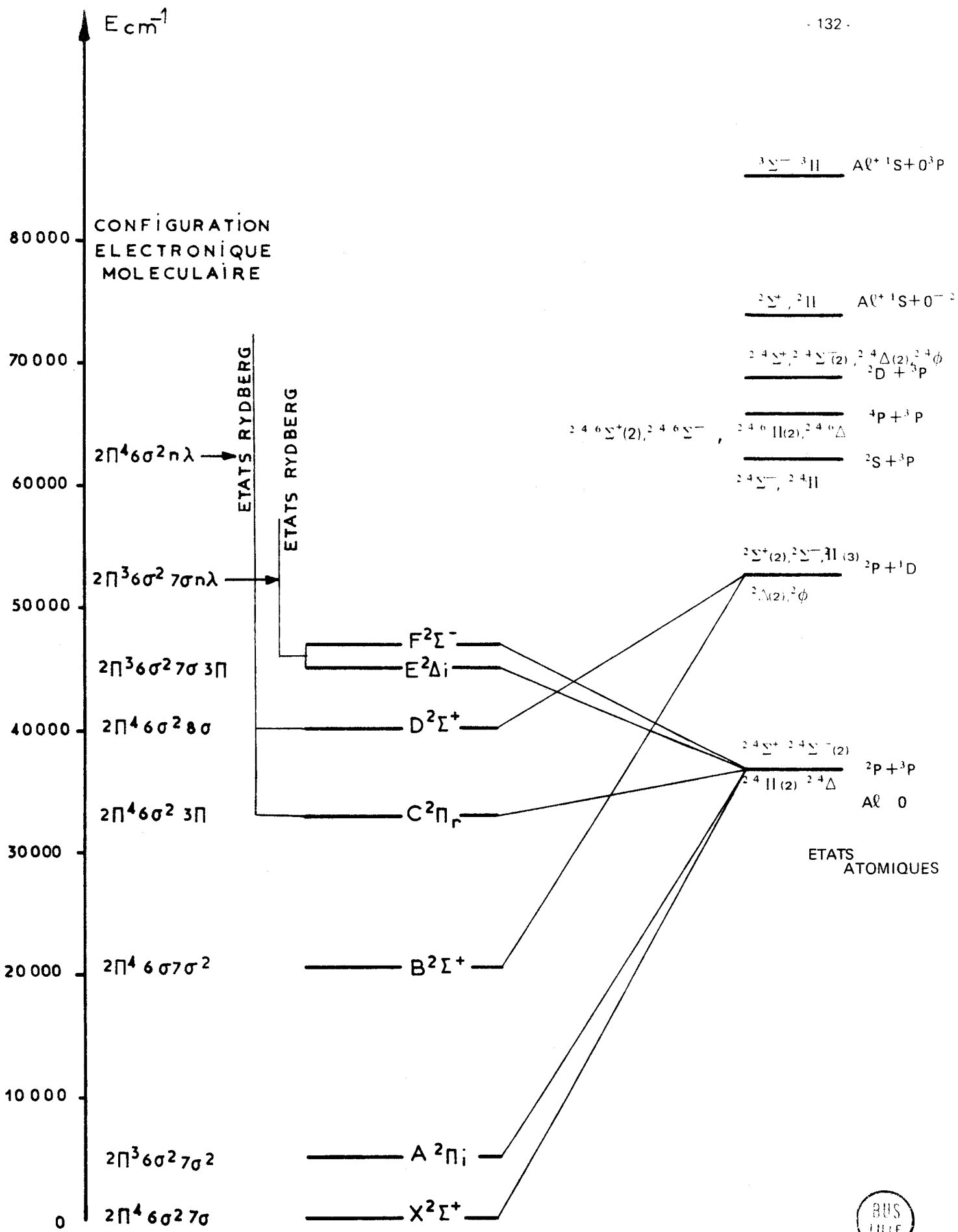


FIGURE 18
 CONFIGURATIONS ET PRODUITS DE DISSOCIATION
 DES ETATS ELECTRONIQUES DE AlO



A part la valeur de l'énergie de dissociation de l'état fondamental tiré des travaux de TYTE, les autres valeurs ont été calculées à l'aide de nos propres résultats. On notera qu'en dépit de l'imprécision de la méthode, on trouve une énergie de dissociation de l'état $B^2\Sigma^+$ plus élevée que celle des autres états, ce qui semble confirmer notre hypothèse d'une prédissociation de cet état par un état $^2\Sigma^+$ se dissociant en états atomiques $A\hat{\ell}(^2P) + O(^1D)$.

Cependant, on remarque que les états $E^2\Delta_1$ et $F^2\Sigma^-$ doivent se dissocier plus bas que leur premier niveau vibrationnel. Puisque ces états ont été effectivement observés mais avec un seul niveau vibrationnel, on peut admettre que ceci nécessite une «bosse» dans leur courbe de potentiel. Dans ces conditions, l'hypothèse de Mac Donald et Innes d'une dissociation plus élevée de l'état $E^2\Delta_1$ avec prédissociation faible par un autre état $^2\Delta$ instable représente du point de vue expérimental une bonne explication des résultats observés bien qu'elle suppose permis un croisement des deux états qui devrait être évité d'un point de vue strictement théorique(16). Les prédissociations des états $E^2\Delta_1$ et $F^2\Sigma^-$ seraient à rattacher au cas (1c) de la classification de HERZBERG.

IV - 3 - 4 - TRANSITION POSSIBLES D'INTERCOMBINAISON

Les résultats que nous avons obtenus nous permettent d'éliminer un certain nombre d'hypothèse concernant les transitions d'intercombinaisons et d'orienter nos recherches futures, en déterminant les domaines spectraux où des spectres peuvent être observés.

Nous avons vu que PRASAD avait émis l'hypothèse d'un système d'intercombinaison $D^2\Sigma^+ - B^2\Sigma^+$. Cette transition devrait être observée dans la région de 19000 cm^{-1}

Il nous semble que l'observation de ce système soit hautement improbable, car il correspond à la transition d'un état $D^2\Sigma^+$ de configuration $2\pi^4 6\sigma^2 8\sigma$ à l'état $B^2\Sigma^+$ de configuration $2\pi^4 6\sigma 7\sigma^2$ par une diexcitation, un électron 7σ passant en 6σ et l'autre passant en 8σ . Or, les transitions entre niveaux diexcités l'un par rapport à l'autre sont très faibles car du second ordre par rapport aux transitions entre états monoexcités. Toutefois, étant donné les variations probables des orbitales de même numéro d'un état à l'autre, la transition n'est pas absolument interdite. Nous estimons donc que les bandes attribuées par PRASAD à ce système sont en fait des surintensités dues à des superpositions de raies de rotation de bandes différentes d'une même séquence.

Par contre, cette étude nous permet d'ores et déjà de prévoir un certain nombre de transition observables en émission ou en absorption;

- La transition ($2\pi^3 6\sigma^2 7\sigma^2$) $A^2\pi_i \rightarrow 2\pi^4 6\sigma^2 7\sigma$ $X^2\Sigma^+$ devrait être très facilement observable dans le proche infra-rouge vers $1,9\mu$. Son observation serait d'un très grand intérêt car elle constituerait la preuve expérimentale de l'exactitude de nos hypothèses concernant la structure électronique du radical ALO et la configuration de ces états.

- La transition $E^2\Delta_i - C^2\pi_r$ est également une transition permise car elle correspond à la monoexcitation d'un électron 2π en 7σ . Ce système doit se situer dans la région 12130 cm^{-1} . Il pourrait s'agir de la transition que TYTE a observé en absorption à haute température, en tube de choc. Son attribution à une transition $C^2\Pi_r - B^2\Sigma^+$ semble fort improbable car elle correspondrait à une transition entre états diexcités l'un par rapport à l'autre.

Une autre transition d'intercombinaison possible entre états déjà connus serait la transition $F^2\Sigma^- - C^2\Pi_r$ vers 14100 cm^{-1} qui, si notre hypothèse précédente est valable, devrait apparaître dans des conditions analogues à celles utilisées par TYTE.

Il reste enfin à mettre en évidence la suite des séries de RYDBERG. Elle doit se situer dans l'ultra-violet du vide et des essais en absorption dans ce sens seront tentés.

-- BIBLIOGRAPHIE --

- (1) E. WIGNER et E.E. WITNER -- Z. Physik 51, 859 (1928)
- (2) C.E. MORE «Atomic Energy Levels» I. Natl Bur. Standards 467 (1949)
- " L.M. BRANSCOMB, D.S. BURCH. S.J. SMITH et S. GELTMAN, Phys. Rev. 111 504 (1958)
- (4) H.R. JOHNSON et F. ROMRLICH J. Chem. Phys. 30 1608 (1959)
- (5) C.W. SCHEER J. Chem.Phys. 23 569 (1955)
- (6) BRION (H). CM MOSER et M: YAMAZAKI J. Chem: Phys. 30 673 (1959)
- (7) R.K. NESBET J. Chem. Phys. 43 4403 (1965)
- (8) A.C. WAHL et P.J. BERTONCINI « The calculation of analytic SCF Wave functions for diatomic molecules: a general computer program for the CDC 3600 »
Argonne Nat. Lab. Techn. Rept n. 7271 (1964)
- (9) C.C.J. ROOTHAAN Rev. Mod. Phys. 23 69 (1951)
- (10) J. DROWART, G. DE MARIA, R.P. BURNS et MG INGRAM. J. Chem Phys. 32 1366 (1960)
- (11) D.C. TYTE Proc. Phys. Soc. 92 4 1134 (1967)
- (12) J. SCHAMPS Thèse de Spécialité n. 150 Lille (1969)
- (13) I.V. VEITS et L.V. GURVICH Dokl. Akad. Nauk. SSSR 108 659 (1956)
- (14) R.P. BURNS J. Chem Phys. 44 3307 (1966)
- (15) HERZBERG (p. 438) Spectre of Diatomic molecules D. VAN NOSTRAND
Second Edition VII 3 -- 438 (1950)
- (16) J.K. Mc DONALD, K.K. INNES J. Of Mol. Spectros. 32 501 (1969)

★ ★
★

— CONCLUSION —

Ce mémoire a été l'exposé de l'ensemble des questions abordées lors de l'étude spectroscopique du radical $\text{A}\dot{\text{O}}$. Les problèmes résolus ont été de trois ordres:

— Nous avons d'abord effectué une étude expérimentale aussi poussée que possible de la lampe à cathode creuse utilisant de l'oxygène pur comme gaz porteur. Cette étude a permis de déterminer les caractéristiques géométriques optimales de la source, ainsi que les meilleures conditions d'excitation pour obtenir des spectres parfaitement propres et bien résolus du radical $\text{A}\dot{\text{O}}$, et de mettre en évidence l'existence de deux domaines de fonctionnement distincts. Nous avons montré que le plasma cathodique n'était pas en équilibre thermodynamique en déterminant les températures de rotation et de vibration par des méthodes spectroscopiques. Il reste cependant à préciser le mode exact de formation du radical $\text{A}\dot{\text{O}}$. Pour cela, une étude comparative des raies de $\text{A}\dot{\text{O}}$, I, $\text{A}\dot{\text{O}}$ II, OI, OII et de la branche R de la bande O—O de la transition $\text{B}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Sigma^+$ serait du plus grand intérêt.

L'essentiel de notre travail a consisté en l'analyse vibrationnelle et rotationnelle des principaux systèmes du radical $\text{A}\dot{\text{O}}$. Compte-tenu de la haute résolution du spectrographe utilisé et des qualités de la source, il a été possible d'obtenir de nombreux résultats nouveaux et précis. Ceux-ci concernant principalement l'état $\text{C}^2\Pi_r$ et les états $\text{X}^2\Sigma^+$, $\text{B}^2\Sigma^+$ et $\text{D}^2\Sigma^+$ du radical $\text{A}\dot{\text{O}}$ dont les constantes ont été déterminées avec précision. Il a, en particulier, été possible de déterminer les constantes de dédoublement γ de ces trois états. Les états $\text{X}^2\Sigma^+$ et $\text{D}^2\Sigma^+$ sont réguliers et l'état $\text{B}^2\Sigma^+$ est inversé. Une forte perturbation de l'état $\text{D}^2\Sigma^+$ a été mise en évidence.

L'analyse vibrationnelle et rotationnelle de la transition $\text{C}^2\Pi_r \rightarrow \text{X}^2\Sigma^+$ a permis de déterminer les constantes de l'état $\text{C}^2\Pi_r$ que les analyses précédentes n'avaient pas précisées, en particulier la constante de dédoublement Λ , et de montrer que cet état est régulier.

Enfin, un nouvel état F a été mis en évidence.

L'ensemble de la structure électronique du radical $\text{A}\dot{\text{O}}$ a donc été étudié. La connaissance précise et aussi complète que possible que nous en avons obtenue nous a amené à tenter une interprétation théorique.

Un calcul théorique mené à l'aide de la méthode des orbitales virtuelles, à partir du calcul SCF de l'état $B^2\Sigma^+$ nous a permis d'établir une corrélation satisfaisante entre les états calculés les plus bas de AlO et les états effectivement observés. Bien qu'approchée, cette méthode nous a cependant permis de définir les configurations électroniques de ces états, leurs énergies de dissociation et de discuter l'ensemble des faits observés. Des calculs beaucoup plus élaborés sont actuellement en cours au laboratoire pour atteindre à une meilleure précision dans la localisation de ces états.

D'ores et déjà, il a été possible de déduire de cette étude l'existence probable de plusieurs transitions d'intercombinaison dont l'une à $1,9\mu$ devrait permettre de confirmer de manière irréfutable l'existence de l'état $A^2\Pi_i$. Deux autres transitions $E^2\Delta_i \rightarrow C^2\Pi_r$ et $F^2\Sigma^- \rightarrow C^2\Pi_r$ à 12130 cm^{-1} et 14100 cm^{-1} sont également possibles. Il reste aussi à mettre en évidence la suite des deux séries de RYDBERG $2\pi^46\sigma^2n\lambda$ et $2\pi^36\sigma^27\sigma n\lambda$. Cette étude doit être entreprise incessamment dans l'ultraviolet du vide.

Enfin, sera entreprise l'étude des perturbations des états $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi_i$ et $D^2\Sigma^+$ que laissent espérer les études précédentes.

★ ★
★

```

000 'BEGIN' 'COMMENT' 'CALCUL-DEFS-CONSTANTES-DE-ROTATION-ET-DE-VIBRATION';
000 'INTEGER' L;
001 'INTEGER' I, J, V1, V2, K1, K2, V, K, KP1, KP2, KPM;
002 'REAL' Y;
003 'REAL' DEFF1, DEFF2, DEFS1, DEFS2, KP, KP3, BS, BF, DF, DS, GF, GS, NUO;
004 'INTEGER' N;
005 L:=DATA;
006 N:=DATA;
007 V1:=DATA;
008 V2:=DATA;
009 TEXT("VALEURS-EXTREMES-DE-V:\");
010 EDIT("F3.0\,V1);
011 EDIT("F3.0\,V2);
012 PRINT(2);
013 K1:=DATA;
014 K2:=DATA;
015 TEXT("VALEURS-EXTREMES-DE-K:\");
016 EDIT("F3.0\,K1);
017 EDIT("F3.0\,K2);
018 PRINT(2);
019 I:=(K2-K1+2+L)*2;
020 'BEGIN' 'ARRAY' P1, P2, R1, R2, DEFS, DEFF[V1:V2,-5:100], A[1:1,1:3], B[1:1]
020 X, DX[1:3], C[1:3,1:3], AI[1:3,1:1];
021 'PROCEDURE' MOINDRCAR;
022 'CODE';
023 'PROCEDURE' MATRICE(DEFF, A, B, I);
024 'ARRAY' DEFF, A, B;
025 'INTEGER' I;
026 'BEGIN' I:=0;
027 'FOR' V:=V1 'STEP' I 'UNTIL' V2 'DO' 'FOR' K:=K1+I 'STEP' I 'UNTIL' K2 'DO' 'BEGI
027 'KP:=K+0.5;
028 KP3:=KP*KP*KP;
029 'IF' DEFF[V,K]#0 'THEN' 'BEGIN' I:=I+1;
030 B[I]:=DEFF[V,K];
031 EDIT("F5.0\,V);
032 EDIT("F3.0\,K);
033 A[1,1]:=4*KP;
034 A[1,2]:=- (6*KP+8*KP3);
035 'END';
036 'END';
037 PRINT(2);
038 'END' MATRICE;
039 'PROCEDURE' TRANSP;
040 'CODE';
041 'PROCEDURE' PROMAT;
042 'CODE';
043 'PROCEDURE' ERREUR(DX, N);
044 'VALUE' N;
045 'INTEGER' N;
046 'ARRAY' DX;
047 'BEGIN' 'INTEGER' L;
048 KP3:=0;
049 'FOR' J:=1 'STEP' I 'UNTIL' I 'DO' 'BEGIN' Y:=0;
050 'FOR' L:=1 'STEP' I 'UNTIL' N 'DO' Y:=Y+X[L]*A[J,L];
051 EDIT("F14.3\,B[J]);
052 EDIT("F14.3\,Y);
053 KP:=B[J]-Y;

```

```

054 EDIT("F20.6\,KP);
055 KP3:=KP3+KP*KP;
056 PRINT(2);
057 'END';
058 KP3:=SQRT(KP3/(1-N));
059 TEXT("ECART-TYPE\);
060 EDIT("F10.5\,KP3);
061 PRINT(2);
062 'FOR'J:=1'STEP'1'UNTIL'N'DO'DX[J]:=KP3/SQRT(C[J,J]);
063 'END'ERREUR;
064 'PROCEDURE'IMP(BF,DF);
065 'STRING'BF,DF;
066 'BEGIN'TEXT(BF);
067 EDIT("F12.6\,X[1]);
068 TEXT("+0U-\);
069 EDIT("F12.10\,DX[1]);
070 SPACE(3);
071 TEXT(DF);
072 EDIT("I5.6\,X[2]);
073 TEXT("+0U-\);
074 EDIT("L15.6\,DX[2]);
075 PRINT(2);
076 'END'IMP;
077 'FOR'V:=V1'STEP'1'UNTIL'V2'DO''FOR'K:=-5'STEP'1'UNTIL'5'DO'R1[V,K]:=
077 R2[V,K]:=P1[V,K]:=P2[V,K]:=0;
078 'FOR'V:=V1'STEP'1'UNTIL'V2'DO''FOR'K:=K1'STEP'1'UNTIL'K2+1'DO''BEGIN
078 'R1[V,K-L]:=DATA;
079 R2[V,K-L]:=DATA;
080 P1[V,K+L]:=DATA;
081 P2[V,K+L]:=DATA;
082 'END';
083 'FOR'V:=V1'STEP'1'UNTIL'V2'DO''FOR'K:=K1-L'STEP'1'UNTIL'K2+1+L'DO''B
083 EGIN'EDIT("F3.0\,K);
084 EDIT("F12.3\,R1[V,K]);
085 EDIT("F12.3\,R2[V,K]);
086 EDIT("F12.3\,P1[V,K]);
087 EDIT("F12.3\,P2[V,K]);
088 PRINT(2);
089 'END';
090 'FOR'V:=V1'STEP'1'UNTIL'V2'DO''FOR'K:=K1+1'STEP'1'UNTIL'K2'DO''BEGIN
090 'DEFF1:='IF'R1[V,K-1]=0'OR'P1[V,K+1]=0'THEN'0'ELSE'R1[V,K-1]-P1[V,K+
090 1];
091 DEFF2:='IF'R2[V,K-1]=0'OR'P2[V,K+1]=0'THEN'0'ELSE'R2[V,K-1]-P2[V,K+1
091 ];
092 DEFS1:='IF'R1[V,K]=0'OR'P1[V,K]=0'THEN'0'ELSE'R1[V,K]-P1[V,K];
093 DEFS2:='IF'R2[V,K]=0'OR'P2[V,K]=0'THEN'0'ELSE'R2[V,K]-P2[V,K];
094 DEFF[V,K]:='IF'DEFF1=0'OR'DEFF2=0'THEN'DEFF1+DEFF2'ELSE'(DEFF1+DEFF2
094 )/2;
095 DEFS[V,K]:='IF'DEFS1=0'OR'DEFS2=0'THEN'DEFS1+DEFS2'ELSE'(DEFS1+DEFS2
095 )/2;
096 EDIT("F14.3\,DEFF1);
097 EDIT("F14.3\,DEFF2);
098 EDIT("F14.3\,DEFF[V,K]);
099 EDIT("F14.3\,DEFS1);
100 EDIT("F14.3\,DEFS2);
101 EDIT("F14.3\,DEFS[V,K]);
102 PRINT(2);
103 'END';

```



```

04  MATRICE(DEF, A, B, 1);
05  MOINDRCAR(A, B, X, 1, 2);
06  BF:=X[1];
07  DF:=X[2];
08  TRANSP(A, A1);
09  PROMAT(A1, A, C, 2, 1, 2);
10  ERREUR(DX, 2);
11  IMP("BF=\,"DF=\");
12  MATRICE(DEF, A, B, 1);
13  MOINDRCAR(A, B, X, 1, 2);
14  BS:=X[1];
15  DS:=X[2];
16  TRANSP(A, A1);
17  PROMAT(A1, A, C, 2, 1, 2);
18  ERREUR(DX, 2);
19  IMP("BS=\,"DS=\");
20  'FOR'V:=V1'STEP'1'UNTIL'V2'DO''FOR'K:=K1+1'STEP'1'UNTIL'K2'DO''BEGIN
20  'DEFF[V,K]:='IF'P1[V,K]=0'OR'P2[V,K]=0'THEN'0'ELSE'P1[V,K]-P2[V,K];
21  DEFS[V,K]:='IF'R1[V,K]=0'OR'R2[V,K]=0'THEN'0'ELSE'R1[V,K]-R2[V,K];
22  'END';
23  I:=0;
24  'FOR'V:=V1'STEP'1'UNTIL'V2'DO''FOR'K:=K1+1'STEP'1'UNTIL'K2'DO''BEGIN
24  ''IF'DEFF[V,K]#0'THEN''BEGIN'I:=I+1;
25  B[I]:=DEFF[V,K];
26  EDIT("F5.0\,V);
27  EDIT("F3.0\,K);
28  A[I,1]:=K-0.5;
29  A[I,2]:=-K-0.5;
30  'END';
31  'IF'DEFS[V,K]#0'THEN''BEGIN'I:=I+1;
32  B[I]:=DEFS[V,K];
33  EDIT("F5.0\,V);
34  EDIT("F3.0\,K);
35  A[I,1]:=K+1.5;
36  A[I,2]:=-K-0.5;
37  'END';
38  'END';
39  PRINT(2);
40  MOINDRCAR(A, B, X, 1, 2);
41  GS:=X[1];
42  GF:=X[2];
43  TRANSP(A, A1);
44  PROMAT(A1, A, C, 2, 1, 2);
45  ERREUR(DX, 2);
46  IMP("GAMMAS=\,"GAMMAF=\");
47  'FOR'V:=V1'STEP'1'UNTIL'V2'DO''FOR'K:=K1+1'STEP'1'UNTIL'K2'DO''BEGIN
47  'DEFF[V,K]:='IF'R1[V,K-1]=0'OR'P1[V,K]=0'THEN'0'ELSE'R1[V,K-1]+P1[V,
47  K];
48  DEFS[V,K]:='IF'R2[V,K-1]=0'OR'P2[V,K]=0'THEN'0'ELSE'R2[V,K-1]+P2[V,K
48  ];
49  'END';
50  I:=0;
51  'FOR'V:=V1'STEP'1'UNTIL'V2'DO''FOR'K:=K1+1'STEP'1'UNTIL'K2'DO''BEGIN
51  ''IF'DEFF[V,K]#0'THEN''BEGIN'I:=I+1;
52  B[I]:=DEFF[V,K];
53  EDIT("F5.0\,V);
54  EDIT("F3.0\,K);
55  A[I,1]:=2;

```

```

> A[I,2]:=2*K*K;
7 A[I,3]:=-2*(K*K*K*K+K*K);
3 'END';
7 'IF' DEFS[V,K]#0'THEN''BEGIN'I:=I+1;
0 B[I]:=DEFS[V,K];
1 EDIT("F5.0\,V);
2 EDIT("F3.0\,K);
3 A[I,1]:=2;
4 A[I,2]:=2*K*K;
5 A[I,3]:=-2*(K*K*K*K+K*K);
6 'END';
7 'END';
8 PRINT(2);
9 MOINDRCAR(A,B,X,I,3);
0 NUO:=X[I];
1 TRANSP(A,A);
2 PROMAT(A,A,C,3,I,3);
3 ERREUR(DX,3);
4 IMP("NUO=\,"BS-BF=\);
5 SPACE(70);
6 TEXT("DF=DS=\);
7 EDIT("F12.8\,X[3]);
8 TEXT("+OU=\);
9 EDIT("F15.12\,DX[3]);
0 PRINT(2);
1 'FOR'V:=V1'STEP'I'UNTIL'V2'DO''FOR'K:=K1'STEP'I'UNTIL'N'DO''BEGIN'KP
1 I:=K+1;
2 KPM:=K-1;
3 KP2:=K+2;
4 DEFF1:=NUO+BS*KPI*KP2-DS*KPI*KPI*KP2*KP2+GS*KPI/2-BF*K*KPI+DF*K*K*KP
4 I*KPI-GF*K/2;
5 DEFF2:=NUO+BS*KPI*KP2-DS*KPI*KPI*KP2*KP2-GS*KP2/2-BF*K*KPI+DF*K*K*KP
5 I*KPI+GF*KPI/2;
6 DEFS1:=NUO+BS*K*KPM-DS*KPM*KPM*K*K+GS*KPM/2-BF*K*KPI+DF*K*K*KPI*KPI-
6 GF*K/2;
7 DEFS2:=NUO+BS*K*KPM-DS*KPM*KPM*K*K-GS*K/2-BF*K*KPI+DF*K*K*KPI*KPI+GF
7 *KPI/2;
8 EDIT("F2.0\,V);
9 EDIT("F4.0\,K);
0 'IF'K>K2'THEN''BEGIN'EDIT("F12.3\,DEFF1);
1 SPACE(12);
2 EDIT("F12.3\,DEFF2);
3 SPACE(12);
4 EDIT("F12.3\,DEFS1);
5 SPACE(12);
6 EDIT("F12.3\,DEFS2);
7 PRINT(2);
8 'END''ELSE''BEGIN'EDIT("F12.3\,DEFF1);
9 EDIT("F12.5\,R1[V,K]-DEFF1);
0 EDIT("F12.3\,DEFF2);
1 EDIT("F12.5\,R2[V,K]-DEFF2);
2 EDIT("F12.3\,DEFS1);
3 EDIT("F12.5\,P1[V,K]-DEFS1);
4 EDIT("F12.3\,DEFS2);
5 EDIT("F12.5\,P2[V,K]-DEFS2);
6 PRINT(2);
7 'END';
8 'END';

```

```

0000 *BEGIN* *COMMENT* CALCUL-DFS-CONSTANTES-DE-2-P1-2-SIG;
0000 *INTEGER* C;
0001 *INTEGER* N;
0002 *INTEGER* J,J1,J2,I,K;
0003 *REAL* JA,JB,FF1,FF2,BS,Y,DS,NUO1,E,ST,GS1,GS2,JC,P,BF,DF,GF;
0004 *REAL* A1,B1,C1,A12,B12,C12,A2,B2,C2,A21,B21,C21;
0005 N:=DATA;
0006 J1:=DATA;
0007 TEXT("J1=");
0008 EDIT("F10.0\,J1);
0009 SPACE(3);
0010 J2:=DATA;
0011 TEXT("J2=");
0012 EDIT("F10.0\,J2);
0013 PRINT(2);
0014 I:=(J2-J1+1)*12;
0015 *BEGIN* *ARRAY* A11:1,1:51,P1,P2,F1,P2,P12,Q1,012,P12,P21,Q2,Q21,P21(
0015 1:J2),OXT1:51,B11:11;
0016 *PROCEDURE* MOINDRCAR;
0017 *CODE* ;
0018 *PROCEDURE* MAT1(JA,JB,JC);
0019 *VALUE* JA,JB,JC;
0020 *REAL* JA,JB,JC;
0021 *BEGIN* ST:=SQRT(4*BS*BS*JA*JA+E*E-4*E*BS);
0022 A11,11:=P*(JA*JA-1-(2*BS*JA*JA-E)/ST);
0023 A11,21:=P*((E/2-BS)/ST);
0024 A11,31:=-P*JB*JB*JB*JB;
0025 A11,41:=P;
0026 A11,51:=P*JC/2;
0027 *END* MAT1;
0028 *REAL* *PROCEDURE* FS1(JA,JB,JC);
0029 *VALUE* JA,JB,JC;
0030 *REAL* JA,JB,JC;
0031 FS1:=BS*(JA*JA-1-SQRT(4*JA*JA+Y*(Y-4))/2)-DS*JB*JB*JB*JB*GS1*JC/2;
0032 *PROCEDURE* MAT2(JA,JB,JC);
0033 *VALUE* JA,JB,JC;
0034 *REAL* JA,JB,JC;
0035 *BEGIN* ST:=SQRT(4*BS*BS*JA*JA+E*E-4*E*BS);
0036 A11,11:=P*(JA*JA-1+(2*BS*JA*JA-E)/ST);
0037 A11,21:=P*((E/2-BS)/ST);
0038 A11,31:=-P*JB*JB*JB*JB;
0039 A11,41:=P;
0040 A11,51:=0;
0041 *END* MAT2;
0042 *REAL* *PROCEDURE* FS2(JA,JB,JC);
0043 *VALUE* JA,JB,JC;
0044 *REAL* JA,JB,JC;
0045 FS2:=BS*(JA*JA-1+SQRT(4*JA*JA+Y*(Y-4))/2)-DS*JB*JB*JB*JB*GS2*JC*JC
0046 C:=0;
0047 TEXT("VALEURS-INITIALES\");
0048 PRINT(1);
0049 BS:=DATA;
0050 TEXT("BS=");
0051 EDIT("L15.6\,BS);
0052 SPACE(3);
0053 E:=DATA;

```




```

0054 TEXT("E=\");
0055 EDIT("L15.6\F");
0056 SPACE(3);
0057 Y:=E/BS;
0058 DS:=DATA;
0059 TEXT("NS=\");
0060 EDIT("L15.6\,DS);
0061 SPACE(3);
0062 NUO1:=DATA;
0063 TEXT("NUO1=\");
0064 EDIT("L15.6\,NUO1);
0065 SPACE(3);
0066 PRINT(2);
0067 BF:=DATA;
0068 TEXT("BF=\");
0069 EDIT("L15.6\,BF);
0070 SPACE(3);
0071 DF:=DATA;
0072 TEXT("DF=\");
0073 EDIT("L15.6\,DF);
0074 SPACE(3);
0075 GF:=DATA;
0076 TEXT("GF=\");
0077 EDIT("L15.6\,GF);
0078 PRINT(2);
0079 TEXT("GSI=\");
0080 GSI:=DATA;
0081 EDIT("L15.6\,GSI);
0082 TEXT("G21=\");
0083 G52:=DATA;
0084 EDIT("L15.6\,G52);
0085 PRINT(2);
0086 TEXT("DONES=\");
0087 PRINT(3);
0088 *FOR J:=J1 STEP 1 UNTIL J2 DO *BEGIN PI(J):=DATA;
0089 EDIT("L15.6\,PI(J));
0090 Q1(J):=DATA;
0091 EDIT("L15.6\,Q1(J));
0092 RI(J):=DATA;
0093 EDIT("L15.6\,RI(J));
0094 PI2(J):=DATA;
0095 EDIT("L15.6\,PI2(J));
0096 Q12(J):=DATA;
0097 EDIT("L15.6\,Q12(J));
0098 RI2(J):=DATA;
0099 EDIT("L15.6\,RI2(J));
0100 PRINT(2);
0101 P2(J):=DATA;
0102 EDIT("L15.6\,P2(J));
0103 Q2(J):=DATA;
0104 EDIT("L15.6\,Q2(J));
0105 R2(J):=DATA;
0106 EDIT("L15.6\,R2(J));
0107 P21(J):=DATA;
0108 EDIT("L15.6\,P21(J));
0109 Q21(J):=DATA;
0110 EDIT("L15.6\,Q21(J));
0111 R21(J):=DATA;

```

```

0112 EDIT("L15.6\,R21[J]);
0113 PRINT(1);
0114 'END';
0115 DEBUT:I:=0;
0116 C:=C+1;
0117 'FOR'J:=J1'STEP'1'UNTIL'J2'DO'BEGIN'JA:=J;
0118 JB:=J+1;
0119 JC:=JB+1;
0120 P:=1;
0121 FF1:=BF*JA*JB-DF*JA*JA*JB*JB+GF*JA/2;
0122 FF2:=BF*JB*(JB+1)-DF*JB*JB*(JB+1)*(JB+1)-GF*(JB+1)/2;
0123 'IF'P1[J]#0'THEN'BEGIN'I:=I+1;
0124 B[I]:=P*(P1[J]+FF1-NUO1-FSI(J,J-0.5,J));
0125 MATI(J,J-0.5,J);
0126 EDIT("L15.6\,B[I]);
0127 SPACE(5);
0128 'FOR'K:=1'STEP'1'UNTIL'5'DO'EDIT("L15.6\,A[I,K]);
0129 PRINT(2);
0130 'END';
0131 'IF'Q1[J]#0'THEN'BEGIN'I:=I+1;
0132 B[I]:=P*(Q1[J]+FF1-NUO1-FSI(JB,J+0.5,-JB));
0133 MATI(JB,J+0.5,-JB);
0134 EDIT("L15.6\,B[I]);
0135 SPACE(5);
0136 'FOR'K:=1'STEP'1'UNTIL'5'DO'EDIT("L15.6\,A[I,K]);
0137 PRINT(2);
0138 'END';
0139 'IF'R1[J]#0'THEN'BEGIN'I:=I+1;
0140 B[I]:=P*(R1[J]+FF1-NUO1-FSI(JC,J+1.5,JC));
0141 MATI(JC,J+1.5,JC);
0142 EDIT("L15.6\,B[I]);
0143 SPACE(5);
0144 'FOR'K:=1'STEP'1'UNTIL'5'DO'EDIT("L15.6\,A[I,K]);
0145 PRINT(2);
0146 'END';
0147 'IF'P12[J]#0'THEN'BEGIN'I:=I+1;
0148 B[I]:=P*(P12[J]+FF2-NUO1-FSI(JA,J-0.5,-J));
0149 MATI(JA,J-0.5,-J);
0150 EDIT("L15.6\,B[I]);
0151 SPACE(5);
0152 'FOR'K:=1'STEP'1'UNTIL'5'DO'EDIT("L15.6\,A[I,K]);
0153 PRINT(2);
0154 'END';
0155 'IF'Q12[J]#0'THEN'BEGIN'I:=I+1;
0156 B[I]:=P*(Q12[J]+FF2-NUO1-FSI(JB,J+0.5,JB));
0157 MATI(JB,J+0.5,JB);
0158 EDIT("L15.6\,B[I]);
0159 SPACE(5);
0160 'FOR'K:=1'STEP'1'UNTIL'5'DO'EDIT("L15.6\,A[I,K]);
0161 PRINT(2);
0162 'END';
0163 'IF'R12[J]#0'THEN'BEGIN'I:=I+1;
0164 B[I]:=P*(R12[J]+FF2-NUO1-FSI(JC,J+1.5,-JC));
0165 MATI(JC,J+1.5,-JC);
0166 EDIT("L15.6\,B[I]);
0167 SPACE(5);
0168 'FOR'K:=1'STEP'1'UNTIL'5'DO'EDIT("L15.6\,A[I,K]);
0169 PRINT(2);

```



```

0170      *END* ;
0171      *IF P2(JJ)#0 THEN *BEGIN I:=I+1 ;
0172      B(IJ):=P*(P2(JJ)+FF2-NU01-FFS2(JA,JB+0.5,0)) ;
0173      MAT2(JA,JB+0.5,0) ;
0174      EDIT("L15.6\,B(IJ)) ;
0175      SPACE(5) ;
0176      *FOR K:=1 STEP 1 UNTIL 5 DO EDIT("L15.6\,A(I,K)) ;
0177      PRINT(2) ;
0178      *END* ;
0179      *IF Q2(JJ)#0 THEN *BEGIN I:=I+1 ;
0180      B(IJ):=P*(Q2(JJ)+FF2-NU01-FFS2(JB,JB+0.5,0)) ;
0181      MAT2(JB,JB+0.5,0) ;
0182      EDIT("L15.6\,B(IJ)) ;
0183      SPACE(5) ;
0184      *FOR K:=1 STEP 1 UNTIL 5 DO EDIT("L15.6\,A(I,K)) ;
0185      PRINT(2) ;
0186      *END* ;
0187      *IF R2(JJ)#0 THEN *BEGIN I:=I+1 ;
0188      B(IJ):=P*(R2(JJ)+FF2-NU01-FFS2(JB+1,JB+1.5,0)) ;
0189      MAT2(JB+1,JB+1.5,0) ;
0190      EDIT("L15.6\,B(IJ)) ;
0191      SPACE(5) ;
0192      *FOR K:=1 STEP 1 UNTIL 5 DO EDIT("L15.6\,A(I,K)) ;
0193      PRINT(2) ;
0194      *END* ;
0195      *IF P21(JJ)#0 THEN *BEGIN I:=I+1 ;
0196      B(IJ):=P*(P21(JJ)+FF1-NU01-FFS2(JA,JA+0.5,0)) ;
0197      MAT2(JA,JA+0.5,0) ;
0198      EDIT("L15.6\,B(IJ)) ;
0199      SPACE(5) ;
0200      *FOR K:=1 STEP 1 UNTIL 5 DO EDIT("L15.6\,A(I,K)) ;
0201      PRINT(2) ;
0202      *END* ;
0203      *IF Q21(JJ)#0 THEN *BEGIN I:=I+1 ;
0204      B(IJ):=P*(Q21(JJ)+FF1-NU01-FFS2(JB,JB+0.5,0)) ;
0205      MAT2(JB,JB+0.5,0) ;
0206      EDIT("L15.6\,B(IJ)) ;
0207      SPACE(5) ;
0208      *FOR K:=1 STEP 1 UNTIL 5 DO EDIT("L15.6\,A(I,K)) ;
0209      PRINT(2) ;
0210      *END* ;
0211      *IF R21(JJ)#0 THEN *BEGIN I:=I+1 ;
0212      B(IJ):=P*(R21(JJ)+FF1-NU01-FFS2(JC,JC+0.5,0)) ;
0213      MAT2(JC,JC+0.5,0) ;
0214      EDIT("L15.6\,B(IJ)) ;
0215      SPACE(5) ;
0216      *FOR K:=1 STEP 1 UNTIL 5 DO EDIT("L15.6\,A(I,K)) ;
0217      PRINT(2) ;
0218      *END* ;
0219      *ENDJ* ;
0220      JA:=0 ;
0221      *FOR J:=1 STEP 1 UNTIL 1 DO JA:=JA+B(J)*B(J) ;
0222      JA:=SQRT(JA/(1-4)) ;
0223      TEXT("ECARTTYPE=\");
0224      EDIT("L15.6\,JA) ;
0225      PRINT(2) ;
0226      MOINDRCAR(A,B,DX,1,5) ;
0227      TEXT("BS=\");

```

```

0228 EDIT("L15.6\,BS);
0229 EDIT("L15.6\,DX[1]);
0230 BS:=BS+DX[1];
0231 EDIT("L18.6\,BS);
0232 PRINT(1);
0233 TEXT("E=\);
0234 EDIT("L15.6\,E);
0235 EDIT("L15.6\,DX[2]);
0236 E:=E+DX[2];
0237 EDIT("L18.6\,E);
0238 Y:=E/BS;
0239 TEXT("Y=\);
0240 EDIT("L15.6\,Y);
0241 PRINT(1);
0242 TEXT("DS=\);
0243 EDIT("L15.6\,DS);
0244 EDIT("L15.6\,DX[3]);
0245 DS:=DS+DX[3];
0246 EDIT("L18.6\,DS);
0247 PRINT(1);
0248 TEXT("NUO1=\);
0249 EDIT("L15.6\,NUO1);
0250 EDIT("L15.6\,DX[4]);
0251 NUO1:=NUO1+DX[4];
0252 EDIT("L18.6\,NUO1);
0253 PRINT(1);
0254 TEXT("GS1=\);
0255 EDIT("L15.6\,GS1);
0256 EDIT("L15.6\,DX[5]);
0257 GS1:=GS1+DX[5];
0258 EDIT("L15.6\,GS1);
0259 EDIT("L15.6\,GS2);
0260 PRINT(1);
0261 'GOTO' 'IF' 'C=5' THEN 'FIN' ELSE 'DEBUT';
0262 FIN: 'COMMENT' 'CALCUL-THEORIQUE-DE-BA5DE271-2SIG-A-PARTIR-DE-CONSTANTE'
0262 S-CALCULEES;
0262 SPACE(3);
0263 TEXT("J\);
0264 SPACE(4);
0265 TEXT("P1\);
0266 SPACE(7);
0267 TEXT("Q1\);
0268 SPACE(7);
0269 TEXT("R1\);
0270 SPACE(7);
0271 TEXT("P12\);
0272 SPACE(6);
0273 TEXT("Q12\);
0274 SPACE(6);
0275 TEXT("R12\);
0276 SPACE(6);
0277 TEXT("P2\);
0278 SPACE(7);
0279 TEXT("Q2\);
0280 SPACE(7);
0281 TEXT("R2\);
0282 SPACE(7);
0283 TEXT("P21\);

```



```

0284 SPACE(6);
0285 TEXT("Q21\");
0286 SPACE(6);
0287 TEXT("R21\");
0288 PRINT(2);
0289 *FOR J:=0 STEP 1 UNTIL N*DO *BEGIN JA:=J;
0290 JB:=J+1;
0291 JC:=J+2;
0292 FF1:=BF*JA*JB-DF*JA*JA*JB*JB+GF*JA/2;
0293 FF2:=BF*JB*JC-DF*JB*JB*JC*JC-GF*JC/2;
0294 A1:=NU01-FF1+F51(J,J-0.5,J);
0295 EDIT("F4.1\,J+0.5);
0296 EDIT("F9.2\,A1);
0297 B1:=NU01-FF1+F51(JB,J+0.5,-JB);
0298 EDIT("F9.2\,B1);
0299 C1:=NU01-FF1+F51(JC,J+1.5,JC);
0300 EDIT("F9.2\,C1);
0301 A2:=NU01-FF2+F51(J,J-0.5,-J);
0302 EDIT("F9.2\,A2);
0303 B2:=NU01-FF2+F51(JB,J+0.5,JB);
0304 EDIT("F9.2\,B2);
0305 C2:=NU01-FF2+F51(JC,J+1.5,-JC);
0306 EDIT("F9.2\,C2);
0307 A2:=NU01-FF2+F52(JA,J-0.5,0);
0308 EDIT("F9.2\,A2);
0309 B2:=NU01-FF2+F52(JB,JA+0.5,0);
0310 EDIT("F9.2\,B2);
0311 C2:=NU01-FF2+F52(JC,JB+0.5,0);
0312 EDIT("F9.2\,C2);
0313 A21:=NU01-FF1+F52(JA,JA-0.5,0);
0314 EDIT("F9.2\,A21);
0315 B21:=NU01-FF1+F52(JB,JB-0.5,0);
0316 EDIT("F9.2\,B21);
0317 C21:=NU01-FF1+F52(JC,JC-0.5,0);
0318 EDIT("F9.2\,C21);
0319 PRINT(2);
0320 *END*;
0321 *END*;
0322 *END*

```

FIN DE COMPILATION

Analyse rotationnelle du système $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$

N	R ₁	R ₂	P ₁	P ₂
0	20636,362	-	-	-
1	37,482	20637,482	20633,773	20633,886
2	38,549	38,549	32,432	32,545
3	39,539	39,539	31,015	31,128
4	40,388	40,388	29,544	29,628
5	41,230	41,230	27,958	28,059
6	42,021	42,021	26,314	26,408
7	42,768	42,768	24,601	24,710
8	43,309	43,309	22,806	22,900
9	43,897	43,897	20,917	21,062
10	44,376	44,376	19,000	19,112
11	44,634	44,634	16,989	17,112
12	44,848	45,159	14,910	15,065
13	45,159	45,389	12,739	12,915
14	-	-	10,504	10,681
15	-	-	08,214	08395
16	-	-	05,824	06,029
17	-	-	03,383	03,593
18	-	-	00,854	01,081
19	45,159	45,389	20598,249	20598,494
20	44,848	45,159	95,588	95,840
21	44,634	44,783	92,838	93,101
22	44,043	44,376	90,027	90,297
23	43,469	43,897	87,135	87,416
24	43,008	43,309	84,168	84,474
25	42,304	42,681	81,131	81,455
26	41,600	41,948	78,030	78,350
27	40,838	41,230	74,844	75,179
28	39,956	40,337	71,596	71,955
29	38,999	39,416	68,230	68,621
30	37,965	38,421	64,862	65,210
31	36,870	37,294	61,420	61,771
32	35,720	36,148	57,836	58,234
33	34,480	34,941	54,215	54,635
34	33,186	33,621	50,531	50,958



N	R ₁	R ₂	P ₁	P ₂
35	20631,758	20632,222	20546,764	20547,218
36	30,292	30,747	42,908	43,370
37	28,758	29,237	39,030	39,495
38	27,121	27,643	35,022	35,533
39	25,445	25,952	30,962	31,451
40	23,682	24,167	26,826	27,358
41	21,909	22,372	22,649	23,192
42	19,915	20,436	18,333	18,857
43	17,922	18,464	13,976	14,496
44	15,864	16,446	09,554	10,101
45	13,702	14,292	05,082	05,616
46	11,440	12,042	00,502	01,025
47	09,193	09,785	20495,825	20496,440
48	06,795	07,420	91,141	91,717
49	04,307	04,968	86,329	86,922
50	01,821	02,463	81,456	82,073
51	20599,227	20599,836	76,458	77,171
52	96,547	97,171	71,482	72,134
53	93,792	94,439	66,400	67,090
54	90,895	91,587	-	-
55	88,003	88,741	-	-



N	R ₁	R ₂	P ₁	P ₂
2	20536,244	20536,244	-	-
3	37,210	37,210	-	-
4	38,125	38,125	20527,304	20527,358
5	38,984	38,984	25,762	25,762
6	39,738	39,738	24,095	24,223
7	40,482	40,482	22,396	22,507
8	41,026	41,026	20,637	20,744
9	41,631	41,631	18,857	18,975
10	42,128	42,128	16,898	17,013
11	42,540	42,540	14,921	15,035
12	42,908	42,908	12,910	13,064
13	-	-	10,751	10,936
14	-	-	08,568	08,792
15	-	-	06,310	06,534
16	-	-	04,010	04,217
17	-	-	01,615	01,843
18	-	-	20499,136	20499,364
19	-	-	96,568	96,846
20	-	-	93,966	94,236
21	42,540	42,908	91,273	91,603
22	42,128	42,540	88,513	88,871
23	41,631	41,996	85,725	86,031
24	41,255	41,545	82,857	83,155
25	40,672	40,960	79,845	80,189
26	39,942	40,314	76,799	77,171
27	39,290	39,563	73,679	74,105
28	38,433	38,855	70,572	70,968
29	37,454	37,996	67,090	67,278

B A N D E 1-0

N	R ₁	R ₂	P ₁	P ₂
5	-	-	21491,128	21491,128
6	21504,813	21504,813	89,467	89,467
7	05,443	05,443	87,691	87,691
8	06,010	06,010	85,837	85,837
9	06,498	06,498	83,872	83,872
10	-	-	81,867	81,867
11	-	-	79,704	79,842
12	-	-	77,516	77,648
13	07,481	07,481	75,235	75,391
14	07,481	07,481	72,954	73,026
15	07,481	07,481	70,464	70,654
16	-	-	67,950	68,154
17	-	-	65,352	65,576
18	-	-	62,689	62,890
19	-	-	59,906	60,160
20	06,010	06,209	57,071	57,311
21	05,443	05,654	54,142	54,417
22	04,813	05,030	51,129	51,410
23	-	-	48,046	48,337
24	-	-	-	-
25	-	-	41,617	41,936
26	01,404	01,739	38,299	38,633
27	00,366	00,711	34,863	35,229
28	21499,240	21499,601	31,367	31,714
29	98,021	98,411	27,793	28,127
30	96,696	97,066	24,119	24,497
31	95,416		20,395	20,737
32	93,875	94,311	16,545	16,962
33	92,319	92,756	12,628	13,049
34	90,707	91,128	08,639	09,071
35	88,954	89,467	04,564	05,016
36	87,174	87,691	00,410	00,854
37	85,278	86,328	21396,108	21396,531

N	R ₁	R ₂	P ₁	P ₂
5	-	-	22346,815	22346,815
6	-	-	45,048	45,048
7	22361,020	22361,020	43,214	43,214
8	61,333	61,619	41,258	41,258
9	-	-	39,254	39,254
10	-	-	37,211	37,211
11	-	-	35,081	35,081
12	-	-	32,767	32,824
13	-	-	30,247	30,506
14	-	-	27,811	28,026
15	-	-	-	-
16	-	-	22,485	22,617
17	61,333	61,619	19,854	20,091
18	60,800	61,020	16,992	17,264
19	60,350	60,522	14,061	14,345
20	59,694	59,976	11,069	11,472
21	58,914	59,157	07,951	08,235
22	58,020	58,298	04,755	05,044
23	57,113	57,404	01,460	01,714
24	56,092	56,448	22298,075	22298,372
25	54,987	55,310	94,581	94,887
26	53,785	53,952	91,037	91,426
27	52,486	52,843	87,454	87,745
28	51,118	51,430	79,827	80,189
29	49,705	50,013	79,827	80,189
30	48,139	48,456	75,972	76,310
31	46,358	46,815	71,944	72,323
32	44,612	45,048	-	-
33	42,797	43,214	63,649	64,028
34	40,810	41,258	-	-
35	38,837	39,254	54,945	55,384
36	36,645	37,211	50,484	51,098
37	34,410	34,730	45,961	46,383
38	32,226	32,429	-	-
39	29,694	29,970	-	-

N	R ₁	R ₂	P ₁	P ₂
1	21390,735	21390,735	21387,451	21387,451
2	91,859	91,859	86,100	86,100
3	92,825	92,825	84,647	84,647
4	93,722	93,722	83,010	83,170
5	94,536	94,536	81,547	81,547
6	95,248	95,248	79,832	79,832
7	95,866	95,866	-	-
8	96,531	96,531	76,308	76,308
9	96,969	96,969	74,420	74,432
10	97,379	97,379	72,350	72,449
11	-	-	70,311	70,404
12	-	-	68,147	68,281
13	-	-	65,795	66,060
14	-	-	63,600	63,784
15	-	-	61,236	61,406
16	97,886	98,086	58,757	58,966
17	97,712	97,886	56,144	56,430
18	97,379	97,712	53,580	53,820
19	96,969	97,379	-	-
20	96,531	96,969	48,087	48,371
21	96,108	96,531	45,221	45,510
22	95,518	95,866	42,284	42,603
23	94,862	95,248	39,276	39,586
24	94,124	94,536	36,163	36,509
25	93,304	93,722	33,008	33,322
26,	92,358	92,825	29,697	30,089
27	91,404	91,859	26,371	26,760
28	90,352	90,735	22,969	23,377
29	89,232	89,673	19,466	19,894
30	87,932	88,401	15,891	16,318
31	86,660	87,115	12,226	12,641
32	85,276	85,723	08,484	08,949
33	83,647	84,287	04,693	05,143
34	82,239	82,757	00,783	01,278



N	R ₁	R ₂	P ₁	P ₂
35	80,607	81,124	21296,836	21297,321
36	-	-	92,807	93,077
37	77,102	77,694	88,668	89,187
38	75,233	75,778	84,439	84,992
39	73,278	73,790	80,181	80,687
40	71,253	71,827	75,754	76,428
41	69,062	69,654	71,501	71,972
42	66,894	67,512	66,815	67,733
43	64,590	65,231	-	-
44	62,321	62,908	-	-
45	59,829	60,456	-	-
46	57,287	57,969	-	-
47	54,706	55,317	-	-
48	52,020	52,662	-	-
49	49,260	49,886	-	-
50	46,360	47,068	-	-
51	43,405	44,123	-	-
52	40,318	41,865	-	-
53	37,287	38,289	-	-

BUS
LILLE

N	R ₁	R ₂	P ₁	P ₂
1	22239,288	22239,280	-	-
2	40,223	40,358		
3	41,262	41,435	22232,921	22232,995
4	42,079	42,157	31,340	31,453
5	-	42,879	29,847	29,999
6	43,273	43,478	28,019	28,150
7	44,017	44,017	26,266	26,344
8	44,422	44,422	24,344	24,466
9	44,800	44,800	22,344	22,496
10	-	-	20,332	20,505
11	-	-	18,307	18,532
12	-	-	15,922	-
13	-	-	13,686	-
14	-	-	11,151	11,381
15	-	-	08,617	08,827
16	-	-	06,036	06,235
17	44,422	44,800	03,334	03,661
18	44,017	44,422	00,583	00,802
19	43,470	43,857	22197,807	22197,959
20	42,879	43,278	94,740	95,095
21	42,157	42,544	91,691	91,985
22	41,435	41,775	88,634	88,851
23	40,566	40,914	85,342	85,747
24	39,593	39,954	82,056	82,388
25	38,641	38,856	78,679	78,996
26	37,386	37,868	75,200	75,437
27	36,174	36,539	71,707	71,940
28	34,871	35,261	67,997	68,997
29	33,381	33,937	64,223	64,223

N	R ₁	R ₂	P ₁	P ₂
30	22231,870	22232,256	22160,378	22160,821
31	30,320	30,789	56,468	56,891
32	28,644	29,096	52,470	52,895
33	26,961	27,312	48,338	48,828
34	24,973	25,503	44,155	44,681
35	23,069	23,594	40,052	40,558
36	21,017	21,598	35,495	36,116
37	18,875	19,439	-	-
38	16,651	17,175	-	-
39	14,505	14,908	-	-
40	11,983	12,529	-	-
41	09,609	10,033	-	-
42	06,997	07,538	-	-



N	R ₁	R ₂	P ₁	P ₂
2	-	-	21282,978	21282,978
3	-	-	81,717	81,717
4	-	-	80,181	80,181
5	-	-	78,629	78,629
6	21292,353	21292,353	76,911	77,032
7	93,077	93,077	75,343	75,343
8	93,372	93,481	73,584	73,584
9	93,948	93,948	71,501	71,668
10	94,362	94,362	69,630	69,745
11	94,684	94,684	67,469	67,733
12	-	-	65,468	65,624
13	-	-	63,302	63,489
14	-	-	61,035	61,241
15	-	-	58,753	58,904
16	-	-	56,270	56,534
17	-	-	53,795	54,067
18	-	-	51,232	51,504
19	94,684	94,684	48,584	48,885
20	94,362	94,362	45,891	46,126
21	93,948	93,948	43,063	43,389
22	93,372	93,481	40,205	40,546
23	92,807	93,077	37,255	37,616
24	92,157	92,353	34,233	34,589
25	91,416	91,658	31,107	31,557
26	90,576	90,887	27,933	28,490
27	89,616	89,983	24,821	25,166
28	88,945	89,187	21,375	21,843
29	87,575	88,203	18,002	18,440
30	86,658	87,158	14,487	14,978
31	85,250	85,972	10,945	11,416
32	83,974	84,439	07,219	07,790
33	82,107	82,978	03,596	04,095

N	R ₁	R ₂	P ₁	P ₂
1	-	-	22125,425	22125,425
2	22129,878	22129,878	24,030	24,083
3	30,764	30,764	22,601	22,601
4	31,608	31,608	21,146	21,146
5	32,366	32,366	19,489	19,489
6	32,968	32,968	17,810	17,810
7	33,502	33,502	15,066	16,066
8	33,971	33,971	14,216	14,271
9	34,376	34,376	12,269	12,400
10	-	-	09,969	10,281
11	-	-	08,123	08,236
12	-	-	05,901	06,116
13	-	-	03,635	03,831
14	-	-	01,246	01,442
15	-	-	22098,818	22099,016
16	34,693	25,002	96,254	96,518
17	34,376	34,693	93,617	93,921
18	33,971	34,376	90,917	91,255
19	33,502	33,971	88,077	88,430
20	32,968	33,360	85,286	85,563
21	32,366	32,731	82,226	82,556
22	31,608	31,929	79,210	79,573
23	30,764	31,137	76,062	76,421
24	29,874	30,293	72,792	73,187
25	28,884	29,293	69,558	69,921
26	27,790	28,246	66,051	66,458
27	26,593	27,081	62,617	63,041
28	25,425	25,840	59,031	59,529
29	24,083	24,530	55,384	55,862
30	22,601	23,127	51,648	52,133
31	21,146	21,612	47,854	48,342
32	19,489	20,017	43,948	44,458
33	17,810	18,362	39,998	40,476

N	R ₁	R ₂	P ₁	P ₂
10	-	-	21173,620	21173,620
11	-	-	71,833	71,833
12	-	-	69,775	69,775
13	-	-	67,686	67,686
14	-	-	65,337	65,337
15	-	-	62,831	62,831
16	-	-	60,679	60,679
17	-	-	58,432	58,432
18	21198,976	21198,640	53,476	53,051
19	98,640	98,177	50,735	50,365
20	98,177	97,742	48,079	47,656
21	97,742	97,256	45,296	44,852
22	97,256	96,613	42,415	41,889
23	96,613	95,984	39,504	39,037
24	95,984	95,352	36,514	35,975
25	95,279	94,589	33,414	32,887
26	-	-	30,247	29,693

AUS
LILLE

TRANSITION $C^2\Pi_r \rightarrow X^2\Sigma^+$ Bande (O-O)₁

J	R ₁₁	Q ₁₁	P ₁₁
12,5	33027,86	33012,06	-
13,5	28,62	11,31	32995,69
14,5	29,28	10,69	93,35
15,5	29,87	10,11	91,64
16,5	30,35	09,30	89,68
17,5	-	08,38	87,40
18,5	-	07,58	85,60
19,5	-	06,59	83,39
20,5	-	05,41	81,09
21,5	-	04,28	78,73
22,5	-	02,98	76,39
23,5	-	01,65	73,86
24,5	-	00,06	71,12
25,5	-	32998,57	68,92
26,5	-	96,93	65,56
27,5	-	95,20	62,56
28,5	-	93,36	59,32
29,5	-	91,64	55,85

BUS
LILLE

Bande (O-O)₂

J	R ₂₂	Q ₂₂	P ₂₂
4,5	-	33079,32	-
5,5	-	78,30	-
6,5	-	77,16	33068,95
7,5	33086,13	75,71	66,70
8,5	86,06	74,64	64,32
9,5	85,88	73,39	61,81
10,5	85,42	71,92	59,14
11,5	85,15	70,39	56,50
12,5	84,83	68,85	53,81
13,5	84,65	67,12	50,59
14,5	84,01	65,26	48,11
15,5	83,29	63,45	45,58
16,5	82,51	61,40	41,64
17,5	81,54	59,08	38,58
18,5	80,75	56,54	34,93
19,5	79,32	53,38	-
20,5	-	49,53	-
21,5	-	45,48	-
22,5	-	40,64	-

