

50376
N° d'ordre 300
1972
9

50376
1972
9

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE SPECIALITE EN PHYSIQUE
(Option Spectroscopie)

par

Hubert LAVENDY



**Etude du spectre d'émission du
radical AIS en régime d'arc**

*

Soutenue le 10 MARS 1972 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury.	M. SCHILTZ	Président
	M. BECART	Rapporteur
	M. WERTHEIMER	Examineur
	M. MAHIEU	Examineur

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

M. H. LEFEBVRE, 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, CAMPE 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

M. 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. BIAYS Pierre	Géographie
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET 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. DEFRETIN René	Biologie Marine
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Radio-Electricité-Electronique
M. GEHU Jean-Marie	Institut Agricole
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. JOLY Robert	Biologie Animale (Amiens)
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique

PROFESSEURS TITULAIRES (suite)

- .. POUZET Pierre
- .. SCHWARTZ Marie-Hélène
- .. TILLIEU Jacques
- .. TRIDOT Gabriel
- .. VILLANT Jean
- .. VIDAL Pierre
- .. VIVIER Emile
- .. WERTHEIMER Raymond

- .. Informatique
- .. Analyse Supérieure
- .. Physique Théorique
- .. Chimie
- .. Mathématiques
- .. Automatique
- .. Biologie Animale
- .. Physique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

- .. BOUTISSET Simon
- .. DELHAYE Michel
- .. FLATRES Pierre
- .. LEBRUN André
- .. LINDER Robert
- .. LINCQUIN Michel
- .. PARREAU Michel
- .. PRUDHOMME Rémy
- .. SCHILTZ René

- .. Physiologie animale
- .. Chimie
- .. Géographie
- .. Electronique
- .. Botanique
- .. Chimie Physique
- .. Mathématiques Appliquées
- .. Droit et Sciences Economiques
- .. Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

- .. BELLET Jean
- .. BILLARD Jean
- .. BODARD Marcel
- .. BOILLLET Pierre
- .. DERCOURT Jean-Michel
- .. DEVRAINNE Pierre
- .. GOUDMAND Pierre
- .. GRUSON Laurent
- .. GUILBAULT Pierre
- .. LACOSTE Louis
- .. LANDAIS Jean
- .. LEHMANN Daniel
- .. LOUCHEUX Claude
- .. MARES Serge
- .. Mlle MARQUET Simone
- .. MONTEL Marc
- .. PANET Marius
- .. PROUVOST Jean

- .. Physique
- .. Physique
- .. Botanique
- .. Physique
- .. Géologie
- .. Chimie Minérale
- .. Chimie Physique
- .. Mathématiques
- .. Biologie
- .. Biologie
- .. Chimie
- .. Mathématiques
- .. Chimie
- .. Physique
- .. Mathématiques
- .. Physique
- .. I. E. E. A.
- .. Minéralogie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

- .. ADAM Michel
- .. ANDRE Charles
- .. ANGRAND Jean-Pierre
- .. ANTOINE Philippe
- .. AUBIN Thierry
- .. BART André
- .. BEGUIN Paul
- .. EKOUCHE Rudolphe
- .. BOILLY Rénoni
- .. BONNEMAIN Jean-Louis
- .. BONNOT Ernest
- .. BRUYELLE Pierre
- .. CAPURON Alfred
- .. CARREZ Christian
- .. CORDONNIER Vincent
- .. CORTOIS Jean
- .. COUTON Jean
- .. DEBRABANT Pierre
- .. DOUKHAN Jean-Claude
- .. DRIEUX Baudouin

- .. Economie Politique
- .. Sciences Economiques
- .. Géographie
- .. Mathématiques
- .. Mathématiques
- .. Biologie
- .. Mécanique des Fluides
- .. Mathématiques
- .. Biologie
- .. Biologie Végétale
- .. Biologie Végétale
- .. Géographie et Aménagement Spatial
- .. Biologie Animale
- .. I. E. E. A.
- .. Informatique
- .. Physique
- .. I. E. E. A.
- .. Sciences Appliquées
- .. Physique
- .. I. E. E. A.

.../....

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)(suite)

. DYMENT Arthur	Mathématiques
. ESCAIG Bertrand	Physique
. FONTAINE Jacques	Génie Electrique
. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
. GAMELIN André	Géographie
. GOBLOT Rémi	Mathématiques
. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
. GRANVILLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
. HERMAN Maurice	Physique
. HUARD de La MARRE Pierre	T.F.P.A.
. JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
le KOSMANN Yvette	Mathématiques
. KREMBEL Jean	Chimie
. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie
. LAURENT François	Automatique
. LAVAGNE Pierre	Sciences Economiques et Sociales
le LEGRAND Denise	Mathématiques
le LEGRAND Solange	Mathématiques (Calais)
e LEHMANN Josiane	Mathématiques
. LEWYACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
. LEROY Jean-Marie	Chimie
. LEROY Yves	Electronique
. LHERNAFF René	Géographie
. LOCQUENEUX Robert	Physique
. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
e MAILLET Monique	Sciences Economiques
. MAIZIERES Christian	I.E.F.A.
. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
. MANBRINI Jean	Biologie
. MERIAUX Emile	Sciences de la Terre
. MESSELYN Jean	Physique
. MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)
. MUSSEWE Guy	Sciences Economiques
. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
. OLIVEREAU Jean-Michel	Biologie
. OUZLAUX Roger	Technologie des Machines
. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
. PARSY Fernand	Mathématiques
. PERRICI Pierre	Chimie
. PONSOLLE Louis	Chimie (Valencienne)
. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
. RACZY Ladislas	Physique
le RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques et Sociales
. SOUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
. SALMER Georges	Radio Electricité Electronique
. SEGUIER Guy	Electronique
. SIMON Michel	Psychologie
. SLIMA Henri	Chimie
. SMET Pierre	Physique
. SONNE Jean	Géographie
le SPIK Geneviève	Chimie Biologique
. TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
. TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
. VANDORPE Bernard	Chimie Physique
. VILETTE Michel	Génie Mécanique
. WATERLOU Michel	Géologie

REMERCIEMENTS

Cette étude a été effectuée 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 SCHILTZ qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury, ainsi que Monsieur le Professeur WERTHEIMER qui a accepté d'en être membre.

Qu'il me soit permis d'exprimer ma reconnaissance sincère à Monsieur MAHIEU qui a collaboré étroitement à ce travail et qui me fait l'honneur de participer au jury.

Que toute l'équipe du laboratoire reçoive ici l'expression de ma reconnaissance amicale.

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

Je remercie également le personnel du Laboratoire de Calcul Numérique grâce à qui un grand nombre de calculs a pu être mené à bien.

Enfin je remercie les membres du personnel technique et administratif, ainsi que tous ceux qui, de près ou de loin, ont participé à l'élaboration et à la rédaction de ce mémoire.

SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION</u>	page 1
<u>PARTIE I : ETUDE EXPERIMENTALE</u>	page 2
A) Utilisation de la lampe à cathode creuse	page 2
B) Utilisation de l'arc électrique	page 4
C) Spectrographes utilisés	page 9
D) Plaques et films utilisés	page 11
E) Etalonnage - Calcul de longueur d'ondes	page 11
<u>PARTIE II : ETUDE DU SPECTRE DE VIBRATION DE AλS</u>	page 13
A) Description générale	page 13
B) Etude du système fondamentale $A^2 \Sigma^+ \rightarrow X^2 \Sigma^+$	page 13
C) Etude du système $^2 \Pi \rightarrow X^2 \Sigma^+$	page 23
D) Etude de la région spectrale 2700 - 3000 Å	page 26
E) Conclusion	page 28
<u>PARTIE III : ETUDE DE LA ROTATION DU SYSTEME FONDAMENTAL DE AλS</u>	page 33
A) Description	page 33
B) Rappels théoriques sur les transitions $^2 \Sigma^+ \rightarrow ^2 \Sigma^+$	page 33
C) Analyse rotationnelle du système $A^2 \Sigma^+ \rightarrow X^2 \Sigma^+$	page 42
D) Conclusion	page 47
<u>PARTIE IV : ETUDE DES PERTURBATIONS</u>	page 82
A) Bibliographie	page 82
B) Mise en évidence des perturbations	page 82
C) Etude de l'état perturbant	page 89
D) Conclusion	page 95
<u>CONCLUSION</u>	page 96
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	page 98

INTRODUCTION

L'étude du spectre d'émission du radical $\text{A}\dot{\text{R}}\text{S}$ en utilisant comme source un four de King a été entreprise ces dernières années par MAC KINNEY et KEITH INNES (1) puis complétée quelques années plus tard par une étude en absorption effectuée par MALTSEV, SHEVELKOV et KRUPNIKOV (2), ceux-ci utilisant également le four de King.

En prenant pour source lumineuse l'arc électrique, dans des conditions de pression bien déterminées, nous avons pu retrouver et compléter les résultats précédemment établis.

Notre étude du spectre de vibration met en évidence deux nouvelles séquences du système fondamental et nous a également permis d'atteindre des niveaux de vibration supérieurs à ceux obtenus par les auteurs précédents (1) et (2).

L'étude de la rotation du système fondamental nous permet de préciser les constantes de rotation et d'obtenir les constantes de dédoublement γ .

Nous avons également pu faire pour quelques bandes de ce système une étude des perturbations.

Enfin nous avons comparé nos résultats concernant le radical $\text{A}\dot{\text{R}}\text{S}$ à ceux obtenus sur le radical $\text{A}\dot{\text{R}}\text{O}$.

— PARTIE I —

ETUDE EXPERIMENTALE

A — UTILISATION DE LA LAMPE A CATHODE CREUSE

Pour mettre en évidence le spectre d'émission de la molécule diatomique $A\dot{L}S$, nous avons dans un premier temps essayé d'utiliser comme source lumineuse la lampe de Schuler à cathode creuse (3).

Cette source est employée couramment dans notre laboratoire pour l'obtention du spectre de la molécule $A\dot{L}O$ (4). Elle est d'ailleurs sans cesse à l'étude et a déjà subi afin de l'adapter à l'étude entreprise de nombreuses modifications (5). D'une relative facilité d'emploi, cette source permet de réaliser un refroidissement énergétique, avec comme corrolaire une température effective de rotation très basse.

Sa durée de fonctionnement est pratiquement illimitée, et ce qui est très important, elle nous permet d'obtenir des spectres d'une très grande propreté et des raies d'une très grande finesse. Nous avons donc repris cette source pour exciter la molécule $A\dot{L}S$.

Notre lampe comprend deux électrodes en aluminium pur, une anode de type classique et une cathode creuse dans laquelle quelques grammes de soufre sont introduits. Le gaz utilisé est l'argon.

La pression idéale de fonctionnement, c'est-à-dire celle pour laquelle la concentration de la décharge est la meilleure, se situe au voisinage de 0,1 torr d'argon.

Nous avons essayé successivement les deux régimes de fonctionnement :

- décharge en impulsions
- décharge en régime continu.

a) Régime d'impulsions

Autant les résultats concernant la molécule AlO étaient satisfaisants, autant en ce qui concerne AlS nous avons été déçus.

En effet, nous avons obtenu essentiellement les raies atomiques de l'aluminium, du soufre et surtout un très grand nombre de raies de l'argon ; ceci quelles que soient les valeurs choisies pour les différents paramètres : tension, intensité de la décharge, fréquence des impulsions, temps de pose.

Le changement de gaz à l'intérieur de notre lampe n'ayant pas apporté de modifications satisfaisantes, nous avons alors essayé d'utiliser cette même source en régime continu.

b) Régime continu

Avec une tension aux bornes de la lampe de l'ordre d'une dizaine de volts et une intensité de 2 A, nous avons observé les spectres des molécules CS et S_2 (6) (les traces infimes de carbone n'ayant pu être éliminées) retrouvant ainsi les résultats précédemment établis par FOWLER et VAIDYA (7). Il faut signaler ici que le spectre de S_2 est très intense et qu'il couvre une région spectrale très étendue ; il n'a donc pas été possible dans ces conditions d'observer la moindre trace du spectre de AlS .

Il ressort de ces différentes expériences que les conditions d'excitation du radical AlS , en utilisant comme source la cathode creuse, ne semblent pas adaptées à notre molécule et ne semblent pas favoriser la formation du radical AlS .

Nous avons alors utilisé un autre moyen d'excitation : l'arc électrique.

B – UTILISATION DE L'ARC ELECTRIQUE

A) PROPRIETES PHYSIQUES DU SOUFRE – RAPPELS

Le soufre présente le phénomène d'allotropie.

Il peut exister à l'état solide sous plusieurs formes dont deux cristallines comme le montre son diagramme d'état (figure 1).

– Le soufre orthorhombique ou octaédrique dit α de couleur jaune clair qui est stable jusqu'à 95° C de densité 2,07 et fondant à 112° 8 C .

– Le soufre β monoclinique ou prismatique qui fond à 119° C , de densité 1,96 et qui est stable au dessus de 95° C .

– Le passage du soufre α au soufre β s'opère avec absorption de chaleur ($2,7 \text{ cal. g}^{-1}$) et il est réversible. Ces deux variétés sont constituées par des molécules S_8 .

– Le soufre liquide est jaune et fluide ; lorsqu'on le chauffe sa viscosité croît jusqu'à 160° C , température à laquelle il devient brun rouge ; elle diminue ensuite jusqu'à sa température d'ébullition qui est de 444° C .

L'accroissement de viscosité est dû à la formation dans le soufre liquide d'une variété de soufre différente macromoléculaire constituée par des longues chaînes en spirales.

Par refroidissement rapide du liquide, on obtient un produit mou brun et élastique : c'est le soufre μ , instable qui se transforme rapidement en soufre octaédrique et redevient jaune dur et cassant à la température ordinaire.

DIAGRAMME D'ETAT DU SOUFRE

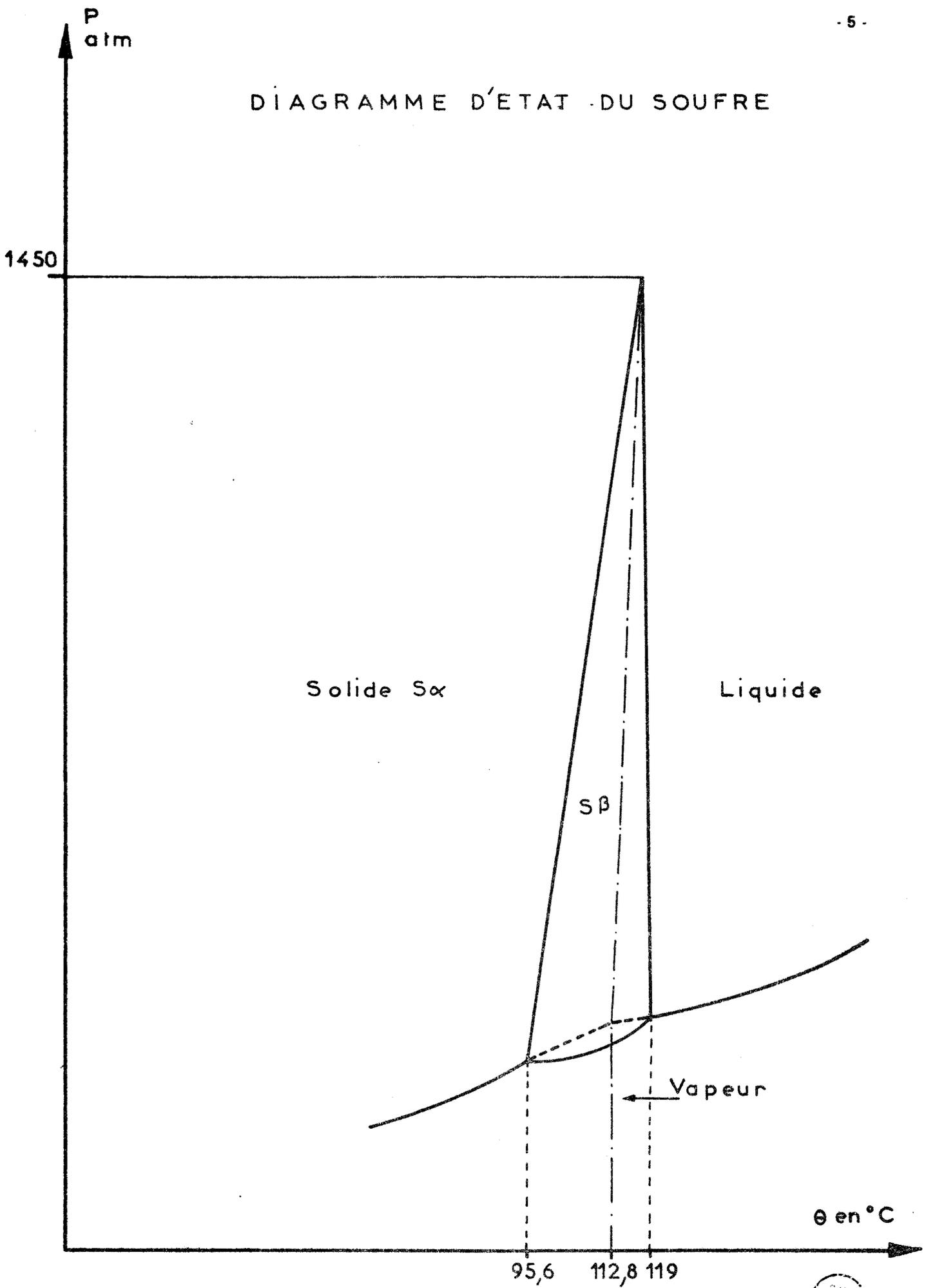


Fig:1



A l'état gazeux la molécule se dépolymérise pour donner S_6 et S_2 . Ce n'est qu'au dessus de $1\ 800^\circ\text{C}$ que la vapeur devient monoatomique.

B) DESCRIPTION DE L'ARC ELECTRIQUE

Dans une ampoule de verre nous plaçons deux électrodes en aluminium pur dont les faces en regard ont une forme conique.

L'électrode inférieure négative comprend un trou au centre de la partie conique à l'intérieur duquel nous plaçons le soufre en poudre que nous faisons fondre ensuite. Du soufre α nous passons donc au soufre liquide. Puis par refroidissement brusque de ce liquide, on passe au soufre μ qui se transforme rapidement en soufre α . Le but de cette opération est de passer du soufre α en poudre au soufre α compact et dur qui occupe un volume beaucoup plus faible. On ajoute à nouveaux du soufre en poudre et on recommence le processus.

Nous pouvons donc placer ainsi dans un volume relativement faible (diamètre 5 mm, profondeur 8 mm) une quantité de soufre suffisante pour la durée de nos expériences qui est de 30 minutes ; c'est le temps de pose nécessaire lorsque nous tirons des spectres à très grande dispersion.

Le trou creusé dans l'électrode inférieure joue un double rôle : il permet d'une part d'emmagasiner une quantité de soufre suffisante et d'autre part d'obtenir une bonne concentration de la décharge.

Pour que cette décharge électrique s'amorce directement à l'intérieur du trou, nous coulons sur les bords du trou une fine pellicule de soufre.

L'ensemble ampoule et électrodes est représenté sur la figure (2).

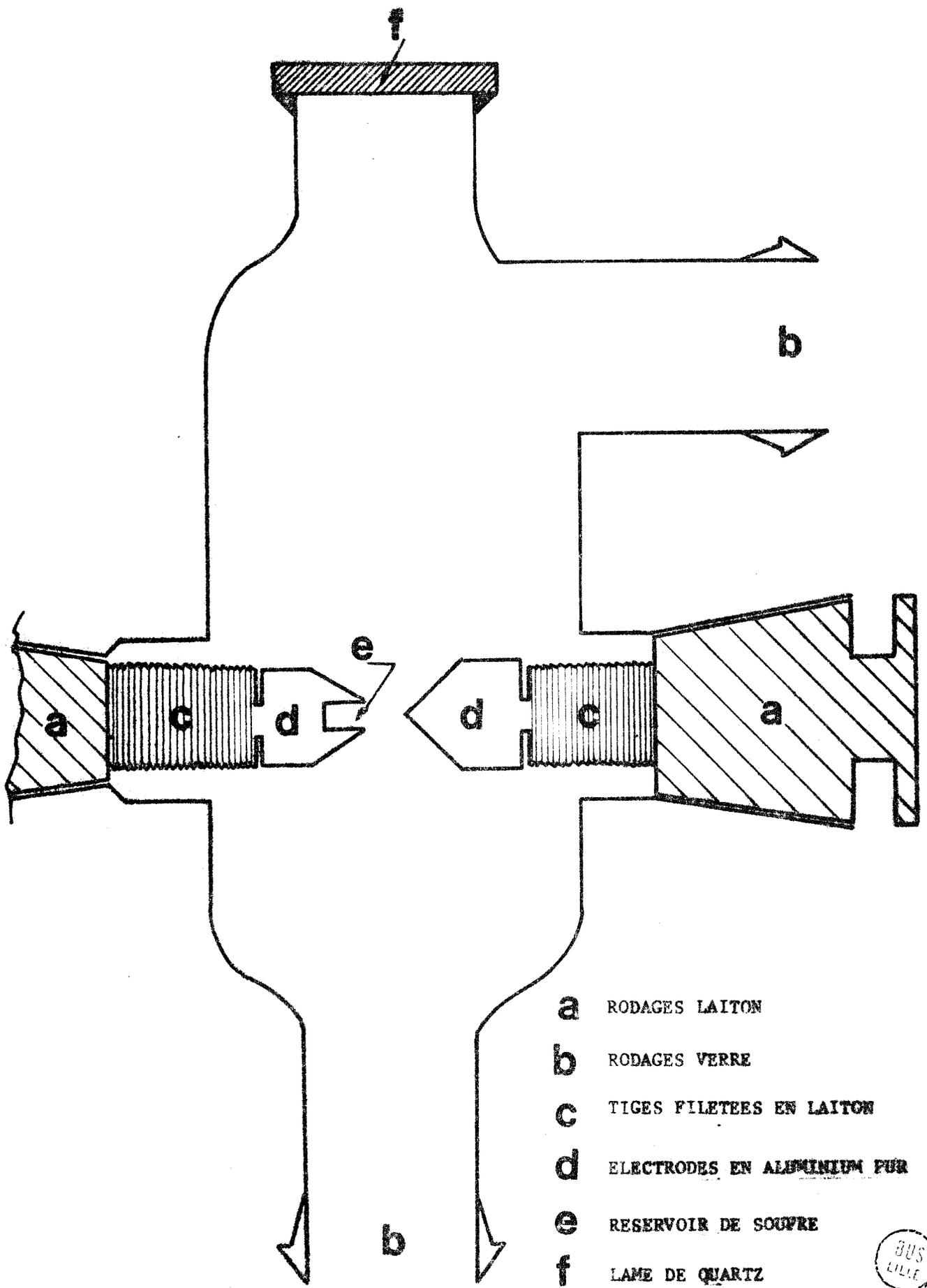


FIGURE : 2

C) FONCTIONNEMENT

Un système de pompage comprenant une pompe primaire et deux pompes secondaires à diffusion de mercure placées en série permet d'obtenir dans notre ampoule une pression de l'ordre de 10^{-4} torr. Après rinçage à l'argon, nous remplissons la lampe d'argon et nous l'amenons à la pression convenable. Puis nous l'isolons.

L'arc électrique est directement alimenté en courant continu. L'intensité du courant réglable à l'aide de deux rhéostats placés en série a été fixée à deux ampères environ.

La distance entre les électrodes peut être réglée en cours d'expérience ; nous l'avons cependant fixée à 5 mm ; c'est en effet pour cette valeur que l'arc est le plus stable.

Le dernier paramètre restant à définir est la pression d'argon à l'intérieur de notre ampoule.

L'expérience montre que pour une pression P d'argon de l'ordre de 75 torrs, nous obtenons les spectres de S_2 et de CS déjà observés par la méthode de la lampe à cathode creuse.

Pour une pression P de l'ordre de 250 torrs, nous sommes alors placés dans les conditions optimum d'obtention du spectre de AlS .

Nous observons deux systèmes de bandes de structures différentes, le premier dans la région spectrale $3\ 600 \text{ \AA} - 5\ 000 \text{ \AA}$ et le second dans la région $3\ 100 \text{ \AA} - 3\ 400 \text{ \AA}$.

Le spectre de S_2 n'est alors pratiquement plus observé.

En augmentant la pression P d'argon jusqu'à 400 torr, nous constatons une disparition progressive du deuxième système de bandes signalé ainsi qu'un affaiblissement de l'intensité des bandes du premier système.

Enfin pour $P > 400$ torr, nous n'observons plus sur nos spectres que quelques raies atomiques de l'aluminium et du soufre. Il semble donc que dans ces conditions, la molécule AlS soit totalement dissociée.

D) CONCLUSION

La pression d'argon idéale à l'intérieur de l'ampoule pour obtenir le spectre de AlS est donc de 250 torrs, alors que dans la lampe à cathode creuse la pression de fonctionnement était de 0,1 torr. Il est donc permis de penser que c'est à cause de cette pression très limitée en cathode creuse que nous n'avons pu obtenir par ce procédé de résultats satisfaisants.

Il faut également noter que les travaux effectués par INNES et MAC KINNEY (1) puis par MALTSEV, SHEVELKOV et KRUPNIKOV (2) en four de King l'ont été en introduisant à l'intérieur du four une pression d'argon de 300 torrs, donc du même ordre de grandeur que celle utilisée dans notre méthode de l'arc électrique.

C – SPECTROGRAPHES UTILISES

A) A FAIBLE DISPERSION

Nous avons utilisé le large Quartz Spectrograph Hilger dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Prisme en quartz permettant de couvrir le domaine 2 000 à 9 000 Å .

- Dispersion inverse vers 2 000 Å : 2 Å / mm
- 3 000 Å : 15 Å / mm
- 8 500 Å : 100 Å / mm

- Résolution de l'ordre de 30 000 vers 2 500 Å .

Ce spectrographe nous a permis d'étudier le spectre de vibration de notre molécule.

B) A GRANDE DISPERSION

.....

Pour l'étude de la rotation nous avons utilisé un spectrographe à réseau à montage de Littrow.

Ce spectrographe fut construit par J. BROCHARD puis modifié par ROUSSEAU, NIAY et THIBAUT (8) et (9).

Le réseau est un réseau à échelottes « Bausch et Lomb » de dimensions 220 x 110 x 30 mm, comportant 1200 traits par mm. Son angle de blaze est de 36° 52'. La résolvanse théorique est de 528 000 dans le deuxième ordre. Le miroir concave aluminé de 4 m de focale, de 40 cm de diamètre donne une dispersion inverse élevée sur la plaque photographique : environ 0,9 Å / mm dans le deuxième ordre.

La résolution obtenue réellement, dans le second ordre, vers 4 850 Å, déterminée à l'aide du critère de Rayleigh est d'environ 250 000.

D – PLAQUES ET FILMS UTILISES

Les spectres ont été tirés sur plaque Superfulgur Antihalo et sur film 103 A0 très sensible pour le visible et le proche ultraviolet et sur film 103 AF très sensible pour le visible et le proche infrarouge.

E – ETALONNAGE – CALCUL DE LONGUEURS D'ONDE

Nos spectres 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 (10) et mis à notre disposition par Monsieur le Professeur GUENEBAUT.

La précision des pointés est de l'ordre de 1μ , ce qui nous donne pour les nombres d'ondes une précision de $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ dans les mesures effectuées sur les spectres pris dans le 2^{ème} ordre à l'aide du spectrographe à réseau.

L'exploitation des résultats a été facilitée par l'utilisation de programmes mis au point par J.M. MAHIEU (4) et J. M. ROBBE .

La position et la longueur d'onde des raies de référence étant données, un programme détermine le meilleur polynôme du 3^{ème} degré représentant la courbe de dispersion du spectrographe par une méthode de moindres carrés.

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

Cette précision a nécessité l'utilisation de tables des longueurs d'ondes du fer et du thorium les plus exactes actuellement disponibles (11 . 12. 13. 14. 15. 16.) .

Les courbes de dispersion ont été calculées en utilisant les longueurs d'ondes dans le vide fournies par les tables ce qui nous a permis une grande rapidité de calcul.

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

Nous pouvons donc estimer que la précision atteinte sur la longueur d'onde est de 0,001 Å .

Toutefois, il y a très souvent entre le spectre étudié et le spectre de référence un très léger décalage qu'il n'est pas possible d'estimer exactement.

Il en résulte que l'incertitude absolue sur la mesure est moins bonne et peut être évaluée à 0,01 Å .

- PARTIE II -

ETUDE DU SPECTRE DE VIBRATION DE AlS .

A - DESCRIPTION GENERALE

Le spectre de vibration de la molécule AlS comprend deux régions bien distinctes, l'une couvrant la zone spectrale $3\ 600\ \text{\AA} - 5\ 000\ \text{\AA}$ comprenant 59 têtes de bandes simples dégradées vers le rouge et attribuées au système fondamental $\text{A}^2\ \Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\ \Sigma^+$ (planche 1), l'autre couvrant la zone $3\ 100\ \text{\AA} - 3\ 400\ \text{\AA}$ comprenant 11 doubles têtes de bandes également dégradées vers le rouge et attribuées à une transition $^2\Pi - \text{X}^2\ \Sigma^+$ (planche 2).

B - ETUDE DU SYSTEME FONDAMENTAL $\text{A}^2\ \Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\ \Sigma^+$

A) DESCRIPTION ET MESURES

Rappelons brièvement que INNES et MAC KINNEY (1) avaient observé en émission au four de King 22 têtes de bandes dans la région spectrale $3\ 600\ \text{\AA} - 5\ 000\ \text{\AA}$. Ces bandes ont été classées et attribuées à une transition électronique $\text{A}^2\ \Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\ \Sigma^+$.

Deux années plus tard, en 1961, MALTSEV, SHEVELKOV et KRUPNIKOV (2) mettaient en évidence en absorption au four de King 10 nouvelles têtes de ce système dans la région $3\ 770\ \text{\AA} - 3\ 870\ \text{\AA}$.

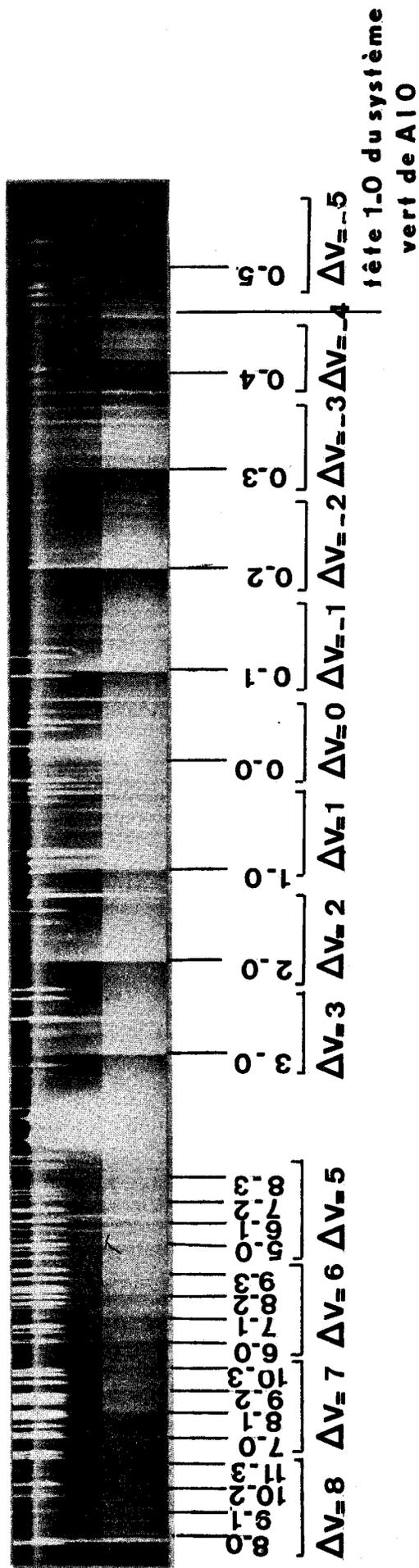


PLANCHE 1 : Transition $A \Sigma^+ 2^+ - X \Sigma^+ 2^+$ Région 3600 Å - 5000 Å
 Structure vibrationnelle



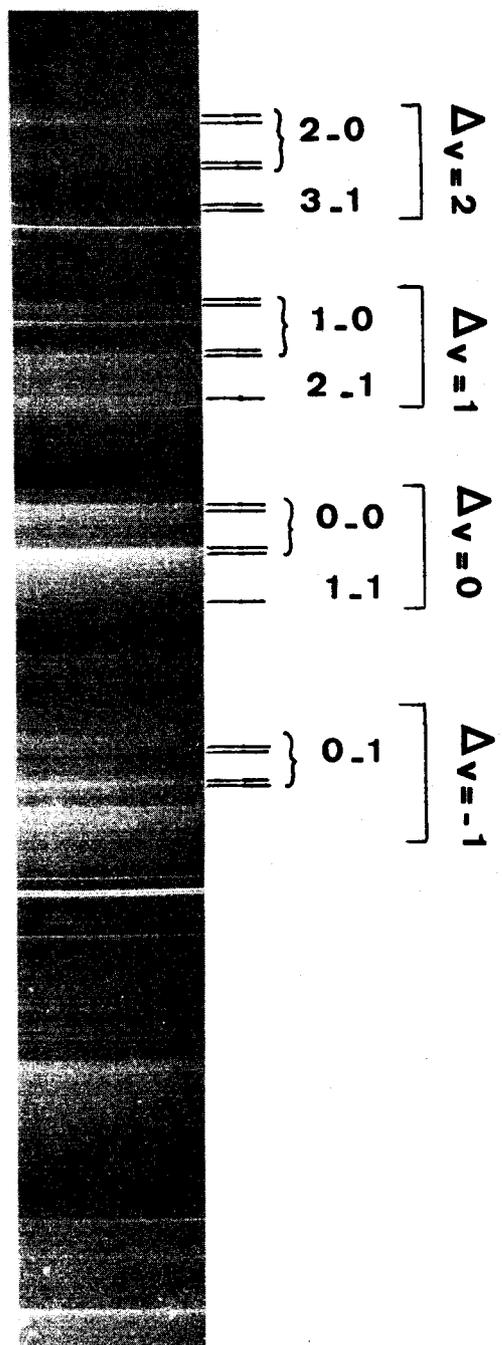


PLANCHE 2 : Transition $2\Pi - X^2\Sigma$ Région 3100 Å-3400 Å
 Structure vibrationnelle

V''	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
V'	23383,44	22772,93	22169,39	21572,42	20985,5	20407,3					
	23891,24	23280,2	22680,7	22080,8	21491,3	20910,3	20338,4				
	24396,31	23779,7	23192,1	22585,8	21989,9	21414,6	20844,2	20280,7			
	24898,47	24288,1	23683,9		22496,1	21906,9		20775,3	20192,2		
	(25387,4)	25795,6	24189,7	23589,2		22419,8				20141,4	
	25898,1	(25275,9)	24698,8	24081,7	23492,2						20083,9
	26389,0	25779,7	(25151,2)	24590,0	24007,2						
	26877,8	26269,5	25669,2		24502,4						
	27373,6	26751,6	26153,9	25554,4							
		27243,5	26640,8	26037,4							
			27117,8	26517,0							
				27000,4							

TABLEAU 1 de DESLANDRES - SYSTEME $X^2\Sigma^+$ - $A^2\Sigma^+$



Pour notre part, nous avons pu identifier et classer 59 têtes de bandes appartenant à cette transitions $A^2 \Sigma^+ \rightarrow X^2 \Sigma^+$. On remarque que les têtes les plus intenses se situent de part et d'autre de la bande 0 . 0.

Les valeurs des nombres d'ondes de toutes les têtes de ce système sont réunies dans le tableau de DESLANDRES (1). Les valeurs soulignées indiquent les nouvelles têtes observées.

Les nombres d'ondes de la séquence $\Delta v = + 4$ sont indiqués entre parenthèses afin de signaler qu'ils sont très imprécis ; en effet, il est très difficile de repérer la position des têtes de bandes dans cette région car les deux raies intenses de l'aluminium (3 961,527 Å et 3 944,032 Å) la couvrent en partie.

L'erreur absolue sur les nombres d'ondes des trois têtes observées de la séquence $\Delta v = + 4$ est évaluée à 5 cm^{-1} .

Sur les autres nombres d'ondes, l'erreur absolue moyenne est de $0,5 \text{ cm}^{-1}$, sauf sur les nombres d'ondes des têtes de bandes dont l'analyse de rotation a été faite et qui sont évaluées à $0,05 \text{ cm}^{-1}$.

Il est intéressant de noter que deux nouvelles séquences $\Delta v = - 5$ et $\Delta v = + 8$ ont été obtenues ; pour un très grand nombre de séquences, nous avons pu atteindre des niveaux de vibration nettement supérieurs à ceux obtenus par INNES (1), SHEVELKOV (2) et leurs collaborateurs.

B) RAPPELS THEORIQUES

.....

L'énergie totale E d'une molécule s'écrit dans l'approximation de Born - Oppenheimer :

$$E = E_e + E_v + E_r$$

soit, pour les termes spectraux :

$$T = T_e + G + F$$

En utilisant le modèle du rotateur vibrant, nous obtenons pour les termes spectraux de vibration et de rotation ne faisant pas intervenir d'interaction entre rotation et vibration :

$$(1) G = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots$$

$$(2) F = B_v J (J + 1) - D_v J^2 (J + 1)^2 + \dots$$

T_e représente le terme spectral électronique.

Les nombres d'ondes des raies du spectre correspondant à une transition entre deux états électroniques sont donnés par :

$$(3) \nu = T' - T'' = (T'_e - T''_e) + (G' - G'') + (F' - F'')$$

Les termes affectés de l'indice prime sont relatifs à l'état de plus haute énergie et les termes affectés de l'indice seconde sont relatifs à l'état de plus basse énergie.

Le terme F étant petit devant G , on négligera donc la différence $F' - F''$ qui caractérise la rotation.

Compte tenu de (1) et (2) la relation (3) s'écrit :

$$(4) \nu = \nu_e + \omega'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right) - \omega'_e x'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega'_e y'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots$$

$$- \left[\omega''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right) - \omega''_e x''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega''_e y''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \right]$$

C) DETERMINATION DES CONSTANTES DE VIBRATION

Les constantes de vibration peuvent être déterminées à partir de la position des raies nulles que l'analyse de rotation nous donne avec précision pour les bandes 3 - 0 , 2 - 0 , 1 - 0 , 0 - 0 , 0 - 1 , 0 - 2 et 0 - 3 (tableau 2).

Les résultats obtenus par cette méthode sont rassemblés dans le tableau (3).

Nous avons également déterminé ces constantes de vibration en utilisant la position des têtes connues avec précision. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (4). Nous les avons comparés à ceux de INNES et MAC KINNEY qui ont utilisé également cette méthode.

Les nombres d'ondes dans le vide des raies nulles peuvent être représentés par l'équation :

$$(5) \quad \nu = 23\,433,78 + 511,17 \left(v' + \frac{1}{2} \right) - 1,52 \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 - 617,36 \left(v'' + \frac{1}{2} \right) + 3,42 \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2$$

Pour obtenir une position approximative des têtes de bandes, il suffit d'ajouter 2 cm^{-1} à la valeur de ν obtenue par l'équation (5).

D) ENERGIE DE DISSOCIATION

L'application des formules empiriques :

$$D_o = \frac{\omega_o^2}{4 \omega_o x_o} \quad \text{et} \quad D_e = D_o + \frac{1}{2} \omega_o$$

nous donne respectivement pour les états $X^2 \Sigma^+$ et $A^2 \Sigma^+$ les énergies de dissociation :

$v' \backslash v''$	0	1	2	3
0	23381,16	22770,64	22166,94	21570,11
1	23889,42			
2	24394,29			
3	24896,44			

TABLEAU 2 : NOMBRES D'ONDES EN cm^{-1} DES RAIES NULLES

	ω_0 (cm^{-1})	$\omega_0 X_0 = \omega_e X_e$ (cm^{-1})	ω_e (cm^{-1})
ETAT $X^2\Sigma^+$	613,94	3,42	617,36
ETAT $A^2\Sigma^+$	509,65	1,52	511,17

TABLEAU 3 : CONSTANTES DE VIBRATION DES ETATS $X^2\Sigma^+$ et $A^2\Sigma^+$
OBTENUES A PARTIR DE LA POSITION DES RAIES NULLES.



	ω_0 (cm^{-1})	$\omega_0 x_0 = \omega_e x_e$ (cm^{-1})	$\omega_e x_e$ Ref (1) (cm^{-1})	ω_e (cm^{-1})	ω_e Ref (1)
ETAT $X^2\Sigma^+$	613,81	3,38	3,33	617,19	617,12
ETAT $A^2\Sigma^+$	509,24	1,41	1,45	510,65	510,91

TABLEAU 4 : CONSTANTES DE VIBRATION DES ETATS $X^2\Sigma^+$ ET $A^2\Sigma^+$ OBTENUES
A PARTIR DE LA POSITION DES TÊTES DE BANDES.



$$\text{Etat } X^2 \Sigma^+ \quad : \quad D_0 = 27\,550 \text{ cm}^{-1} \quad ; \quad D_e = 27\,860 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Etat } A^2 \Sigma^+ \quad : \quad D_0 = 42\,720 \text{ cm}^{-1} \quad ; \quad D_e = 42\,975 \text{ cm}^{-1}$$

Soit encore en électron - volts :

$$\text{Etat } X^2 \Sigma^+ \quad : \quad D_e \# 3,5 \text{ eV}$$

$$\text{Etat } A^2 \Sigma^+ \quad : \quad D_e \# 5,5 \text{ eV}$$

De récentes études par spectrométrie de masse (17) donnent pour l'énergie de dissociation de l'état fondamental :

$$D_0 = 29\,750 \pm 1\,000 \text{ cm}^{-1}$$

Notre valeur, bien que plus faible de 8 % environ, est tout à fait comparable, compte tenu qu'elle a été obtenue à partir d'une formule empirique qui ne peut que donner un ordre de grandeur de D_0 .

E) ENERGIE DE SEPARATION DES ETATS $A^2 \Sigma^+$ ET $X^2 \Sigma^+$

.....

L'énergie de séparation T_e de deux états électroniques est donnée par :

$$T_e = \nu_e$$

On trouve ici :

$$T_e = 23\,433,78 \text{ cm}^{-1}$$

MAC KINNEY et INNES donnent pour T_e la valeur $23\,433,80 \text{ cm}^{-1}$. Nos résultats sont donc en parfaite concordance.

C – ETUDE DU SYSTEME ${}^2\Pi - \chi^2 \Sigma^+$

A) DESCRIPTION

Ce système a été mis en évidence en absorption, en employant comme source le four de King, par MALTSEV, SHEVELKOV et KRUPNIKOV (2). Notre étude en émission a permis de retrouver et de compléter les résultats obtenus par ces auteurs.

Le spectre d'émission de AlS dans la région $3\,100 \text{ \AA} - 3\,400 \text{ \AA}$ montre un système de bandes dégradées vers le rouge présentant une structure plus complexe que le système précédent $\text{A}^2 \Sigma^+ \rightarrow \chi^2 \Sigma^+$.

Ce système présente un maximum d'intensité très net ; les bandes correspondantes ont été attribuées à la transition $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$.

Chaque bande est formée de deux doubles têtes distantes de 117 cm^{-1} .

Cette structure de vibration permet d'affecter ce système à une transition ${}^2\Pi - {}^2\Sigma^+$. Toutefois, il faudrait faire une étude de la rotation des bandes de ce système afin de pouvoir confirmer cette hypothèse.

B) MESURES ET CLASSIFICATION

Les nombres d'ondes donnés dans le vide des différentes têtes de bandes observées sont rassemblés dans le tableau (5) de Deslandres. Les valeurs soulignées sont évaluées à $0,5 \text{ cm}^{-1}$ près ; les autres valeurs sont estimées à $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ par suite de la difficulté à localiser les têtes. Les nombres d'ondes entre parenthèses sont les valeurs données par (2).

v' \ v''		0	1	
0	<u>29944,6</u>	(29943)	<u>29324,1</u>	(29327)
	<u>29950,0</u>	(29950)	<u>29334,8</u>	(29332)
	<u>30061,2</u>	(30061)	29439,6	(-)
	<u>30065,7</u>	(30065)	29443,9	(29450)
1	<u>30475,5</u>	(30473)	29844,7	
	30479,7	(30478)	29848,2	
	30591,5	(30590)		
	<u>30596,8</u>	(30595)		
2	<u>30944,9</u>	(30953)	<u>30345,8</u>	(30355)
	<u>30961,3</u>	(30959)	30337,1	(30344)
	31035,2	(31052)		
	31044,3	(31065)		
3			<u>30842,8</u>	(30844)
			30851,6	(30849)

TABLEAU 5 de DESLANDRES : SYSTEME ${}^2\Pi - {}^2\Sigma^+$



C) CONSTANTES DE VIBRATION

.....

Le tableau de Deslandres n'est pas suffisamment complet pour que l'on puisse prétendre obtenir des valeurs précises des constantes de vibration.

Il présente même certaines lacunes pour les bandes 1 - 1, 2 - 1 et 3 - 1 qui semblent à la lecture de ce tableau ne posséder qu'une seule double tête. C'est qu'en réalité les premières doubles têtes (vers le violet) des bandes 0 - 0, 1 - 0 et 2 - 0 se chevauchent avec les deuxièmes doubles têtes des bandes 1 - 1, 2 - 1 et 3 - 1 respectivement. Il est donc difficile dans ces conditions d'obtenir avec précision les valeurs des nombres d'ondes de ces dernières.

Il est toutefois intéressant de noter que les différences premières $\Delta G'' = G''(0) - G''(1)$ entre les nombres d'ondes effectuées à $v' = c^{ste}$ donnent une moyenne $\overline{\Delta G''} \# 617 \text{ cm}^{-1}$, c'est-à-dire une valeur très proche de celle obtenue pour l'état fondamental $X^2 \Sigma^+$ du système précédent.

Compte tenu de la valeur $\omega''_0 \times x''_0 = 3,42 \text{ cm}^{-1}$ obtenue précédemment, on obtiendrait ici :

$$\omega''_0 \# 620 \text{ cm}^{-1}$$

Pour l'état $X^2 \Sigma^+$ nous avons obtenu :

$$\omega''_0 \# 614 \text{ cm}^{-1}$$

Il semble donc logique de penser en accord avec INNES et MAC KINNEY (1) que l'état inférieur de la transition observée n'est autre que l'état fondamental $X^2 \Sigma^+$.

La moyenne des écarts observés entre les deux doubles têtes de chaque bande permet d'obtenir une valeur assez précise de la distance exprimée en cm^{-1} entre les états $^2\Pi \frac{1}{2}$ et $^2\Pi \frac{3}{2}$. Cette distance est évaluée à 117 cm^{-1} .

D – ETUDE DE LA REGION SPECTRALE 2 700 - 3 000 Å

Le spectre d'émission ne laisse apparaître aucun système de bandes dans la région spectrale 2 700 - 3 000 Å. Cependant MALTSEV, SHEVELKOV et KRUPNIKOV (2) ont pu observer en absorption un système de bandes dégradées vers le rouge sensiblement analogue au système $A^2 \Sigma^+ - X^2 \Sigma^+$.

Ces bandes sont classées dans le tableau (6) de Deslandres.

Les constantes de vibration n'ont pu être déterminées que pour l'état de plus faible énergie.

Les valeurs données par ces auteurs sont les suivantes :

$$\nu_{00} = 35\,714,9 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega''_0 = 613,8 \text{ cm}^{-1} ; \omega''_0 x''_0 = 3,4 \text{ cm}^{-1}$$

Ces valeurs sont en très bon accord avec celles calculées précédemment et relatives à l'état fondamental $X^2 \Sigma^+$. C'est pourquoi ils attribuent ce système à une transition $C^2 \Sigma^+ - X^2 \Sigma^+$ de la molécule $A\dot{L}S$.

Il faut cependant noter que les raies de rotation ne présentent pas le dédoublement observé pour chacune des raies de rotation des bandes du système $A^2 \Sigma^+ - X^2 \Sigma^+$ comme nous le verrons plus loin.

De plus les raies de rotation de la bande 2 - 0 sont très diffuses et les bandes possédant un $v' > 2$ ne sont plus observées ; ce qui laisse à penser que pour $v' = 2$ la molécule $A\dot{L}S$ est prédissociée. Cette hypothèse vient confirmer le fait que le spectre d'émission de $A\dot{L}S$ dans cette région n'apparaisse pas.

$V' \backslash V''$	0	1	2	3	4
0	35717,1	35106,7	34503,0	33906,2	33316,3
1	36147,1	35537,1			
2	(36549,4)				

TABLEAU 6 de DESLANDRES · SYSTEME $C^2_{\Sigma^+} - X^2_{\Sigma^+}$



E -- CONCLUSION

Cette étude de la vibration nous a non seulement permis de préciser les résultats obtenus par d'autres méthodes, mais nous a surtout permis de les compléter grâce à notre mode d'excitation très puissant nous faisant atteindre des niveaux de vibration nettement plus élevés.

Nous pouvons également déduire de cette étude quelques indications sur les courbes de potentiel des différents états observés. Ces courbes sont représentées d'une manière très approximative sur la figure (3).

Les minimums de ces courbes sont déterminés avec précision pour les états $X^2 \Sigma^+$ et $A^2 \Sigma^+$.

Pour l'état $X^2 \Sigma^+$, le minimum se situe à la valeur 0 cm^{-1} puisque cet état est celui de plus basse énergie ; il représente donc l'origine des énergies. La valeur de la distance internucléaire correspondant à ce minimum est donnée par l'analyse de rotation effectuée plus loin et vaut $r'_e = 2,029 \text{ \AA}$.

Pour l'état $A^2 \Sigma^+$, le minimum de la courbe de potentiel se situe à la valeur $T_e = 23\,433,8 \text{ cm}^{-1}$ calculée précédemment. La distance internucléaire est alors $r'_e = 2,164 \text{ \AA}$.

Pour les états $^2\Pi$ et $C^2 \Sigma^+$ nous prenons pour minimum des courbes de potentiel les valeurs de ν_{00} obtenues et correspondant aux transitions $v' = 0$ et $v'' = 0$.

Nous avons obtenu les valeurs :

$$\text{Transition } ^2\Pi - X^2 \Sigma^+ : \nu_{00} = 29\,945 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Transition } C^2 \Sigma^+ - X^2 \Sigma^+ : \nu_{00} = 35\,715 \text{ cm}^{-1}$$

L'énergie de dissociation de l'état fondamental a été précédemment calculée :

$$D_e = 27\,860 \text{ cm}^{-1}$$

Il semble logique d'affirmer que les produits de dissociation de l'état $X^2 \Sigma^+$ sont les états fondamentaux des atomes $Al(^2P)$ et $S(^3P)$.

Nous savons également que l'état $C^2 \Sigma^+$ se prédissoocie pour le niveau $v' = 2$ correspondant à une énergie de $36\,550 \text{ cm}^{-1}$ environ. Les produits de dissociation étant alors $Al(^2P)$ et $S(^1D)$.

En effet, compte tenu des énergies des états excités du soufre et de l'aluminium données dans les tableaux (7) et (8) d'après les tables de MOORE (18) on obtient pour l'énergie des atomes séparés $Al(^2P)$ et $S(^1D)$ la valeur :

$$27\,860 + 9\,240 = 37\,100 \text{ cm}^{-1}$$

Cette valeur est tout à fait comparable avec la valeur $36\,550 \text{ cm}^{-1}$ obtenue expérimentalement.

D'après les règles de non croisement entre états de même symétrie, il devient impossible pour l'état $A^2 \Sigma^+$ de se dissocier pour une valeur énergétique supérieure à $37\,100 \text{ cm}^{-1}$.

Les produits de dissociation de cet état sont donc $Al(^2P) + S(^3P)$ ou $Al(^2P) + S(^1D)$.

Les règles de WIGNER et WITMER (19) montrent qu'un seul état $^2 \Sigma^+$ peut donner pour produits de dissociation les états 2P et 3P des atomes séparés. Cet état étant l'état fondamental $X^2 \Sigma^+$ comme nous l'avons vu précédemment, nous pouvons donc affirmer que l'état $A^2 \Sigma^+$ aura pour produits de dissociation $Al(^2P) + S(^1D)$. En ce qui concerne l'état $^2 \Pi$, il semble fort probable, si l'on se réfère aux courbes de potentiel de AlO (4), qu'il se dissocie suivant les produits $Al(^2P)$ et $S(^3P)$ des atomes séparés.

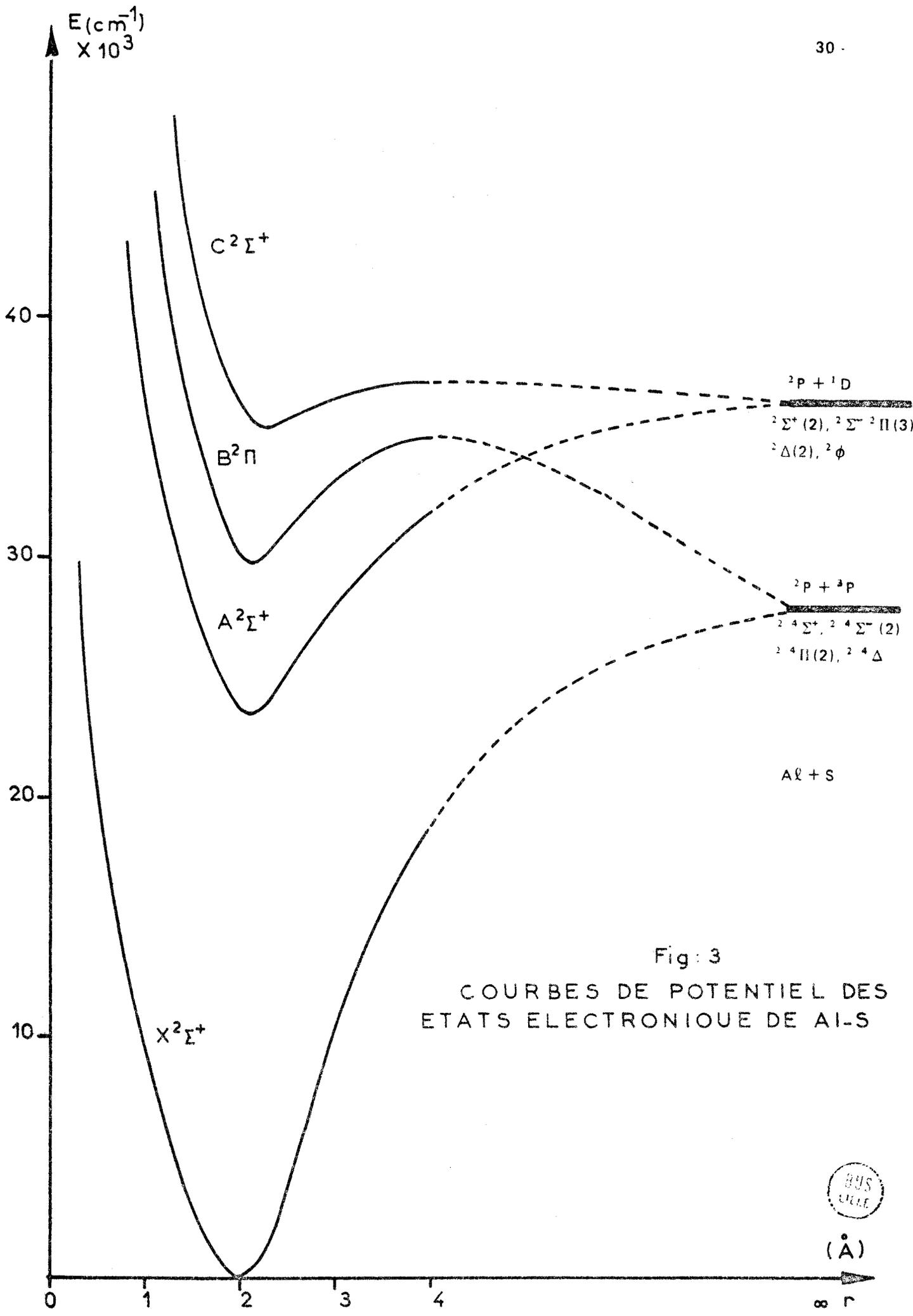


Fig: 3
COURBES DE POTENTIEL DES
ETATS ELECTRONIQUE DE Al-S



(\AA)

∞ r

CONFIGURATION	DESIGNATION	J	NIVEAU (cm^{-1})
$3s_2 3p_4$	$3p_4 3P$	2	0
		1	396,8
		0	573,6
$3s_2 3p_4$	$3p_4 1D$	2	9239,0
$3s_2 3p_4$	$3p_4 1S$	0	22181,4
$3s_2 3p_3 (4S)4s$	$4s 5S$	2	52623,9
$3s_2 3p_3 (4S)4s$	$4s 3S$	1	55331,15
$3s_2 3p_3 (4S)4p$	$4p 5P$	1	63446,4
		2	63457,3
		3	63475,3

TABLEAU 7 : PREMIERS NIVEAUX D'ENERGIE DU SOUFRE



CONFIGURATION	DESIGNATION	J	NIVEAU (cm^{-1})
$3s_2 ({}^1S) 3p$	$3p \quad {}^2P$	$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$	0 11204
$3s_2 ({}^1S) 4s$	$4s \quad {}^2S$	$\frac{1}{2}$	25347,7
$3s \quad 3p_2$	$3p_2 \quad {}^4P$	$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$	29020,3 29066,9 29142,7
$3s_2 ({}^1S) 3d$	$3d \quad {}^2D$	$\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$	32435,4 32436,8
$3s_2 ({}^1S) 4p$	$4p \quad {}^2P$	$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$	32949,8 32965,7
$3s_2 ({}^1S) 5s$	$5s \quad {}^2S$	$\frac{1}{2}$	37689,3

TABLEAU 8 : PREMIERS NIVEAUX D'ENERGIE DE L'ALUMINIUM.



- P A R T I E III -

ETUDE DE LA ROTATION DU SYSTEME FONDAMENTAL DE Al S

A - DESCRIPTION

Chaque bande du système fondamental de Al S présente deux séries de raies appartenant respectivement aux branches R et P du diagramme de Fortrat. Au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la tête chaque raie se divise en deux composantes sensiblement d'égale intensité et dont l'écart va en augmentant. Ces observations nous permettent d'attribuer ce système à une transition électronique $^2\Sigma^+ - ^2\Sigma^+$.

B - RAPPELS THEORIQUES SUR LES TRANSITIONS $^2\Sigma^+ - ^2\Sigma^+$

A) ETAT $^2\Sigma^+$

Un état $^2\Sigma$ est un état doublet pour lequel la projection du moment électronique orbital Λ des électrons est égale à zéro.

Chaque niveau est caractérisé par le nombre quantique de rotation nucléaire N qui est égal ici au moment cinétique sans spin.

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

Pour un même N donné, le moment cinétique total est $J = N \pm \frac{1}{2}$ auquel correspondent deux niveaux appelés $F_1 (J)$ pour $J = N + \frac{1}{2}$ et $F_2 (J)$ pour $J = N - \frac{1}{2}$. Cette séparation en 2 sous-niveaux est appelée dédoublement γ .

D'après HUND (20) et VAN VLECK (21) les termes spectraux de rotation sont donnés par :

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

$$(3) F_2(N) = B_v N(N+1) - D_v N^2(N+1)^2 - \frac{1}{2} \gamma (N+1) \quad \text{avec } N = J + \frac{1}{2}$$

La constante de dédoublement γ est toujours petite comparée à B_v . Si elle est positive l'état $^2\Sigma^+$ est dit régulier ; dans le cas contraire il est dit inversé.

B) TRANSITION $^2\Sigma \rightarrow ^2\Sigma$

Les règles de sélection $\Delta N = \pm 1$ ($\Delta N = 0$ étant interdite) et $\Delta J = 0, \pm 1$ (valable pour J faible) conduisent à une décomposition en triplets de chaque raie R ou P.

En réalité pour $\Delta J = 0$, ΔN ne pouvant alors être égal à ΔJ , les raies R_Q et P_Q qui y correspondent n'apparaissent pas. Donc chaque raie R ou P est dédoublée. Les nombres d'ondes de ces raies sont donnés par les relations :

$$(4) R_1(N) = \nu_0 + F'_1(N+1) - F''_1(N)$$

$$(5) R_2(N) = \nu_0 + F'_2(N+1) - F''_2(N)$$

$$(6) P_1(N) = \nu_0 + F'_1(N-1) - F''_1(N)$$

$$(7) P_2(N) = \nu_0 + F'_2(N-1) - F''_2(N)$$

C) NUMEROTATION DES RAIES

Les nombres d'ondes des raies de rotation d'une bande s'écrivent :

$$(8) \nu = \nu_0 + (B'_{v'} + B''_{v''}) m + (B'_{v'} - B''_{v''}) m^2$$

$B'_{v'}$ et $B''_{v''}$ étant respectivement les constantes de rotation des niveaux supérieurs et inférieurs de la transition.

ν_0 caractérise le nombre d'ondes de la raie nulle de la bande .

Pour une branche P nous avons $m = - N$

Pour une branche R nous avons $m = N + 1$.

En appelant m_t le numéro de la tête de la bande, un calcul simple nous donne :

$$(1) \quad \sqrt{|\nu - \nu_t|} = \sqrt{|B'_{\nu'} - B''_{\nu''}|} \cdot (m - m_t)$$

Nous avons tracé les courbes $\sqrt{|\nu - \nu_t|} = f(m)$ pour les branches R et P en prenant sur chaque branche une origine arbitraire (figure 5 à 10). Nous obtenons deux droites parallèles de pente $\sqrt{|B'_{\nu'} - B''_{\nu''}|}$.

Nous traçons également la droite $\sqrt{|\nu - \nu_t|} = \sqrt{|B'_{\nu'} - B''_{\nu''}|} \cdot m$ qui passe par l'origine. Il est alors facile de déterminer les écarts Δm_R et Δm_P séparant les droites correspondant aux branches R et P de la droite passant par l'origine.

Nous obtenons alors : $\Sigma N = \Delta m_R + \Delta m_P - 1$. Le terme $- 1$ provenant de la relation $N = m - 1$ pour une branche R.

ΣN représente la somme $N_1 + N_2$ des numéros exacts des origines choisies sur les branches R et P .

Compte tenu de l'échelle choisie sur nos graphes, il est possible d'obtenir $\Sigma N = N_1 + N_2$ exactement.

Pour arriver à la numérotation exacte des raies nous devons essayer toutes les possibilités à savoir :

$$N_1 = 1 \quad ; \quad N_2 = \Sigma N - 1$$

$$N_1 = 2 \quad ; \quad N_2 = \Sigma N - 2$$

.....

Pour chacune de ces possibilités, on vérifie les relations de combinaisons qui s'écrivent dans une première approximation valable pour des valeurs de N relativement faibles :

$$(9) \quad \Delta_2 F(N) = 4 B_V \left(N + \frac{1}{2} \right)$$

$$(10) \text{ avec } \Delta_2 F''(N) = R(N-1) - P(N+1) = F''_V(N+1) - F''_V(N-1)$$

$$(11) \text{ et } \Delta_2 F'(N) = R(N) - P(N) = F'_V(N+1) - F'_V(N-1)$$

Nous cherchons à obtenir :

$$\frac{\Delta_2 F(N)}{N + \frac{1}{2}} = 4 B_V = c^{ste}$$

Lorsque cette relation est vérifiée nous pouvons en conclure que la numérotation exacte est atteinte.

Pour certaines bandes étudiées, il est assez facile de repérer la raie nulle pour laquelle $m = 0$.

La numérotation des raies de la branche P est alors immédiate et par suite celle des raies de la branche R .

Enfin lorsque l'un des deux états de la transition est connu il est alors facile à partir de la pente de nos courbes de connaître la constante de rotation B_V de l'autre état.

On peut donc en déduire les valeurs de m_t et de ν_0 en utilisant les relations :

$$(12) \quad m_t = - \frac{B'_V + B''_V}{2 (B'_V - B''_V)}$$

$$(13) \quad \text{et } \nu_t - \nu_0 = - \frac{(B'_V + B''_V)^2}{4 (B'_V - B''_V)}$$

Connaissant la position de la raie nulle ainsi que la valeur de m_t , on peut une fois encore en déduire la numérotation exacte des raies.

D) DETERMINATION DES CONSTANTES DE ROTATION B_v D_v

.....

Compte tenu des relations (2) et (3), les relations de combinaisons s'écrivent :

$$\begin{aligned}\Delta_2 F_1''(N) &= R_1(N-1) - P_1(N+1) \\ &= (4B''_{v''} - 6D''_{v''})(N + \frac{1}{2}) + \gamma'' - 8D''_{v''}(N + \frac{1}{2})^3\end{aligned}$$

Le coefficient D_v qui caractérise la distorsion centrifuge est en général très petit devant B_v . On peut donc écrire :

$$\Delta_2 F_1''(N) = 4B''_{v''}(N + \frac{1}{2}) + \gamma'' - 8D''_{v''}(N + \frac{1}{2})^3$$

De même :

$$\begin{aligned}\Delta_2 F_2''(N) &= R_2(N-1) - P_2(N+1) \\ &= 4B''_{v''}(N + \frac{1}{2}) - \gamma'' - 8D''_{v''}(N + \frac{1}{2})^3\end{aligned}$$

Puis :

$$\begin{aligned}\Delta_2 F_1'(N) &= R_1(N) - P_1(N) \\ &= 4B'_{v'}(N + \frac{1}{2}) + \gamma' - 8D'_{v'}(N + \frac{1}{2})^3\end{aligned}$$

Et :

$$\begin{aligned}\Delta_2 F_2'(N) &= R_2(N) - P_2(N) \\ &= 4B'_{v'}(N + \frac{1}{2}) - \gamma' - 8D'_{v'}(N + \frac{1}{2})^3\end{aligned}$$

On en déduit :

$$\frac{1}{2}[\Delta_2 F_1'(N) + \Delta_2 F_2'(N)] = 4B_v(N + \frac{1}{2}) - 8D_v(N + \frac{1}{2})^3$$

En traçant les courbes $\frac{1}{2} \frac{[\Delta_2 F_1 + \Delta_2 F_2]}{N + \frac{1}{2}}$ en fonction de $(N + \frac{1}{2})^2$

on obtient des droites de pentes $8 D_V$. Leurs intersections avec la droite $N = -\frac{1}{2}$ donnent les valeurs $4 B_V$. On en déduit donc les valeurs des constantes de rotation B''_V , D''_V , B'_V et D'_V .

Pour calculer les $\Delta_2 F_1$ et $\Delta_2 F_2$ il est nécessaire de savoir connaître la composante $P_1(N)$ de la composante $P_2(N)$ ainsi que la composante $R_1(N)$ de la composante $R_2(N)$.

Dans une transition $^2 \Sigma - ^2 \Sigma$, la probabilité de transition d'une raie isolée est donnée par MULLIKEN

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

c'est-à-dire que dans les 2 branches R et P la composante pour laquelle $J = N + \frac{1}{2}$ possède une intensité plus grande que la composante pour laquelle $J = N - \frac{1}{2}$. La différence d'intensité est d'autant plus sensible que N est faible.

L'analyse de la bande 0-1 au microdensitomètre tend à montrer que les raies les plus intenses des doublets R et P sont situées du côté du rouge (Figure 4). On en déduit donc que les raies P_1 et R_1 auront des nombres d'ondes inférieurs à ceux des raies P_2 et R_2 .

Des résultats analogues ont été observés sur la bande 0-0 du système correspondant de $A\lambda 0(4)$. Notons cependant que les rapports entre les intensités des raies d'un même doublet sont nettement plus faibles que ceux obtenus sur les composantes P_1 et P_2 du spectre de $A\lambda 0$. Ceci est dû au fait que les conditions d'excitation sont totalement différentes puisque nous utilisons l'arc électrique pour obtenir $A\lambda S$ tandis que $A\lambda 0$ a été obtenu en cathode creuse.

BANDE 0-1

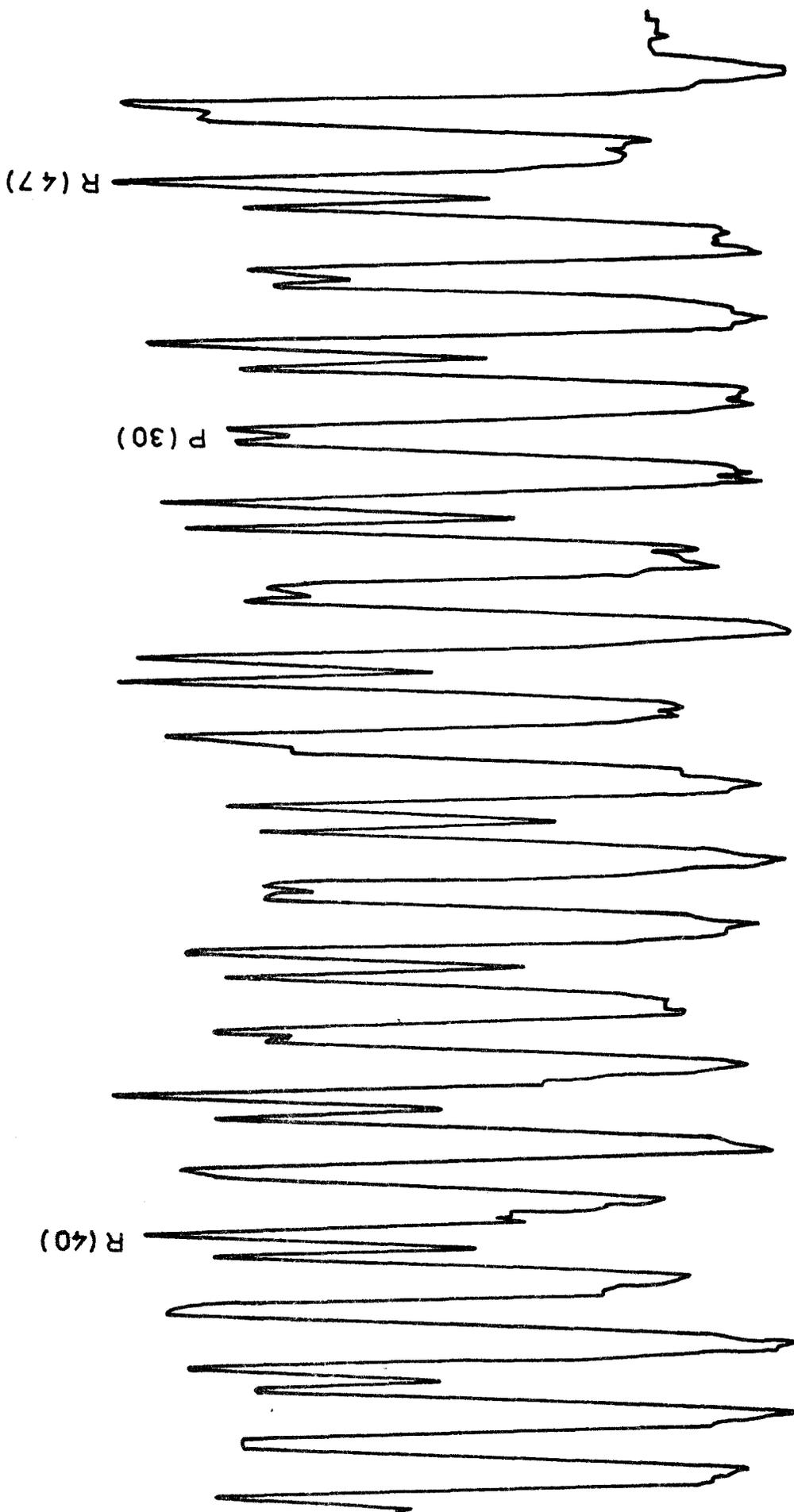


Fig: 4



E) DETERMINATION DES CONSTANTES DE DEDOUBLEMENT γ' et γ''

.....

La finesse des spectres obtenus nous a permis de séparer les doublets P et R des bandes.

Nous pouvons donc former les différences :

$$\Delta \nu_{12} (P) = P_1 - P_2 = (\gamma' - \gamma'') N - \frac{1}{2} (\gamma' + \gamma'')$$

et $\Delta \nu_{12} (R) = R_1 - R_2 = (\gamma' - \gamma'') N + \frac{1}{2} (3\gamma' - \gamma'')$

En portant sur un graphique les écarts des composantes des doublets en nombres d'ondes en fonction de N nous obtenons deux droites de pente $\gamma' - \gamma''$ séparées par une distance $2\gamma'$. D'où les valeurs de $\gamma' - \gamma''$, γ' et γ'' .

*F) DETERMINATION DES NOMBRES D'ONDES ν_0
DES RAIES NULLES DES BANDES OBSERVEES*

.....

En formant les sommes $R_1 (N - 1) + P_1 (N)$ et $R_2 (N - 1) + P_2 (N)$ on obtient :

$$R_1 (N-1) + P_1 (N) = 2 \nu_0 + 2 (B'_{\nu'} - B''_{\nu''}) N^2 + (\gamma' - \gamma'') N - \frac{1}{2} (\gamma' - \gamma'') - 2 N^2 (N^2 + 1) (D'_{\nu'} - D''_{\nu''})$$

$$R_2 (N-1) + P_2 (N) = 2 \nu_0 + 2 (B'_{\nu'} - B''_{\nu''}) N^2 - (\gamma' - \gamma'') N - \frac{1}{2} (\gamma' - \gamma'') - 2 N^2 (N^2 + 1) (D'_{\nu'} - D''_{\nu''})$$

$$D'où : R (N-1) + P (N) = \frac{1}{2} [R_1 (N-1) + P_1 (N) + R_2 (N-1) + P_2 (N)]$$

$$= 2 \nu_0 + 2 (B'_{\nu'} - B''_{\nu''}) N^2 - \frac{1}{2} (\gamma' - \gamma'') - 2 N^2 (N^2 + 1) (D'_{\nu'} - D''_{\nu''})$$

Si l'on désire sur ν_0 une incertitude absolue de 10^{-2} cm^{-1} , on peut alors négliger le terme $\frac{1}{2} (\gamma' - \gamma'')$ qui est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$. On pourra également négliger le terme $N^2 (N^2 + 1) (D'_{V'} - D''_{V''})$ si :

$$N^2 (N^2 + 1) (D'_{V'} - D''_{V''}) < 10^{-2}$$

Soit : $N^4 < 10^6$

ce qui entraîne $N < 30$ approximativement.

A ce moment on peut alors écrire :

$$R(N-1) + P(N) = 2\nu_0 + 2(B'_{V'} - B''_{V''})N^2$$

En traçant la courbe $R(N-1) + P(N)$ en fonction de N^2 pour des valeurs de N inférieures à 30, on en déduit la valeur $2\nu_0$ qui représente l'ordonnée à l'origine.

G) DETERMINATION DES CONSTANTES A L'AIDE D'UN PROGRAMME DE CALCUL NUMERIQUE

Nous avons repris le programme de calcul numérique déjà utilisé par J.M. MAHIEU (4) pour étudier les transitions $B^2 \Sigma^+ - X^2 \Sigma^+$ de AlO . Ce programme a été mis au point par J.M. MAHIEU et Mme REMY ; il permet d'obtenir à l'aide d'une méthode par moindres carrés le calcul direct des B_V , D_V et γ ainsi que la position précise de la raie nulle ν_0 .

C – ANALYSE ROTATIONNELLE DU SYSTEME $A^2 \Sigma^+ - X^2 \Sigma^+$

A) BIBLIOGRAPHIE

Charles N. Mc KINNEY et K. KEITH INNES (1) ont effectué l'analyse de rotation des bandes 3 - 0 ; 2 - 0 ; 1 - 0 ; 0 - 0 ; 0 - 1 et 0 - 2 du système $A^2 \Sigma^+ - X^2 \Sigma^+$ de AlS . Cette analyse a été effectuée avec une dispersion inverse de $1 \text{ \AA} / \text{mm}$ et un pouvoir de résolution de 150 000.

En ce qui nous concerne nous avons travaillé avec une dispersion inverse sensiblement identique $0,9 \text{ \AA} / \text{mm}$, mais avec une résolution effective de 300 000.

Nous avons pu ainsi séparer pour des valeurs de N encore faibles les composantes R_1 et R_2 puis P_1 et P_2 .

Il faut également noter ici l'intérêt essentiel de notre source qui nous a permis d'atteindre des niveaux de rotation nettement plus élevés. Pour la bande 0 - 1 par exemple, MAC KINNEY et INNES ont obtenu les valeurs de N allant de 7 à 99 alors que nous avons pu étudier cette même bande pour des valeurs de N allant de 6 à 142.

Enfin notons que MAC KINNEY et INNES ont utilisé pour référence le spectre de l'arc au fer. Pour notre part nous avons préféré le spectre d'une lampe au thorium remarquable par la quantité et la finesse des raies.

Pour le tracé des courbes de dispersion, nous avons utilisé en moyenne 3 raies de référence pour 2 \AA de spectre.

B) NOS MESURES

Nous avons pu effectuer l'étude de la rotation pour les bandes 3 - 0 , 2 - 0 , 1 - 0 , 0 - 1 , 0 - 2 et 0 - 3 . L'étude de la bande 0 - 3 qui n'avait pas été faite par (1) a pu être réalisée pour des valeurs de N allant jusqu'à la valeur 56.

Pour les grandes valeurs de N il est difficile de repérer les branches R et P car elles se mélangent et se confondent avec les raies de la bande 1 - 0 du système fondamental de $A\lambda 0$ qu'il n'a pas été possible d'éliminer totalement.

Nos mesures sont rassemblées dans les tableaux (9 à 14). La première colonne indique la valeur du numéro N de la raie. Les deuxième et troisième colonnes donnent les valeurs des nombres d'ondes en cm^{-1} des raies appartenant aux branches P_2 et P_1 . Les quatrième et cinquième colonnes donnent les nombres d'ondes en cm^{-1} des raies appartenant aux branches R_2 et R_1 . Les planches 3 à 8 représentent le début de chacune des bandes étudiées.

C) CALCUL DES CONSTANTES B_v , D_v et γ

.....

Les résultats obtenus par la méthode graphique et par la méthode de calcul par moindres carrés concordent parfaitement en ce qui concerne les bandes 0 - 1, 0 - 2, 0 - 3 et 2 - 0. Pour les bandes 1 - 0 et 3 - 0 les résultats obtenus sont très imprécis notamment pour les valeurs de D_v et γ , car ces bandes présentent la particularité suivante : les raies des branches R et P sont sensiblement confondues.

Ce phénomène se traduit sur les spectres par des raies assez larges, chacune de ces raies comprenant les quatre composantes P_1 , P_2 , R_1 , R_2 .

Il a été possible en général d'observer deux maxima d'intensité pour chaque raie que nous avons attribués à $P_1 = R_1$ et $P_2 = R_2$.

Cependant pour des valeurs de N suffisamment grandes trois et même quatre maxima ont été observés. Il subsiste alors une indétermination sur l'attribution de ces maxima aux raies P_1 , P_2 , R_1 ou R_2 .

Toutefois nous avons pu obtenir les constantes B_v avec une bonne précision pour les bandes 1 - 0 et 3 - 0 car la connaissance des constantes du niveau $v'' = 0$ permet de calculer celles des niveaux $v' = 1$ et $v' = 3$.

Les résultats obtenus pour les valeurs de B_v , D_v et γ sont regroupés dans les tableaux 15 - 16 et 17.

Le tableau 18 donne les valeurs de $|\gamma' - \gamma''|$.

Dans chacun de ces tableaux nous avons placé une colonne de référence permettant de comparer directement nos résultats avec ceux de INNES et MAC KINNEY (1).

Nos valeurs de B_v sont connues à 0.0002 cm^{-1} près et sont donc en parfaite concordance avec celles de (1) compte tenu que ces dernières sont également entâchées d'une certaine erreur.

Nous pouvons à partir des valeurs de B_v retrouver la loi de variation de B_v en fonction de v ; on en déduit le coefficient α_e caractérisant l'effet de l'interaction rotation - vibration sur la valeur de la constante de rotation :

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

Les valeurs α_e et B_e données sont les valeurs moyennes obtenues (Tableau 15).

A partir des valeurs B'_e et B''_e , nous avons pu calculer les distances internucléaires d'équilibre r'_e et r''_e correspondant à l'état excité $A^2 \Sigma^+$ et à l'état fondamental $X^2 \Sigma^+$.

Les résultats concernant le terme D_v sont également assez concordants. Il faut noter que le D' et le D'' donnés par (1) sont les moyennes effectuées sur les différentes bandes analysées.

Seule notre valeur D''_0 semble assez imprécise; mais elle n'a pu être obtenue qu'à partir de la seule bande 2 - 0.

ETAT $X^2\Sigma^+$			ETAT $A^2\Sigma^+$		
	cm^{-1}	REF (1)		cm^{-1}	REF (1)
B''_0	0,2791	0,2790	B'_0	0,2455	0,2455
B''_1	0,2769	0,2772	B'_1	0,2443	0,2442
B''_2	0,2754	0,2753	B'_2	0,2434	0,2433
B''_3	0,2737		B'_3	0,2422	0,2420

TABLEAU 15 : VALEURS DE B_v

$$\begin{array}{ll}
 B''_e = 0,2799 & ; \\
 \alpha''_e = 0,0018 & ; \\
 r''_e = 2,029 \text{ \AA} & ; \\
 B'_e = 0,2461 & \\
 \alpha'_e = 0,0011 & \\
 r'_e = 2,164 \text{ \AA} &
 \end{array}$$

ETAT $X^2\Sigma^+$			ETAT $A^2\Sigma^+$		
	cm^{-1}	REF (1)		cm^{-1}	REF (1)
D''_0	$2,6 \times 10^{-7}$	$2,2 \times 10^{-7}$	D'_0	$2,25 \times 10^{-7}$	$2,1 \times 10^{-7}$
D''_1	$2,3 \times 10^{-7}$		D'_1		
D''_2	$2,4 \times 10^{-7}$		D'_2	$2,3 \times 10^{-7}$	
D''_3			D'_3		

TABLEAU 16 : VALEURS DE D_v



ETAT $X^2\Sigma^+$			ETAT $A^2\Sigma^+$		
	cm^{-1}	REF (1)		cm^{-1}	REF (1)
γ''_0	+ 0,0045		γ'_0	- 0,0055	$\pm 0,013$ $\pm 0,006$
γ''_1	+ 0,0052		γ'_1		
γ''_2	+ 0,0044		γ'_2	- 0,0029	
γ''_3	+ 0,0040		γ'_3		

TABLEAU 17 : VALEURS DE γ

	cm^{-1}	REF (1)
$ \gamma'_0 - \gamma''_0 $	0,010	0,007
$ \gamma'_0 - \gamma''_1 $	0,011	0,009
$ \gamma'_0 - \gamma''_2 $	0,010	0,011
$ \gamma'_0 - \gamma''_3 $	0,009	
$ \gamma'_2 - \gamma''_0 $	0,007	

TABLEAU 18 : VALEURS DE $|\gamma' - \gamma''|$



Le calcul des valeurs de γ montre que l'état supérieur $A^2 \Sigma^+$ est un état inveré ($\gamma < 0$), le fondamental $X^2 \Sigma^+$ étant régulier ($\gamma > 0$).

La comparaison de $|\gamma' - \gamma''|$ pour les différentes bandes analysées montre une bonne correspondance entre les valeurs de MAC KINNEY et INNES et les nôtres.

D – CONCLUSION

L'intérêt de cette étude rotationnelle est d'avoir complété et précisé les résultats de MAC KINNEY et INNES ; mais il est surtout d'avoir pu exciter les très hauts niveaux de rotation ce qui nous a permis de mettre en évidence certaines perturbations théoriquement prévisibles de ces niveaux.

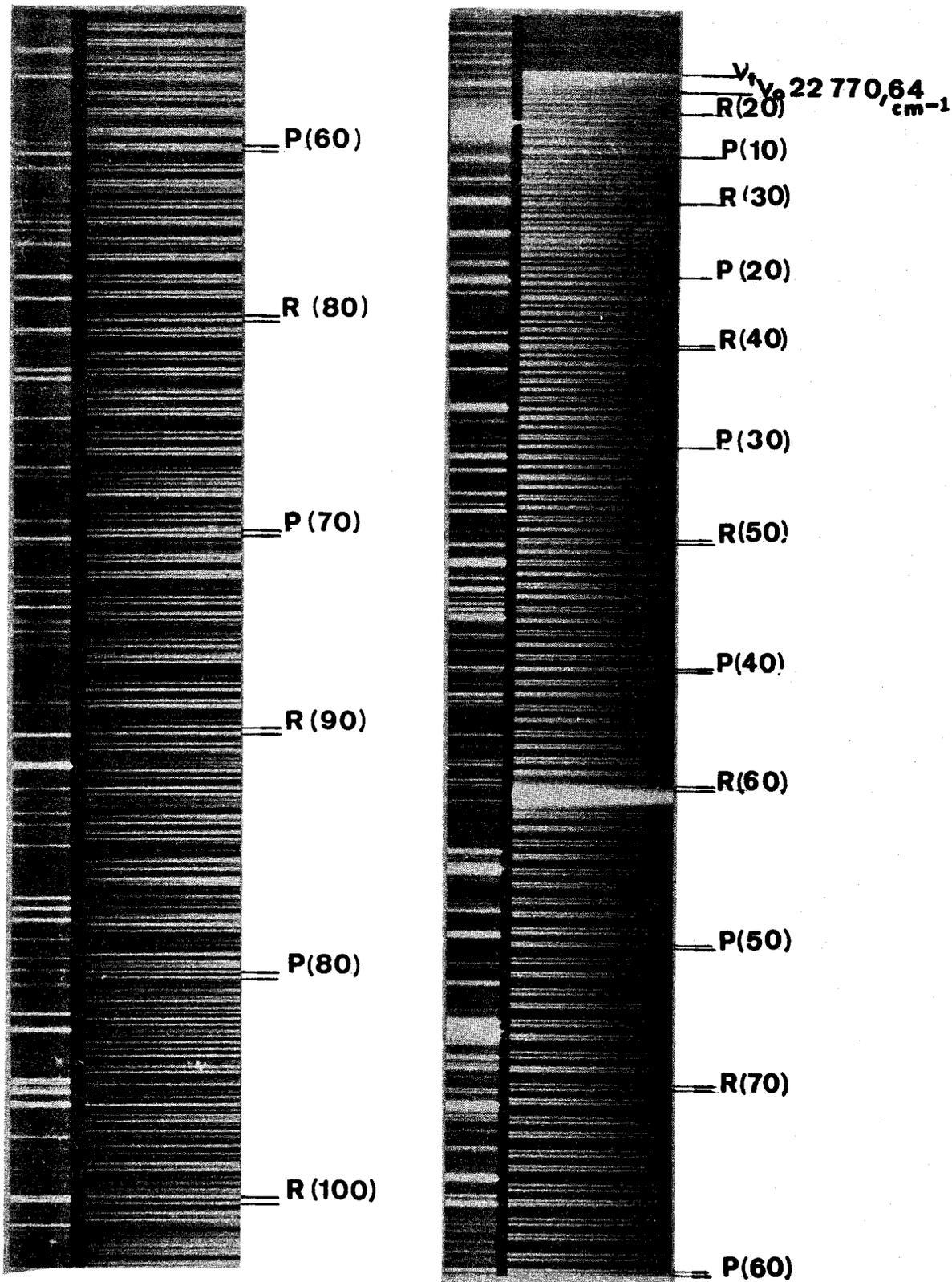


PLANCHE 3 : Transition $A^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ Bande 0-1
Analyse rotationnelle



TABLEAU 9

N	P ₂	P ₁	R ₂	R ₁
6	22766,52			
7	65,65			
8	64,51			
9	63,33			
10	62,47			
11	61,35	22761,21		
12	60,11	59,98		
13	58,69			
14	57,31			
15	56,13	22755,98	22771,16	
16	54,43		70,63	
17	52,83		69,99	
18	51,16		69,41	
19	49,53		68,62	
20	47,78		67,90	
21	45,92		67,01	
22	44,08		66,17	
23	42,13		65,16	
24	40,09		64,19	
25	37,97		63,14	
26	35,86		61,96	22761,72
27	33,72		60,66	
28	31,34		59,44	
29	29,21	22729,01	58,05	
30	26,74		56,73	56,49
31	24,33		55,28	55,04
32	21,78		53,64	
33	19,39	22719,06	52,21	51,94
34	16,63	16,47	50,42	50,20
35	13,94	13,76	48,73	48,54
36	11,14	10,98	46,97	46,74
37	08,33	08,17	45,14	44,84
38	05,48	05,21	43,32	42,96
39	02,54	02,27	41,22	40,99

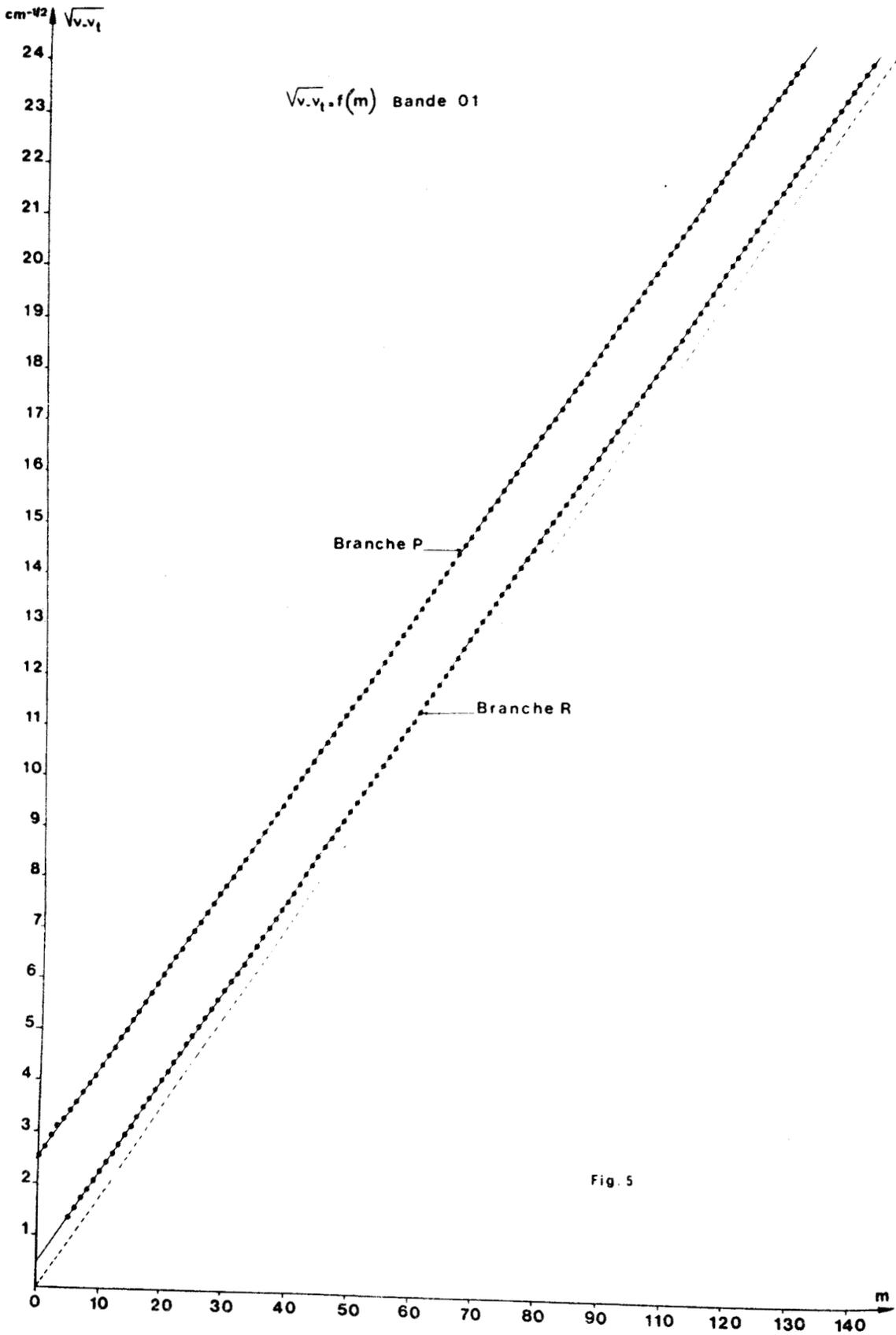
N	P ₂	P ₁	R ₂	R ₁
40	22699,49		22739,18	22738,86
41	96,48	22696,18	37,11	36,82
42	93,30	93,01	34,98	34,63
43	90,07	89,90	32,75	32,41
44	86,91	86,53	30,45	30,08
45	83,88	83,21	28,07	27,73
46	80,14	79,78	25,66	25,33
47	76,69	76,34	23,19	22,80
48	73,20	72,77	20,65	20,26
49	69,60	69,21	18,11	17,63
50	65,98	65,59	15,37	14,94
51	62,28	61,86	12,64	12,23
52	58,51	58,09	09,85	09,42
53	54,69	54,25	06,99	06,55
54	50,79	50,36	04,09	03,59
55	46,84	46,38	01,08	00,59
56	42,85	42,38	22698,00	22697,57
57	38,77	38,28	94,93	94,43
58	34,60	34,12	91,73	91,22
59	30,39	29,92	88,54	88,02
60	26,16	25,64	85,15	84,59
61	21,81	21,30	81,82	81,32
62	17,44	16,88	78,41	77,84
63	12,98	12,45	74,88	74,41
64	08,48	07,92	71,35	70,85
65	03,92	03,32	67,73	67,19
66	22599,26	22598,69	64,05	63,49
67	94,53	93,94	60,28	59,73
68	89,77	89,20	56,50	55,94
69	84,94	84,35	52,61	52,02
70	80,11	79,46	48,73	48,07
71	75,09	74,52	44,68	44,07
72	70,16	69,46	40,64	40,01
73	65,00	64,38	36,51	35,85
74	59,68	58,92	32,37	31,63

N	P ₂	P ₁	R ₂	R ₁
75	22554,64	22554,00	22628,04	22627,40
76	49,41	48,71	23,75	23,08
77	44,09	43,39	19,37	18,70
78	38,67	38,02	14,90	14,26
79	33,28	32,54	10,44	09,72
80	27,69	27,03	05,85	05,15
81	22,12	21,44	01,17	00,49
82	16,48	15,81	22596,51	22595,79
83	10,76	10,06	91,75	91,03
84	05,06	04,29	86,98	86,21
85	22499,20	22498,45	82,10	81,28
86	93,31	92,61	77,10	76,41
87	87,30	86,62	72,10	71,38
88	81,41	80,59	67,03	66,28
89	75,28	74,57	61,91	61,12
90	69,10	68,38	56,70	55,91
91	62,93	62,16	51,51	50,64
92	56,61	55,87	46,11	45,28
93	50,39	49,59	40,73	39,85
94	44,01	43,16	35,33	34,46
95	37,56	36,72	29,72	28,89
96	31,02	30,17	24,20	23,36
97	24,45	23,63	18,58	17,75
98	17,77	16,98	12,87	11,97
99	11,16	10,27	07,11	06,19
100	04,40	03,56	01,17	00,39
101	22397,56	22396,68	22495,43	22494,46
102	90,67	89,76	89,43	88,56
103	83,77	82,82	83,34	82,54
104	76,78	75,77	77,38	76,45
105	69,67	68,72	71,16	70,27
106	62,56	61,60	65,01	64,08
107	55,36	54,42	58,76	57,78
108	48,10	47,12	52,43	51,38
109	40,75	39,81	46,04	44,99



B A N D E 0-1

N	P ₂	P ₁	R ₂	R ₁
110	22333,40	22332,41	22439,42	22438,36
111	25,93	24,97	33,04	32,01
112	18,47	17,50	26,59	25,55
113	10,91	09,89	19,86	18,68
114	03,28	02,24	13,20	12,03
115	22295,60	22294,59	06,28	04,78
116	87,82	86,84	22399,59	22398,48
117	80,09	78,89	92,79	91,58
118	72,25	71,12	85,60	84,62
119	64,31	63,14	78,79	77,54
120	56,32	55,27	71,80	70,53
121	48,28	47,18	64,51	63,31
122	40,15	39,09	57,26	56,16
123	32,09	30,87	50,00	48,85
124	23,80	22,60	42,70	41,54
125	15,52	14,37	35,32	34,15
126	07,19	06,25	27,87	26,55
127	22198,80	22197,49	20,34	19,18
128	90,35	89,03	12,89	11,46
129	82,04	80,60	05,16	03,91
130			22297,41	22296,21
131			89,66	88,53
132			81,86	80,58
133			73,93	72,73
134			66,00	64,76
135			58,11	56,72
136			49,96	48,62
137			41,91	40,53
138			33,66	33,12
139			25,18	24,24
140			18,08	16,64
141			09,65	07,98
142			01,14	22199,61



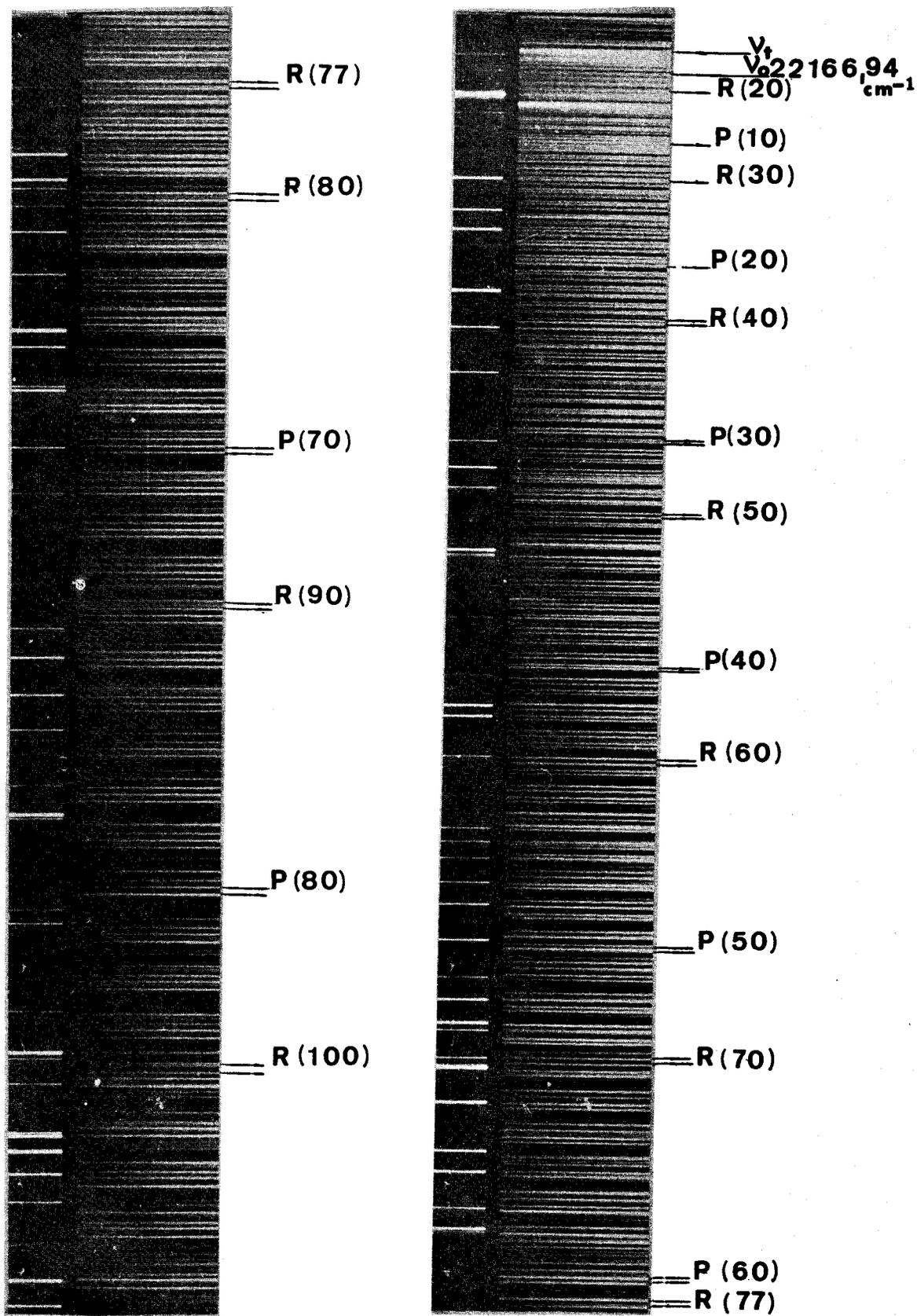


PLANCHE 4 : Transition $A^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ Bande 0-2
 Analyse rotationnelle



TABLEAU 10

N	P ₂	P ₁	R ₂	R ₁
7	22162,10			
8	61,12			
9	60,10			
10	58,95			
11	57,93			
12	56,63			
13	55,32			
14	54,08			
15	52,68		22167,94	
16	51,26		67,47	
17	49,72	22149,63	67,01	
18	48,17	48,08	66,31	
19	46,50	46,42	65,77	22165,58
20	44,88		65,09	64,91
21	43,18	43,04	64,31	64,17
22	41,41	41,20	63,21	
23	39,55	39,38	62,60	62,40
24	37,44		61,68	61,45
25	35,65	35,36	60,69	60,45
26	33,60	33,39	59,63	59,33
27	31,50	31,29	58,53	58,25
28	29,34	29,06	57,32	57,07
29	27,14	26,90	56,13	55,85
30	24,85	24,59	54,80	54,55
31	22,56	22,22	53,46	53,14
32	20,19	19,83	52,08	51,77
33	17,70	17,38	50,57	50,30
34	15,15	14,86	49,06	48,70
35	12,63	12,30	47,48	47,07
36	10,00	09,64	45,79	45,24
37	07,24	06,94	44,08	43,78
38	04,51	04,16	42,33	41,97
39	01,71	01,34	40,48	40,13
40	22098,87	22098,52	38,60	38,20
41	95,95	95,57	36,64	36,27
42	92,95	92,55	34,66	34,22

N	P ₂	P ₁	R ₂	R ₁
43	22089,94	22089,48	22132,55	22132,09
44	86,82	86,40	30,44	29,99
45	83,68	83,20	28,20	27,77
46	80,44	79,98	25,98	25,56
47	77,15	76,73	23,65	23,19
48	73,77	73,35	21,30	20,82
49	70,40	69,96	18,85	18,37
50	66,95	66,47	16,36	15,87
51	63,44	62,93	13,82	13,30
52	59,86	59,40	11,22	10,71
53	56,20	55,72	08,55	08,01
54	52,56	52,04	05,79	05,28
55	48,82	48,28	03,02	02,48
56	45,00	44,45	00,17	22099,64
57	41,13	40,61	22097,28	96,70
58	37,20	36,64	94,33	93,72
59	33,24	32,63	91,29	90,71
60	29,52	28,60	88,22	87,59
61	25,08	24,42	85,02	84,46
62	20,93	20,29	81,90	81,22
63	16,70	16,07	78,58	77,96
64	12,40	11,78	75,29	74,63
65	08,10	07,44	71,87	71,25
66	03,69	03,04	68,46	67,81
67	21999,20	21998,55	64,94	64,26
68	94,70	94,02	61,42	60,62
69	90,01	89,43	57,77	57,14
70	85,51	84,80	54,10	53,42
71	80,80	80,09	50,33	49,66
72	76,05	75,28	46,56	45,85
73	71,23	70,51	42,75	41,97
74	66,36	65,62	38,84	38,03
75	61,40	60,68	34,86	34,07
76	56,45	55,69	30,81	30,02
77	51,39	50,61	26,75	25,92

N	P ₂	P ₁	R ₂	R ₁
78	21946,25	21945,47	22022,56	22021,77
79	41,08	40,31	18,36	17,55
80	35,88	35,04	14,10	13,27
81	30,59	29,73	09,75	08,91
82	25,19	24,34	05,37	04,52
83	19,74	18,88	00,93	21999,98
84	14,32	13,52	21996,40	95,54
85	08,79	07,94	91,82	90,95
86	03,27	02,35	87,20	86,29
87	21897,65	21896,73	82,54	81,63
88	91,93	91,02	77,75	76,81
89	86,27	85,36	72,96	72,04
90	80,47	79,51	68,06	67,11
91	74,53	73,58	63,16	62,26
92	68,63	67,67	58,18	57,24
93	62,66	61,77	53,13	52,14
94	56,63	55,57	48,02	47,03
95	50,55	49,52	42,90	41,86
96	44,39	43,45	37,65	36,61
97	38,14	37,18	32,30	31,32
98	31,88	30,88	26,98	25,93
99	25,53	24,55	21,52	20,37
100	19,18	18,17	16,08	15,03
101	12,74	11,70	10,54	09,57
102	06,24	05,13	04,94	03,93
103	21799,64	21798,62	21899,40	21898,29
104	93,07	91,94	93,69	92,55
105	86,38	85,29	88,02	86,83
106	79,64	78,54	82,10	80,94
107	72,88	71,71	76,30	75,20
108	66,13	64,87	70,33	69,17
109	59,23	57,98	64,29	63,25

B A N D E O-2

N	P ₂	P ₁	R ₂	R ₁
110	21752,25	21751,44	21858,32	21857,14
111	45,16	43,98	52,28	50,98
112	38,11	36,84	46,09	44,88
113	30,94	29,72	39,87	38,60
114	23,81	22,57	33,62	32,34
115	16,51		27,23	25,94
116	09,20	07,96	20,87	19,57
117	01,84	00,57	14,45	13,14
118	21694,42	21693,18	07,86	06,51
119	86,93	85,64	01,34	21799,97
120	79,44	78,09	21794,97	93,52
121	71,85	70,51	88,10	86,63
122	64,24	62,89	81,36	79,91
123	56,49	55,14	74,46	73,16
124	48,76	47,39		
125	40,67	39,57		
126	33,11	31,71		
127	25,15	23,75		
128	17,21	15,78		
129	09,16	07,74		



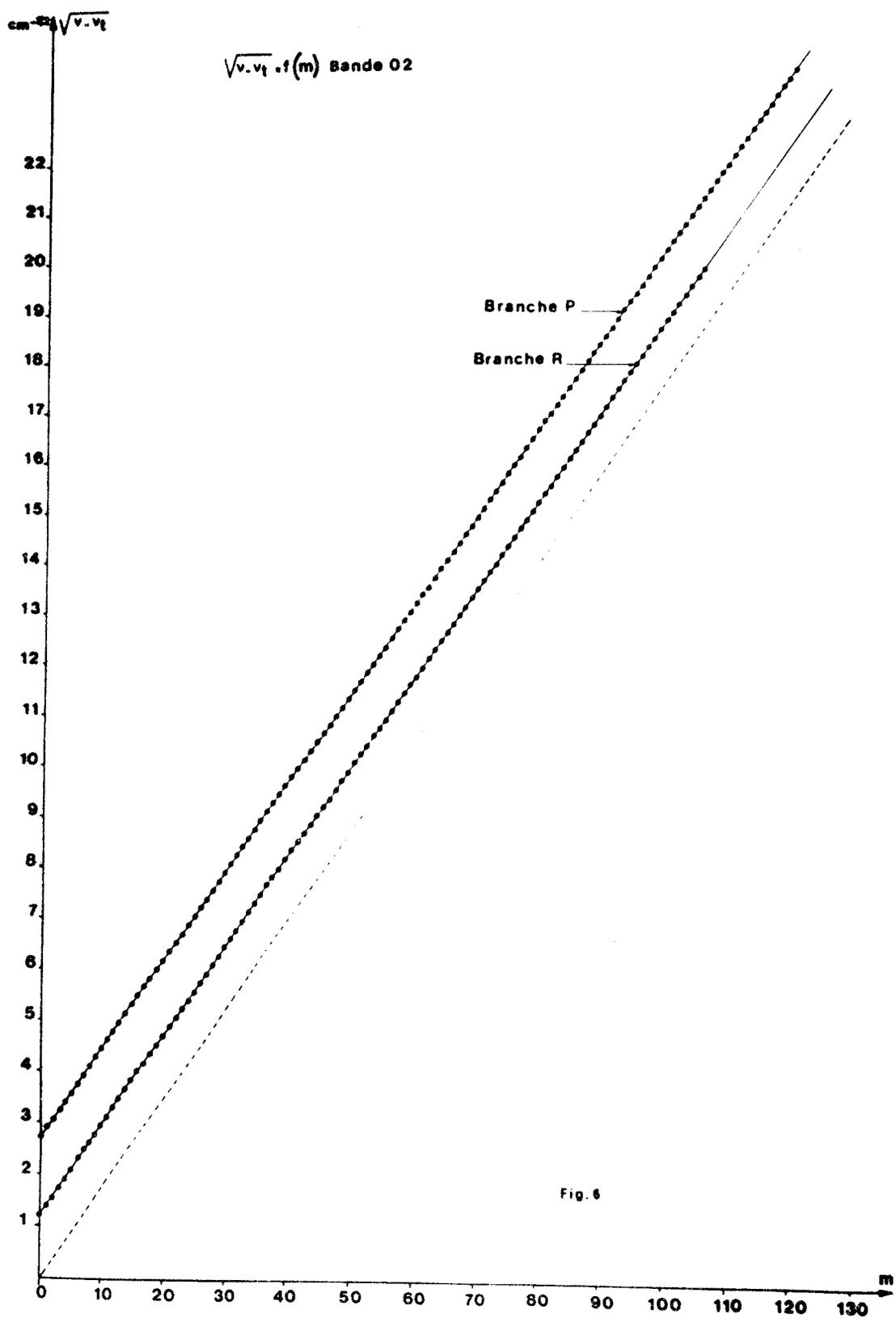


Fig. 6



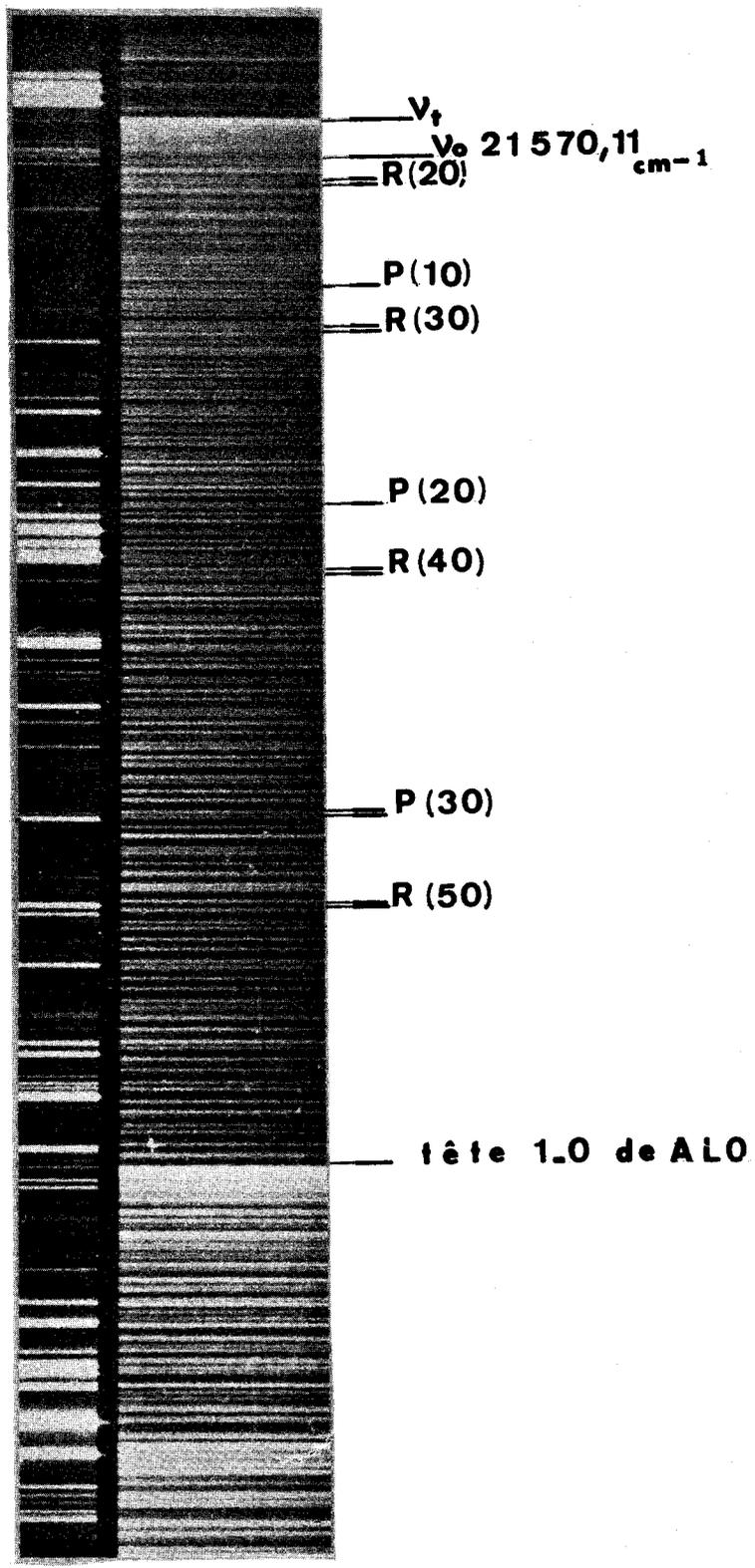


PLANCHE 5 ; Transition $A^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ Bande 0-3
 Analyse rotationnelle



TABLEAU 11

N	P ₂	P ₁	R ₂	R ₁
5	21566,74			
6	66,04			
7	65,04			
8	64,14			
9	63,12			
10	62,10			
11	61,00			
12	59,83			
13	58,59			
14	57,39			
15	56,03			
16	54,65	21554,45		
17	53,24			
18	51,81	51,56	21569,92	21569,71
19	50,24	50,07	69,33	69,18
20	48,54		68,72	68,49
21	47,00	46,80	67,99	
22	45,34	45,02	67,33	67,06
23	43,48	43,24	66,58	66,42
24	41,66	41,47	65,57	65,43
25	39,69		64,80	64,51
26	37,84	37,55	63,85	63,56
27	35,87	35,57	62,85	62,53
28	33,79	33,50	61,76	61,44
29	31,69	31,40	60,68	60,30
30	29,52	29,23	59,49	59,09
31	27,35	27,01	58,20	57,87
32	25,04	24,80	56,93	56,55
33	22,75	22,35	55,57	55,19
34	20,34	19,93	54,18	53,77
35	17,91	17,48	52,70	52,32
36	15,38	14,99	51,20	50,79
37	12,86	12,47	49,63	49,19
38	10,25	09,83	48,01	47,55



N	P ₂	P ₁	R ₂	R ₁
39			21546,32	21545,85
40			44,55	44,09
41			42,74	42,27
42			40,93	40,42
43			39,01	38,53
44			37,03	36,50
45			35,02	34,48
46			32,92	32,46
47			30,82	30,27
48			28,61	28,06
49			26,36	25,75
50			24,04	23,50
51			21,69	21,10
52			19,30	18,65
53			16,85	16,56
54			14,32	13,65
55			11,71	11,07
56			09,08	08,45



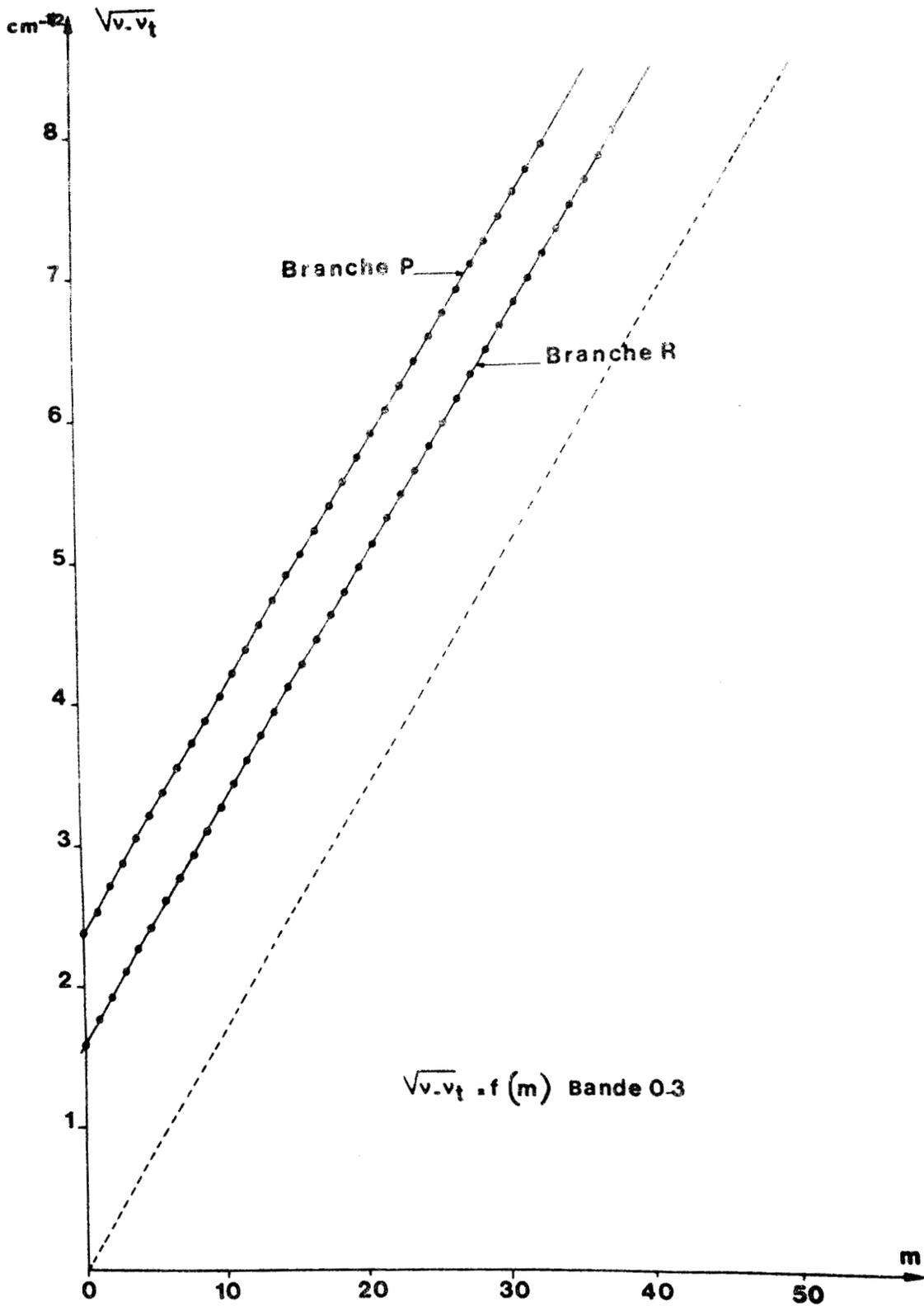


Fig. 7



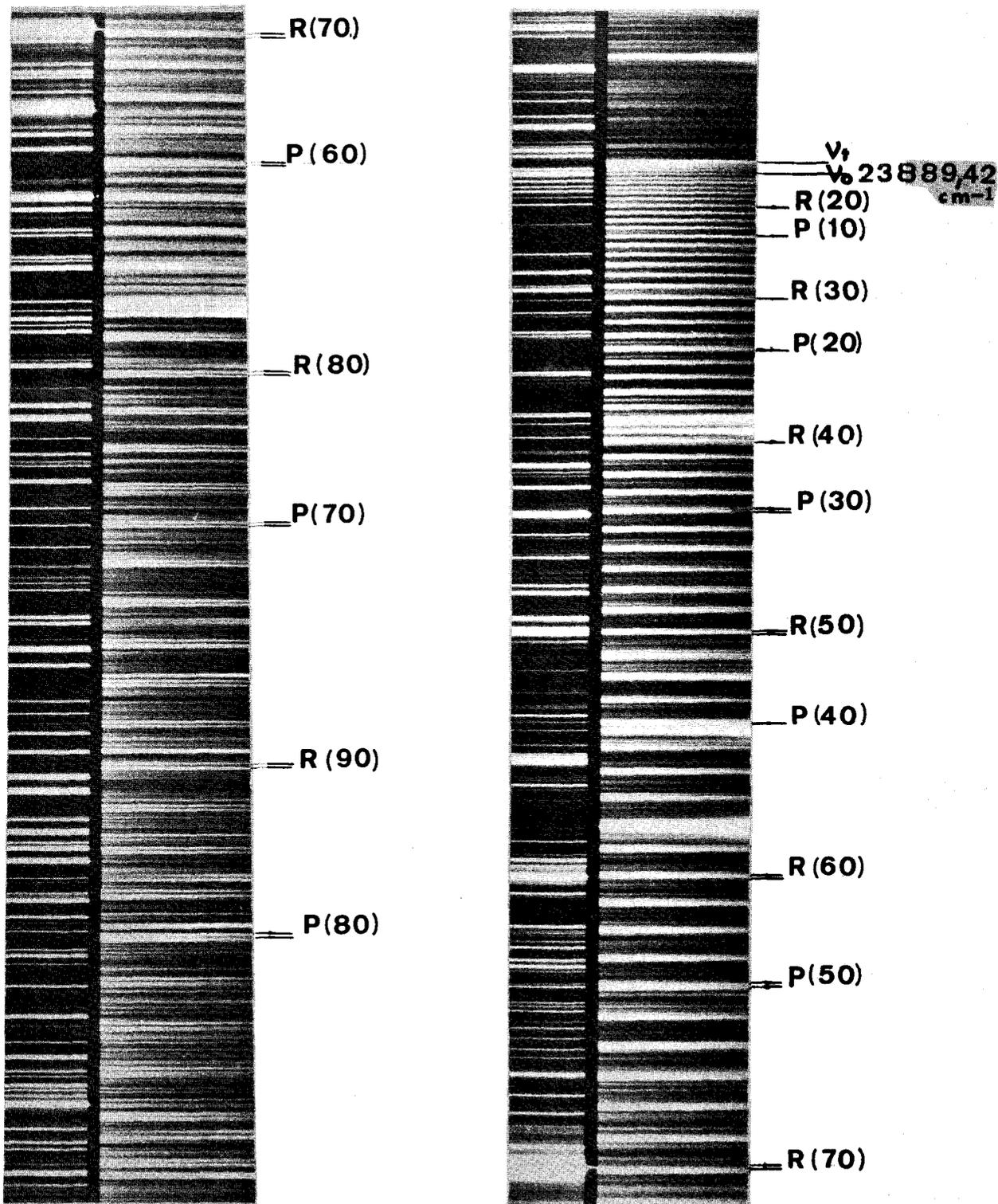


PLANCHE 6 : Transition $A^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ Bande 1-0

Analyse rotationnelle



B A N D E 1-0

TABLEAU 12

N	P ₂	P ₁	R ₂	R ₁
1	23888,83			
2	88,28			
3	87,51			
4	86,86			
5	86,03			
6	85,10			
7	84,04			
8	83,04	23882,95		
9	82,01	81,94		
10	80,94	80,78		
11	79,66	79,43		
12	78,24	78,13		
13	76,89	76,76	23889,97	
14	75,41	75,28	89,40	
15	73,98	73,78	88,83	
16	72,39	72,27	88,28	
17	70,82	70,55	87,51	
18	68,98	68,80	86,86	
19	66,98	66,73	86,03	
20	65,37	65,20	85,10	
21	63,42	63,20	84,04	
22	61,44	61,22	83,04	23882,95
23	59,37	59,10	82,01	81,94
24	57,24	56,97	80,94	80,78
25	54,77		79,66	79,43
26	52,66	52,45	78,24	78,13
27	50,43	50,11	76,89	76,76
28	47,97	47,72	75,41	75,48
29	45,44	45,21	73,98	73,78
30	42,90	42,65	72,39	72,27
31	40,30	40,06	70,82	70,55
32	37,65	37,33	68,98	68,80
33	34,88	34,55	67,20	66,98
34	31,73	31,52	65,37	65,20

BUS
LILLE

N	P ₂	P ₁	R ₂	R ₁
35	23829,17	23828,83	23863,42	23863,20
36	26,12	25,84	61,44	61,22
37	22,81	22,51	59,37	59,10
38	19,75	19,55	57,24	56,97
39	16,53	16,35	54,77	
40	13,59	13,33	52,66	52,45
41	09,97	09,70	50,43	50,11
42	06,94	06,60	47,97	47,72
43	03,13	02,84	45,44	45,21
44	23799,11	23798,72	42,90	42,65
45	95,98		40,30	40,06
46	92,38	92,10	37,65	37,33
47	88,62	88,29	34,88	34,55
48	84,83	84,57	32,03	31,73
49	80,94	80,79	29,17	28,83
50	77,40	76,96	26,12	25,84
51	73,36	72,91	23,17	22,81
52	69,35	68,85	19,97	19,55
53	64,78	64,49	16,77	16,35
54	60,56	60,30	13,59	13,33
55	56,58	56,24	09,97	09,70
56	52,02	51,74	06,94	06,60
57	47,52	47,28	03,50	03,13
58	43,39	42,98	23799,51	23799,11
59	38,76	38,23	96,31	95,98
60	34,09	33,59	92,66	92,38
61	29,40	28,89	88,92	88,62
62	24,72	24,12	85,15	84,83
63	19,81	19,17	81,22	80,94
64	14,91	14,28	77,40	76,96
65	09,86	09,32	73,36	72,91
66	04,82	04,30	69,35	68,85
67	23699,71	23699,18	65,18	64,78
68	94,55	93,97	60,97	60,56
69	89,28	88,74	56,58	56,24

305
JUL 1955

P A N D E 1-0

N	P ₂	P ₁	R ₂	R ₁
70	23683,98	23683,41	23752,23	23752,02
71	78,59	78,02	47,81	47,52
72	73,13	72,52	43,59	43,98
73	67,61	66,95	38,76	38,23
74	62,02	61,43	34,09	33,59
75	56,37	55,75	29,40	28,89
76	50,61	49,93	24,72	24,12
77	44,82	44,20	19,80	19,17
78	38,96	38,33	14,91	14,28
79	33,05	32,35	09,86	09,32
80	27,05	26,31	04,82	04,30
81	20,97	20,15	23699,71	23699,18
82	14,84	13,99	94,55	93,97
83	08,65	07,76	89,28	88,74
84	02,46	01,53	83,98	83,41
85	23596,09	23595,44	78,59	78,02
86	89,71	89,08	73,13	72,52
87	82,95	82,17	67,61	66,95
88	76,40	75,54	62,02	61,43
89	70,08	69,19	56,37	55,75
90	63,43		50,61	49,93
91	56,19	55,49	44,82	44,20
92	49,85	49,25	38,96	38,33
93	42,36	41,77	33,05	32,35
94	35,43	34,71	27,05	26,31
95	28,57	27,72	20,97	20,15
96	21,32	23520,45	14,84	13,99
97	14,16	13,40	08,65	07,76
98	06,93	06,16	02,46	01,53
99	23499,63	23498,79	23596,09	23595,44
100	92,23	91,45	89,71	89,08
101	84,85	84,17	82,95	82,17
102	78,16	77,34	76,40	75,54
103			70,08	69,19
104			63,43	



B A N D E 1-0

N	P ₂	P ₁	R ₂	R ₁
105			23556,19	23555,49
106			49,85	49,25
107			42,36	41,77
108			35,43	34,71
109			28,57	27,72
110			21,32	20,45
111			14,16	13,40
112			06,93	06,16
113			23499,63	23498,79
114			92,23	91,45
115			84,85	84,17
116			78,16	77,34



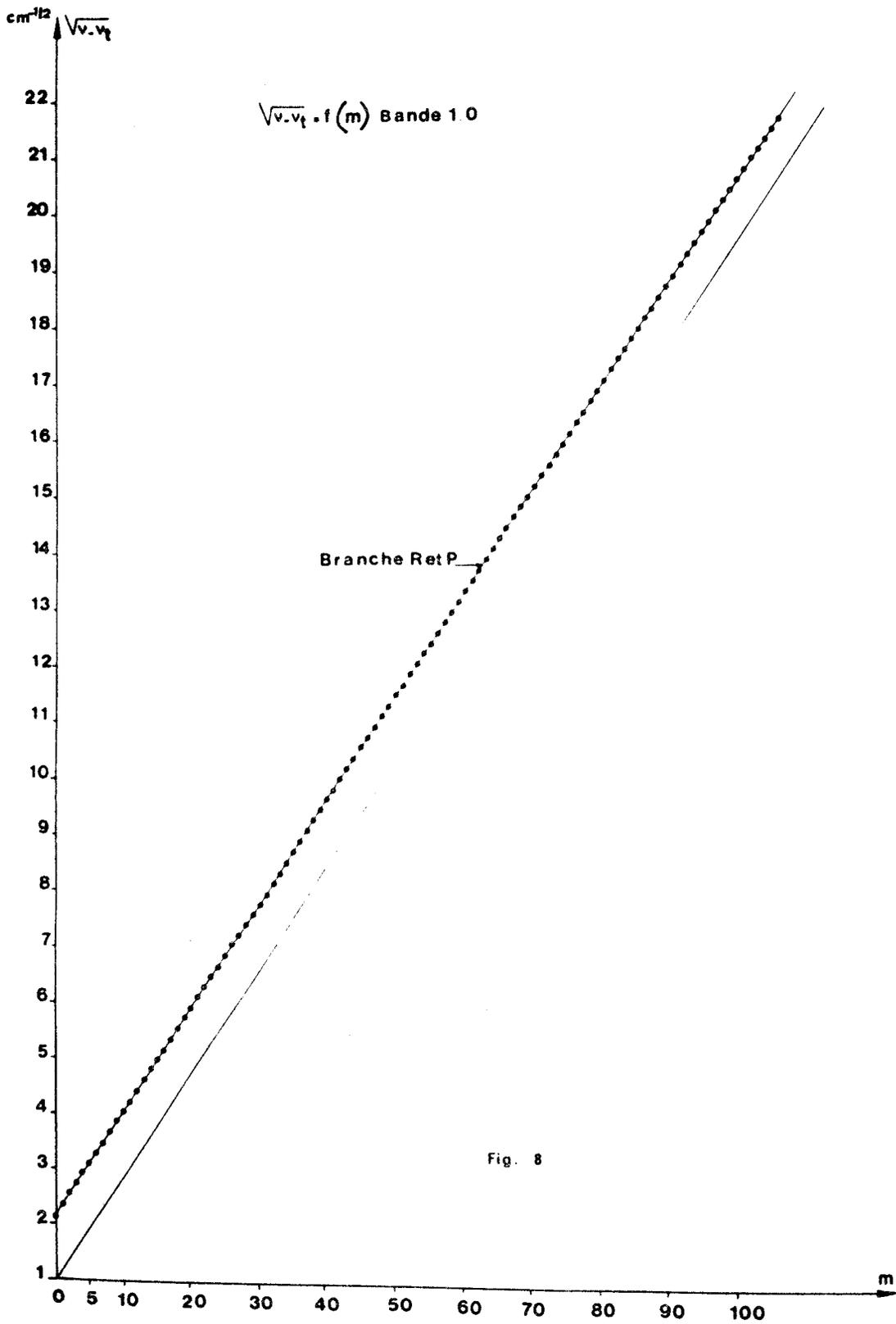


Fig. 8



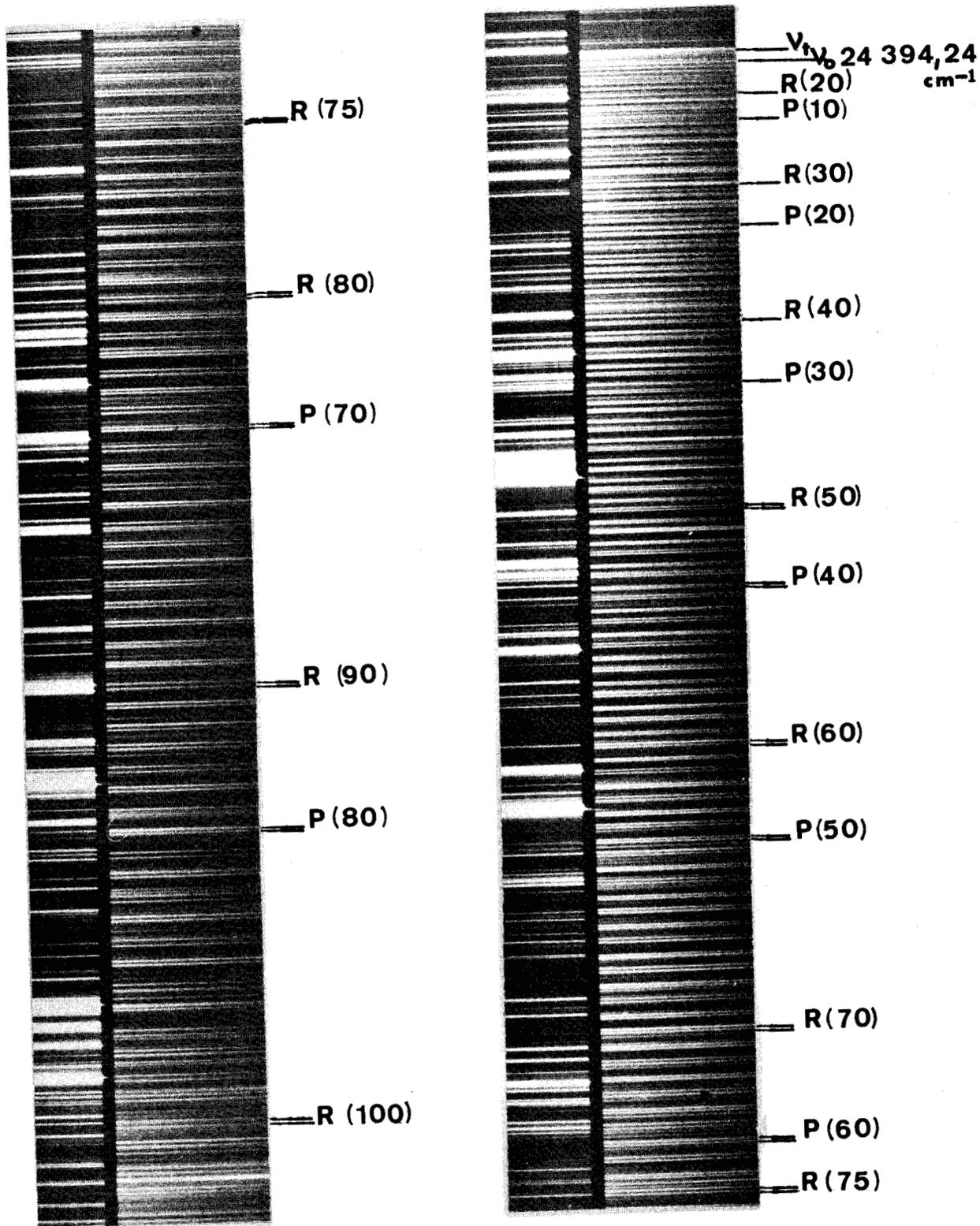


PLANCHE 7 : Transition $A^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ Bande 2-0
Analyse rotationnelle



TABLEAU 13

N	P ₂	P ₁	R ₂	R ₁
4	24391,90			
5	90,92			
6	89,94			
7	88,99			
8	87,98			
9	86,95			
10	85,51			
11				
12	83,02			
13	81,52			
14	80,16			
15	78,55		24393,71	
16	77,02		93,02	
17	75,27		92,22	
18	73,39		91,47	
19	71,53		90,65	
20	69,99	24369,75	89,74	
21	67,81	67,68	88,68	
22	65,72		87,44	
23	63,48		86,40	
24	61,31		85,06	
25	59,20		83,95	
26	56,82		82,63	
27	54,29		81,03	
28	51,83		79,44	
29	49,44	49,20	78,07	
30	46,79	46,50	76,22	24376,02
31	43,86		74,71	74,43
32	41,28	41,06	72,73	
33	38,36		71,03	70,72
34	35,56	35,32	69,04	68,92
35	32,56	32,32	67,06	66,78
36	29,54	29,27	64,98	64,72
37	26,39	26,23	62,79	62,58
38	23,20	22,92	60,56	60,32
39	19,97	19,60	58,55	57,93

N	P ₂	P ₁	R ₂	R ₁
40	24316,58	24316,29	24355,90	24355,62
41	13,22	12,89	53,52	53,15
42	09,64	09,41	50,94	50,68
43	06,13	05,84	48,35	48,01
44	02,55	02,22	45,74	45,36
45	24298,86	24298,56	42,96	42,66
46	95,09	94,75	40,16	39,82
47	91,22	90,93	37,30	36,98
48	87,33	86,94	34,34	34,01
49	83,41	83,63	31,34	31,01
50	79,33	78,88	28,23	27,85
51	75,20	74,81	25,09	24,74
52	71,02	70,63	21,91	21,49
53	66,75	66,38	18,58	18,18
54	62,41	61,95	15,22	14,79
55	58,03	57,65	11,76	11,31
56	53,57	53,12	08,25	07,83
57	49,00	48,60	04,65	04,29
58	44,36	43,98	01,05	00,60
59	39,70	39,30	24297,27	24296,84
60	34,94	34,49	93,46	92,87
61	30,09	29,68	89,58	89,10
62	25,26	24,75	85,64	85,02
63	20,25	19,82	81,51	81,13
64	15,22	14,74	77,57	77,00
65	10,06	09,61	73,39	72,85
66	04,89	04,39	69,23	68,61
67	24199,66	24199,16	64,86	64,33
68	94,32	93,81	60,47	59,90
69	89,00	88,44	56,05	55,51
70	83,46	82,95	51,50	51,06
71	77,99	77,40	46,89	46,34
72	72,29	71,75	42,19	41,71
73	66,64	66,10	37,55	36,93
74	60,93	60,34	32,70	32,13
75	55,11	54,56	27,81	27,24

N	P ₂	P ₁	R ₂	R ₁
76	24149,21	24148,72	24222,90	24222,33
77	43,28	42,69	17,89	17,08
78	37,24	36,63	12,78	12,19
79	31,16	30,56	07,59	07,07
80	24,81	24,33	02,37	01,72
81	18,68	18,10	24197,11	24196,49
82	12,37	11,78	91,70	91,01
83	05,96	05,40	86,28	85,50
84	24099,44	24098,95	80,77	80,11
85	93,02	92,40	75,12	74,45
86	86,45	85,72	69,49	68,83
87	79,82	79,10	63,72	63,11
88	73,06	72,39	57,95	57,28
89	66,34	65,59	52,03	51,41
90	58,70	57,88	46,08	45,45
91	52,42	51,76	40,10	39,38
92	45,23	44,83	33,97	33,27
93	38,60	38,34	27,90	27,11
94	31,20	30,48	21,63	20,78
95	23,95	23,14	15,27	14,54
96	16,63	16,05	08,97	08,20
97	09,27	08,54	02,57	01,76
98	02,36	01,96	24095,98	24095,22
99	23994,36	23993,62	89,44	88,63
100	87,43	86,78	82,74	81,90
101	79,15	78,40	76,08	75,25
102	71,43	70,42	69,33	68,36
103	63,66	62,75	62,35	61,45
104	55,71	54,90	55,51	54,58
105	47,88	46,92	48,48	47,54
106	39,91	38,91	41,05	
107	32,10	31,00	33,94	33,23
108	23,68	22,74	26,70	25,98
109	15,44	14,51	19,65	18,84
110	08,02	07,15	12,24	11,88

B A N D E 2-0

N	R ₂	R ₁	R ₂	R ₁
111			24005,12	24004,48
112			23997,37	23996,71
113			89,90	89,19
114			82,55	81,85
115			74,26	73,55
116			66,59	65,78
117			58,75	57,95
118			50,94	50,06
119			43,09	42,09
120			34,81	33,97
121			26,73	25,72
122			18,44	18,02
123			10,25	09,15



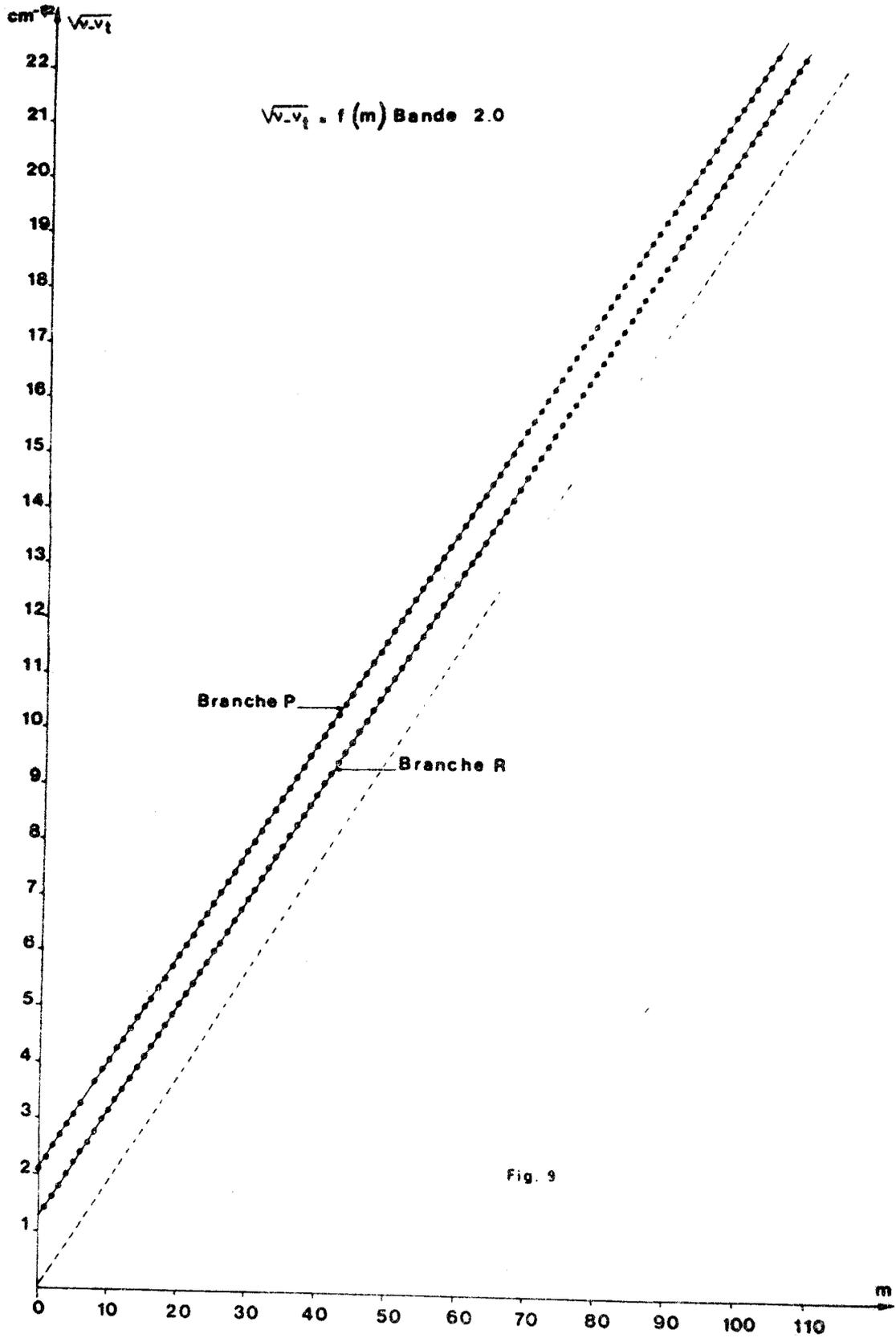


Fig. 9



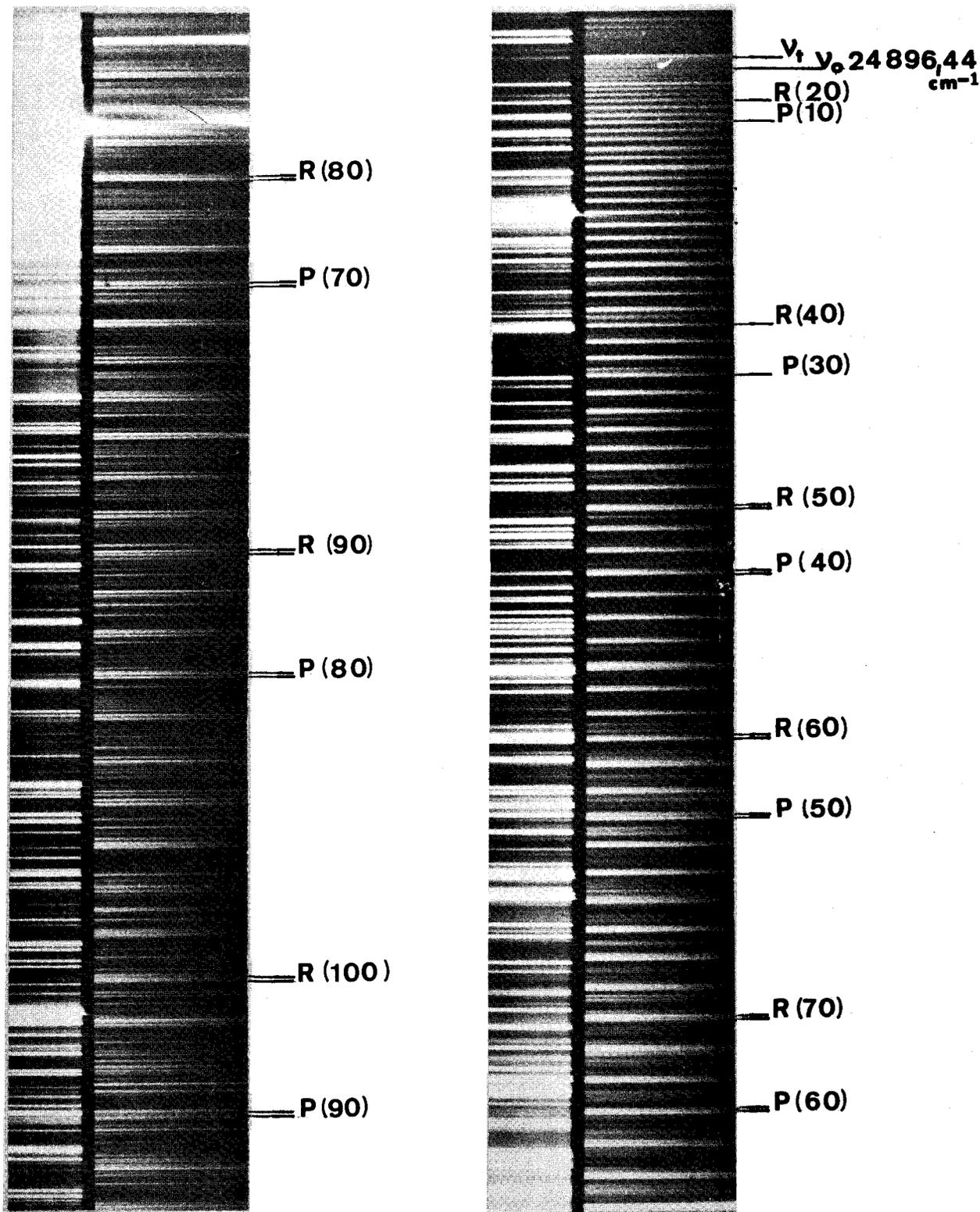


PLANCHE 8 : Transition $A^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ Bande 3-0
 Analyse rotationnelle



TABLEAU 14

N	P ₂	P ₁	R ₂	R ₁
1	24896,18			
2	95,36			
3	94,94			
4	93,94			
5	93,25			
6	92,19			
7	91,39			
8	90,27			
9	88,90		24898,22	
10	87,97		97,99	
11	86,59		97,64	
12	85,13		97,18	
13	83,57		96,66	
14	82,18		96,18	
15	80,49		95,36	
16	78,97	24878,74	94,94	
17	77,30	77,13	93,94	
18	75,46	75,29	93,25	
19	73,84		92,19	
20	71,50	71,12	91,39	
21	69,69	69,43	90,27	
22	67,31		88,90	
23	65,37	65,12	87,97	
24	62,93	62,74	86,59	
25	60,68	60,52	85,13	
26	58,55	58,12	83,57	
27	55,73	55,56	82,18	
28	53,33	53,14	80,49	
29	50,77	50,45	78,97	24878,74
30	47,81	47,63	77,30	77,13
31	45,04	44,79	75,46	75,29
32	42,18	41,92	73,84	
33	39,31	39,16	71,50	71,12
34	36,40	36,19	69,69	69,45



B A N D E 3-0

N	P ₂	P ₁	R ₂	R ₁
35	24833,61	24833,22	24867,31	
36	30,31	30,10	65,37	24865,12
37	27,26	26,84	62,93	62,74
38	23,96	23,60	60,68	60,52
38	20,51	20,29	58,55	58,12
40	16,78	16,55	55,73	55,56
41	13,32	13,01	53,33	53,14
42	10,06	09,75	50,77	50,45
43	06,18	05,95	47,81	47,63
44	02,50	02,19	45,04	44,79
45	24799,01	24798,50	42,18	41,92
46	94,76	94,65	39,31	39,16
47	90,78	90,62	36,40	36,19
48	87,18	86,76	33,61	33,22
49	83,10	82,70	30,31	30,10
50	79,10	78,36	27,26	26,84
51	74,43	74,16	23,96	23,60
52	69,89	69,76	20,51	20,29
53	65,56	65,39	16,78	16,55
54	61,25	60,84	13,32	13,01
55	57,22	56,55	10,06	09,75
56	52,36	51,87	06,18	05,95
57	47,84	47,65	02,50	02,19
58	43,04	42,49	24799,01	24798,50
59	37,92	37,53	94,76	94,65
60	33,06	32,51	90,78	90,62
61	28,16	27,77	87,18	86,76
62	23,25	22,74	83,10	82,70
63	18,23	17,50	79,10	78,36
64	12,93	12,49	74,43	74,16
65	07,68	07,03	69,89	69,76
66	02,35	01,89	65,56	65,39
67	24696,84	24696,42	61,25	60,84
68	91,52	91,08	57,22	56,55
69	85,97	84,42	52,36	51,87

N	P ₂	P ₁	R ₂	R ₁
70	24680,29	24679,74	24747,84	24747,65
71	74,62	74,03	43,04	42,49
72	68,90	68,29	37,92	37,53
73	63,03	62,45	33,06	32,51
74	57,07	56,55	28,16	27,77
75	51,04	50,45	23,25	22,74
76	44,99	44,20	18,23	17,50
77	38,87	38,39	12,93	12,49
78	32,66	32,02	07,68	07,03
79	26,38	25,80	02,35	01,89
80	19,85	19,36	24696,84	24696,42
81	13,48	12,91	91,52	91,08
82	07,08	06,35	85,97	85,42
83	00,39	24599,76	80,29	79,74
84	24593,72	93,15	74,62	74,03
85	87,11	86,42	68,90	68,29
86	80,44	79,70	63,03	62,45
87	73,71	72,94	57,07	56,55
88	66,55	65,79	51,04	50,45
89	59,28	58,55	44,99	44,20
90	52,67	51,63	39,88	37,78
91	44,91	43,84	32,66	30,61
92	38,09	35,99	26,38	24,73
93	30,77	28,66	19,85	19,36
94	23,36	21,71	13,48	12,91
95	15,44	14,97	07,08	06,35
96	07,86	07,04	00,39	24599,76
97	00,25	24499,45	24593,72	93,15
98	24492,58	92,07	87,11	86,42
99	85,21	84,20	80,44	79,70
100	77,55	76,60	73,71	72,94
101	69,77	69,06	66,55	65,79
102	62,27	61,74	60,34	59,28
103	53,86	52,99	52,67	51,63
104	45,99	44,84	45,30	44,41



N	P ₂	P ₁	R ₂	R ₁
105	24436,80	24435,87	24538,09	24536,91
106	29,17	28,53	31,23	30,35
107	20,96	19,89	24,63	23,14
108	12,51	11,89	16,95	16,04
109			08,39	07,04
110			00,25	24498,80
111			92,07	90,81
112			84,78	83,22
113			77,55	76,60
114			69,77	69,06
115			60,89	60,07
116			51,97	50,74
117			42,64	42,01
118			33,66	32,74
119			27,32	25,00
120			18,51	17,52



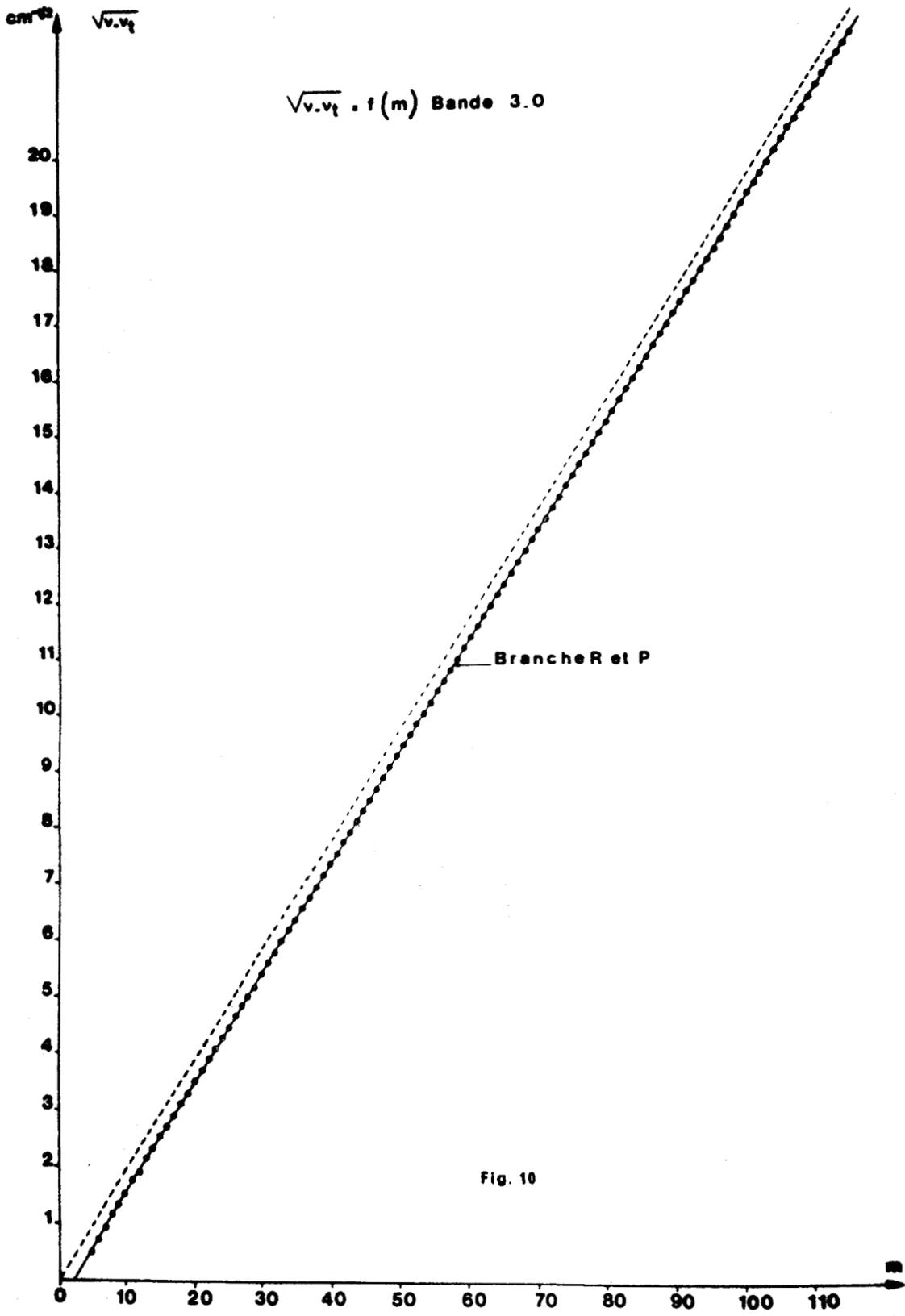


Fig. 10



- PARTIE IV -

ETUDE DES PERTURBATIONS

A - BIBLIOGRAPHIE

En étudiant le spectre d'absorption de AlS , KRONEKVIST et LAGERQVIST (22) ont pu mettre en évidence dès 1969 certains niveaux de rotation perturbés de l'état $A^2 \Sigma^+$.

C'est le cas du niveau $N' = 111$ de la bande 2 - 0, du niveau $N' = 92$ de la bande 3 - 0 et du niveau $N' = 71$ de la bande 4 - 1.

A partir de ces résultats, ils ont pu prédire les perturbations des niveaux $N' \simeq 125$ du niveau de vibration $v' = 1$ et $N' \simeq 136$ du niveau de vibration $v' = 0$.

Notre étude a permis en outre de vérifier expérimentalement ces valeurs annoncées.

B - MISE EN EVIDENCE DES PERTURBATIONS

Le spectre théorique de chacune des bandes étudiées en rotation est déterminé par une méthode de programmation à partir des constantes de rotation obtenues.

Les écarts entre les nombres d'ondes du spectre expérimental et les nombres d'ondes du spectre théorique sont également calculés. Il est alors facile de situer les niveaux perturbés en examinant la variation de ces écarts.

Pour mettre clairement en évidence les niveaux de rotation perturbés de l'état $A^2 \Sigma^+$ nous avons tracé les courbes $\Delta \nu = f(N)$ (figures 11 à 14).

$\Delta \nu$ représente l'écart en nombres d'ondes entre les composantes des doublets R_1, R_2 ou P_1, P_2 .

N est le numéro attribué à la transition envisagée ; il a été défini précédemment.

Rappelons que cette valeur de $N = N''$ est relative à l'état $X^2 \Sigma^+$.

Les courbes $\Delta \nu = f(N)$ montrent que les niveaux perturbés sont centrés :

Sur $N = 138$ pour la branche R de la bande 0 - 1

~~Sur $N = 125$ pour la branche P de la bande 0 - 1~~

Sur $N = 110$ pour la branche R de la bande 2 - 0

Sur $N = 91$ pour la branche R de la bande 3 - 0

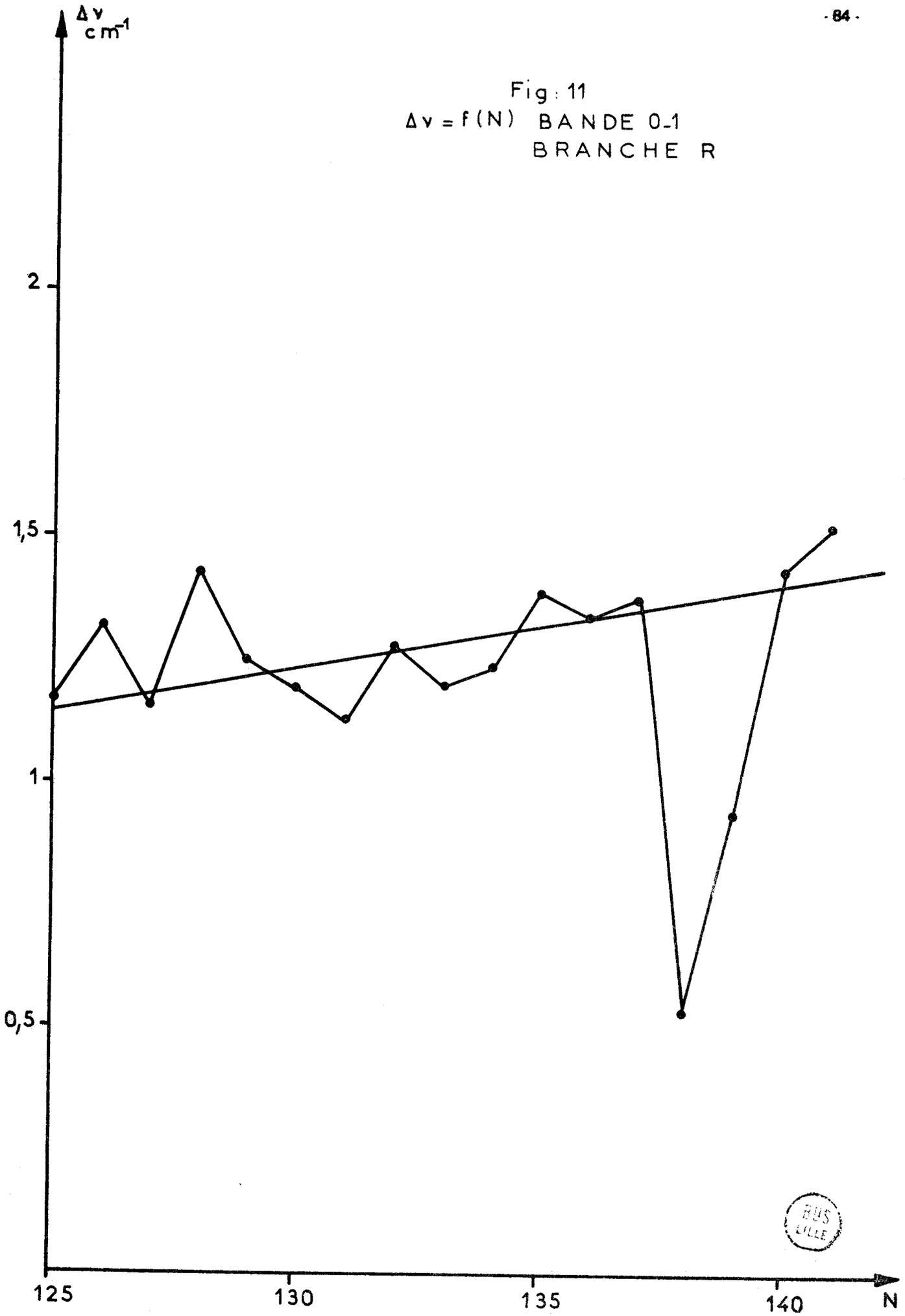
Sur $N = 93$ pour la branche P de la bande 3 - 0

L'étude des perturbations de cette dernière bande montre bien que l'état perturbé est l'état $A^2 \Sigma^+$ et non l'état $X^2 \Sigma^+$ puisque nous observons un écart de deux unités sur les valeurs de N correspondantes aux branches R et P. Le niveau perturbé est donc le niveau $N' = 92$ de l'état $A^2 \Sigma^+$.

Les niveaux de rotation perturbés de l'état $A^2 \Sigma^+$ sont donc les suivants :

$v' = 0$;	$N' = 139$
$v' = 1$;	$N' = 125$
$v' = 2$;	$N' = 111$
$v' = 3$;	$N' = 92$
$v' = 4$;	$N' = 71$

Fig: 11
 $\Delta v = f(N)$ BANDE 0-1
BRANCHE R



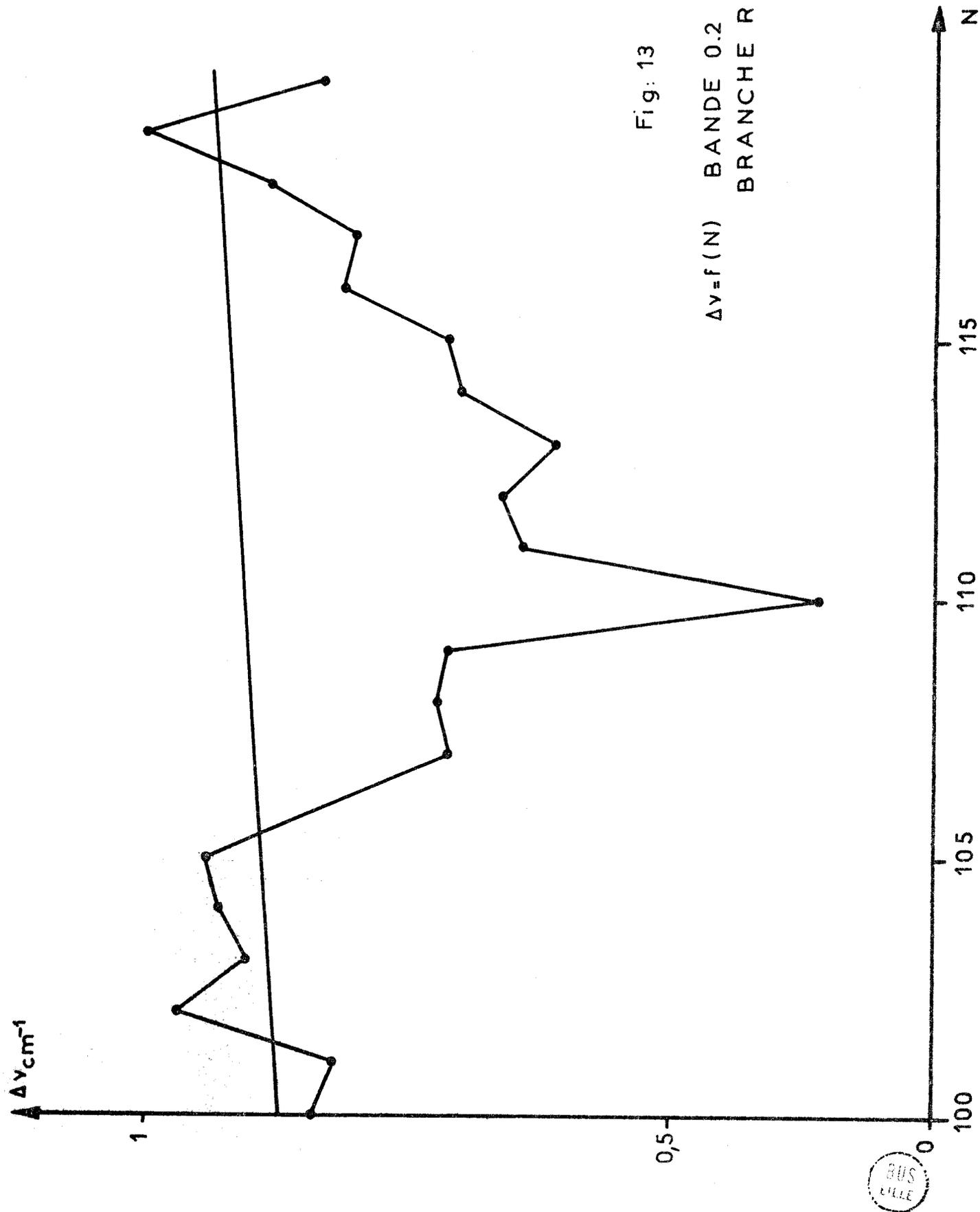


Fig: 13

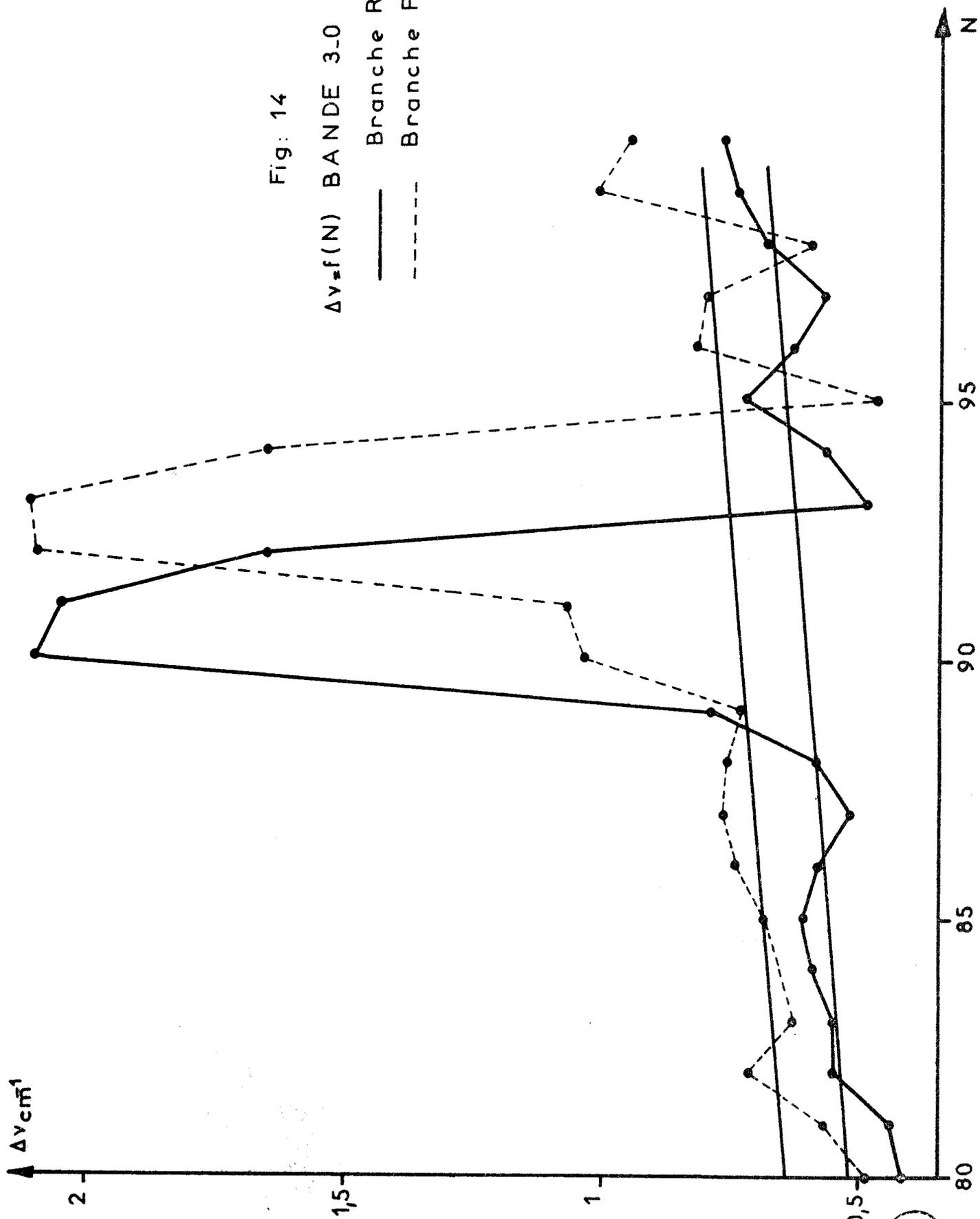
$\Delta\nu = f(N)$ BANDE 0.2
BRANCHE R



Fig: 14

$\Delta v = f(N)$ BANDE 3-0

— Branche R
- - - Branche P



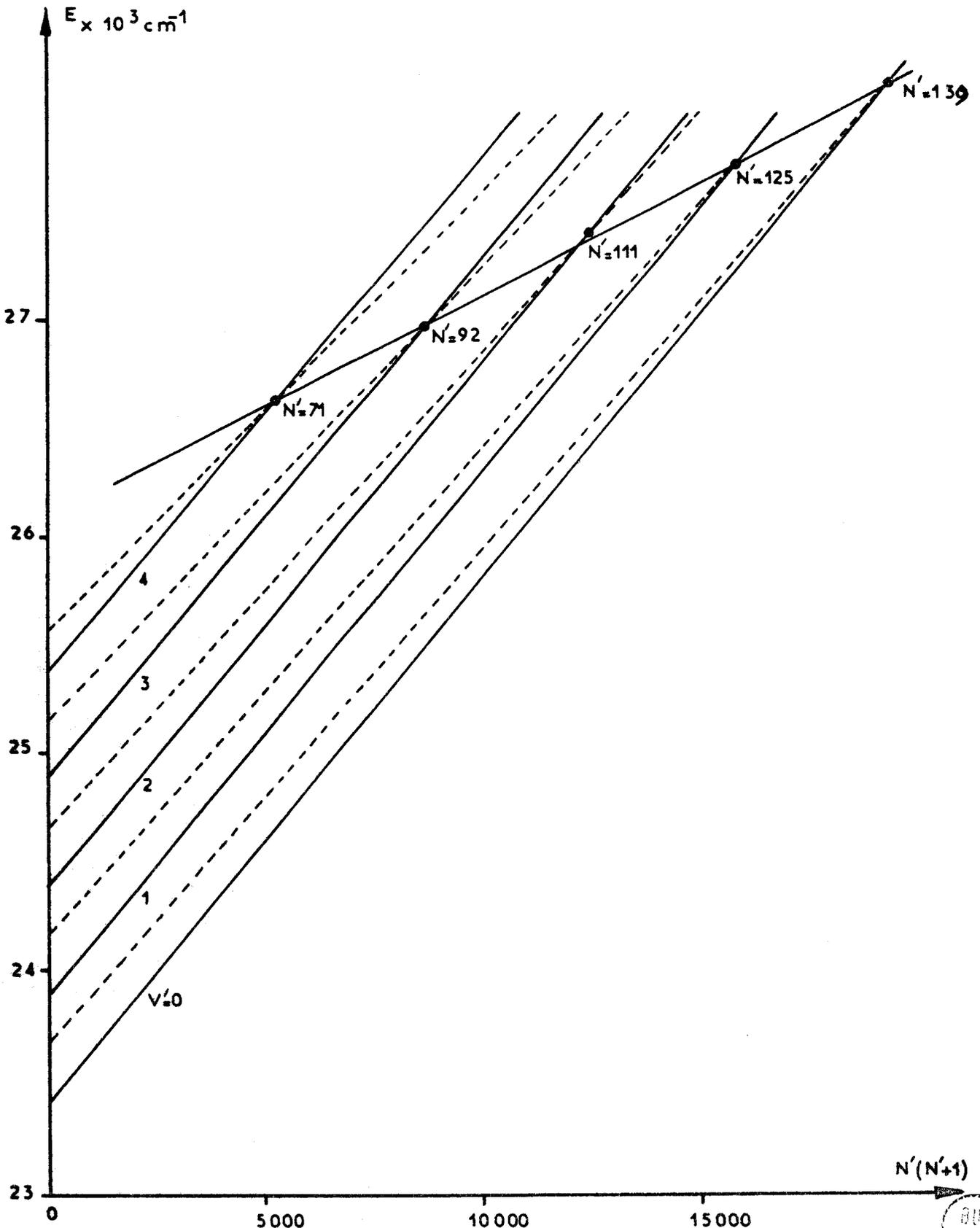


FIG: 15

DIAGRAMME DE PERTURBATION DE L'ETAT $A^2 \Sigma^+$

Sur la figure (15) nous avons tracé les courbes représentant l'énergie des différents niveaux de rotation déperturbés de l'état $A^2 \Sigma^+$ en fonction de $N' (N' + 1)$ pour les niveaux de vibration $v' = 0, 1, 2, 3$ et 4 .

Nous obtenons sensiblement des droites de pentes B'_v , sur lesquelles nous avons porté les valeurs de N' correspondantes aux niveaux perturbés.

On constate que les 5 points obtenus sont pratiquement alignés. Ils correspondent donc bien aux intersections des deux réseaux de droites $E = f [N' (N' + 1)]$ de l'état $A^2 \Sigma^+$ et $E = f_1 [N'_1 (N'_1 + 1)]$ de l'état perturbant.

Etant donné qu'aucune autre perturbation n'a été enregistrée pour des valeurs de N' plus faibles, on en déduit que dans les limites du graphique ces 5 points sont les seuls points communs aux deux réseaux de droites.

C – ETUDE DE L'ETAT PERTURBANT

A partir des remarques précédentes, on peut en déduire les valeurs limites de la constante de rotation B de l'état perturbant, on trouve :

$$0,22 < B < 0,26 \text{ cm}^{-1}$$

La valeur de la constante de vibration ω sera du même ordre de grandeur que celle de l'état $A^2 \Sigma^+$ soit $\omega \simeq 500 \text{ cm}^{-1}$.

Cherchons maintenant à déterminer la nature de l'état perturbant. Pour cela, rappelons d'abord les règles de sélection de KRONIG (23) pour les perturbations :

1 – Les états perturbé et perturbant doivent avoir le même moment angulaire total J soit : $\Delta J = 0$.

2 – Ils doivent avoir la même multiplicité $\Delta S = 0$, mais ce n'est pas une règle stricte.

3 – Les valeurs de Λ des 2 états peuvent différer de $0, \pm 1$

$$\Delta \Lambda = 0, \pm 1$$

4 – Les deux niveaux doivent être tous deux positifs ou tous deux négatifs.

Les règles 1 et 4 sont des règles strictes.

La règle 3 est valable pour les cas a) et b) de Hund, ainsi que pour les cas intermédiaires pour lesquels Λ est défini. Elle doit être remplacée par la règle $\Delta \Omega = 0, \pm 1$ pour un cas c) de Hund.

KAYAMA et BAIRD (24) ont montré que deux états de multiplicité différente peuvent interagir à condition que les règles de sélection suivantes soient observées :

$$\Delta S = \pm 1 \quad ; \quad \Delta \Lambda = 0, \pm 1 \quad ; \quad \Delta \Sigma = 0, \mp 1 \quad ;$$

et $\Delta \Omega = 0$ strictement .

Compte tenu de ces règles de sélection, il ne demeure que six états possibles pouvant perturber l'état $A^2 \Sigma^+$.

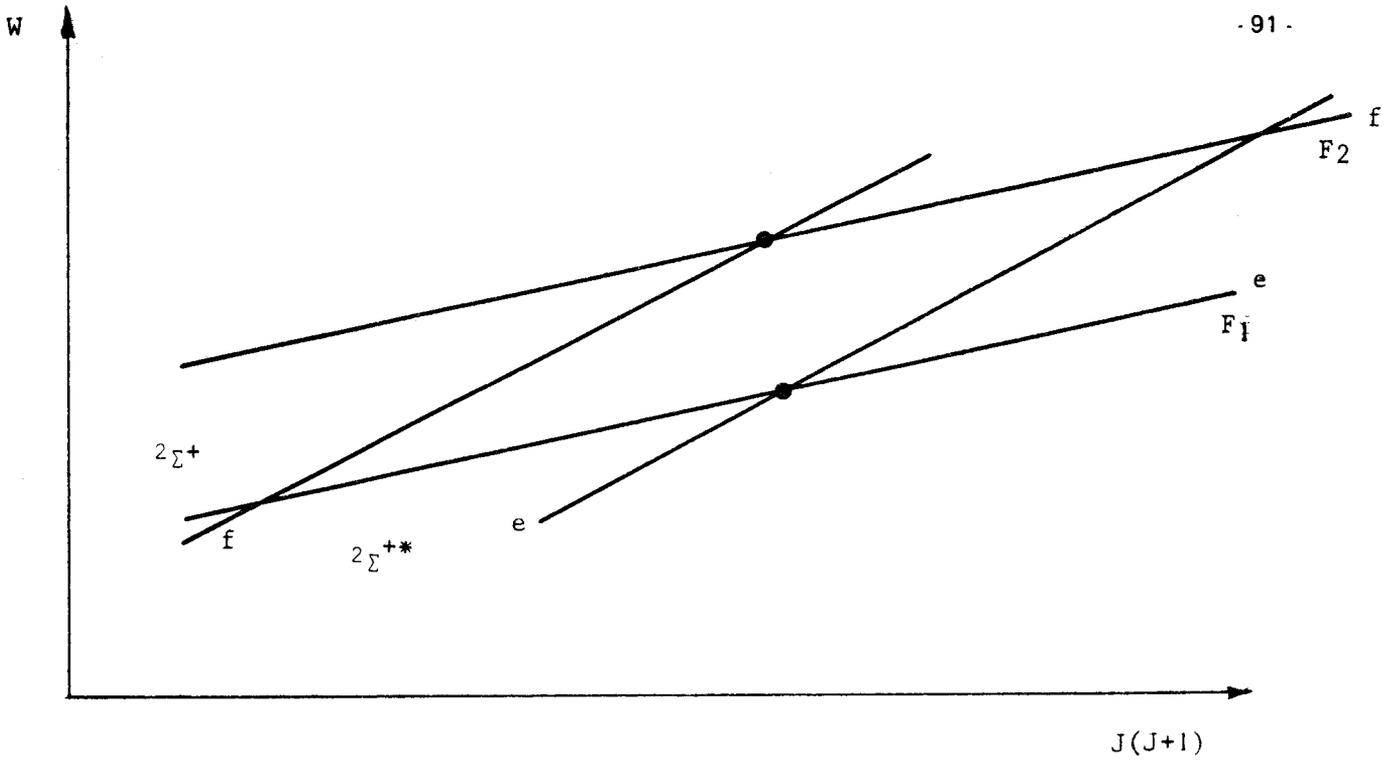
3 états doublets : $^2 \Sigma^+$, $^2 \Sigma^-$, $^2 \Pi$

et 3 états quadruplets : $^4 \Sigma^+$, $^4 \Sigma^-$, $^4 \Pi$

A) Cas d'un état perturbant $^2 \Sigma^+$

En représentant sur un graphique les termes spectraux en fonction de $J(J+1)$, et en nous limitant à des termes $F(J) = B J(J+1)$ on obtient des droites.

L'état perturbant est noté avec un astérisque.



Les notations e et f ont été introduites par KOPP et HOUGEN (25)

Si la parité d'un sous niveau est de la forme $+(-1)^{J-\frac{1}{2}}$ le sous niveau est appelé e ;
 si la parité est de la forme $-(-1)^{J-\frac{1}{2}}$ le sous niveau est appelé f .

Sous l'effet du changement de Λ en $-\Lambda$ et de Σ en $-\Sigma$ (transformation de KRONIG) l'état ${}^2\Sigma_e^+$ est symétrique tandis que l'état ${}^2\Sigma_f^+$ est anti-symétrique.

$${}^2\Sigma_e^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\Lambda, \Sigma) + (-\Lambda, -\Sigma)]$$

$${}^2\Sigma_f^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\Lambda, \Sigma) - (-\Lambda, -\Sigma)]$$

Les lieux de perturbations maximums sont indiqués par des cercles pleins.

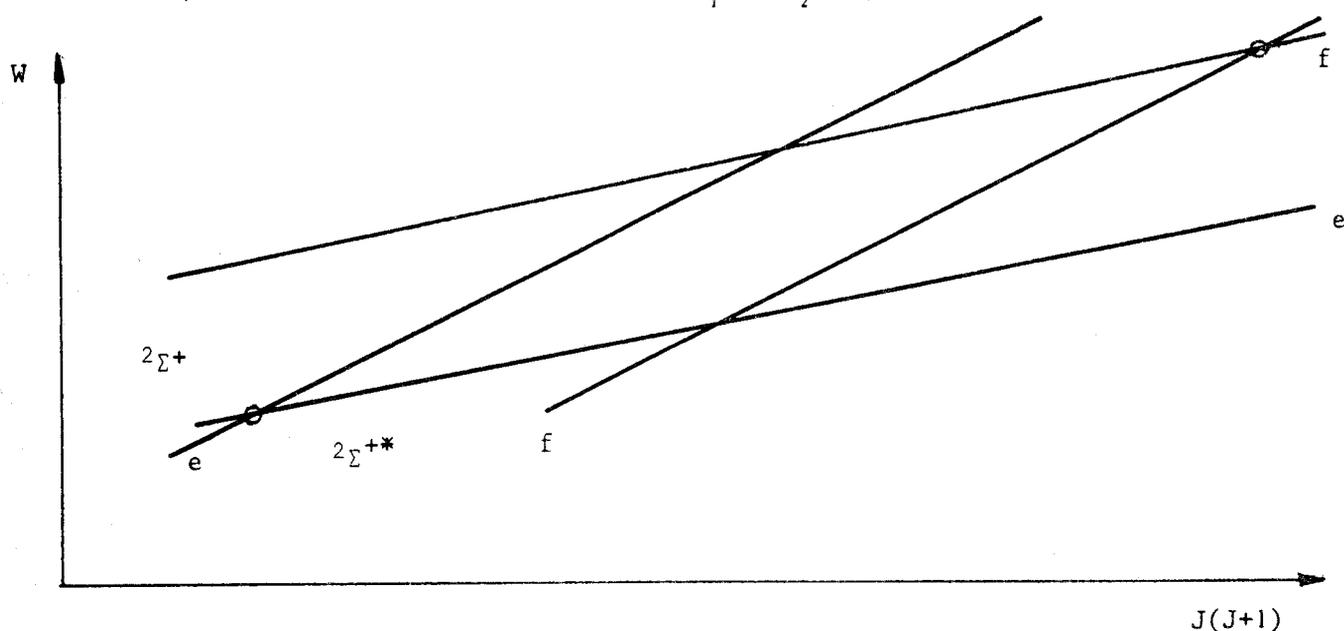
Il existe donc dans le cas d'un état perturbant ${}^2\Sigma^+$ deux centres de perturbations maximum, l'un affectant un sous niveau F_1 et l'autre un sous niveau F_2 .

En reprenant les courbes de potentiel (partie II, figure 3) on constate que parmi les états connus de $A\lambda S$ seuls les niveaux de vibration élevés de l'état $X^2 \Sigma^+$ pourraient perturber les premiers niveaux de l'état $A^2 \Sigma^+$.

Cependant nous rejeterons cette hypothèse car une longue extrapolation des niveaux de vibration de l'état fondamental montre que dans la région perturbée ces niveaux ne peuvent en aucun cas être ajustés sur ceux de l'état perturbant.

B) Cas d'un état perturbant $^2 \Sigma^-$

Le diagramme $W = f [J (J + 1)]$ montre qu'il existe encore 2 centres de perturbations affectant les sous niveaux F_1 et F_2 respectivement.

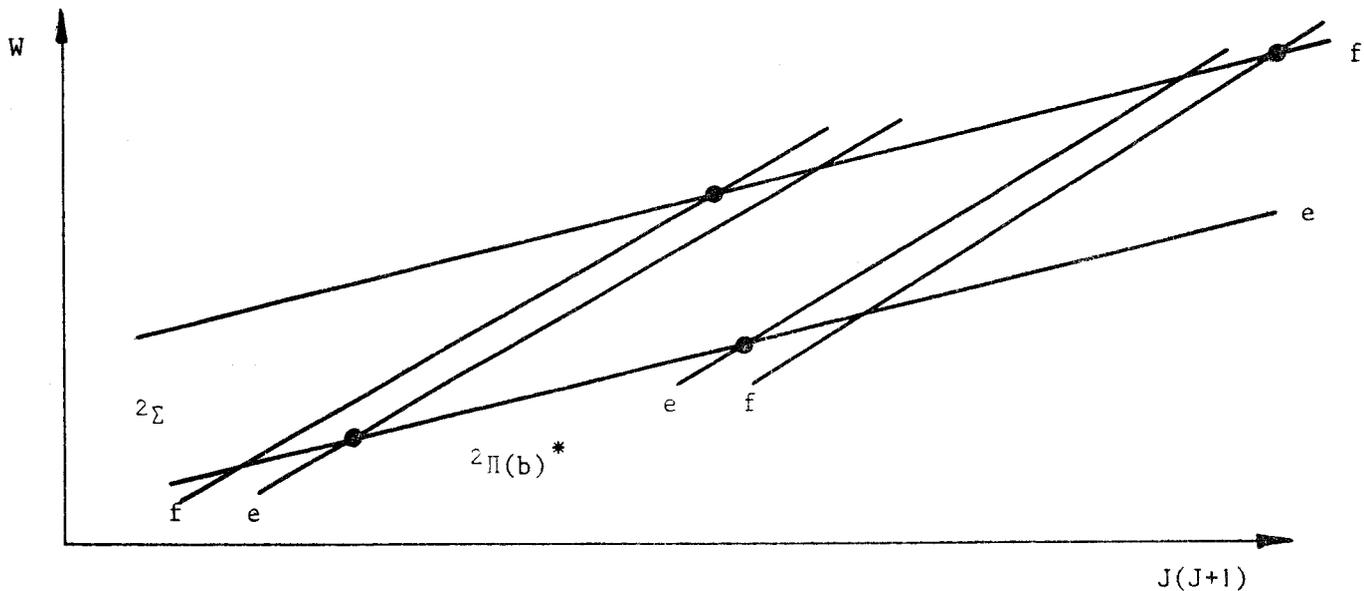
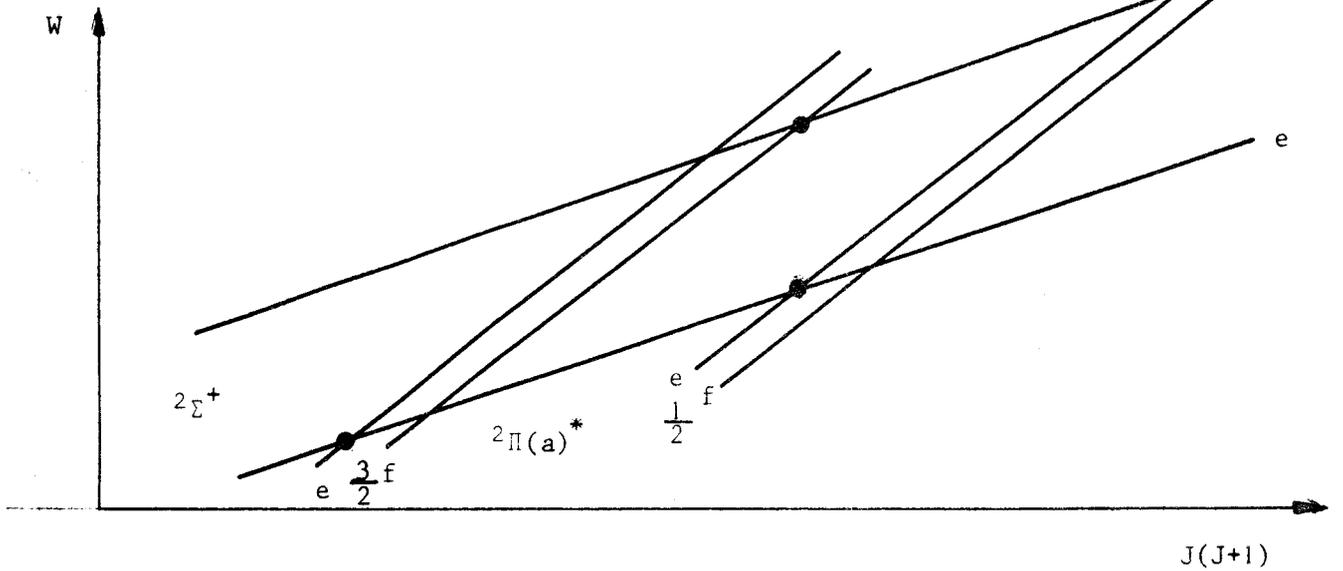


KOVACS (26) a montré que les perturbations entre deux états $^2 \Sigma$ de symétrie différente sont très faibles.

Nous pouvons donc exclure la possibilité d'un état perturbant $^2 \Sigma^-$.

C) Cas d'un état perturbant $^2\Pi$

Deux cas de figure sont ici possible suivant que l'état perturbant $^2\Pi$ se situe dans un cas a) ou un cas b) de Hund



Ces graphiques montrent que le premier sous niveau perturbé de l'état $A^2\Sigma^+$ (c'est-à-dire celui pour lequel J est le plus faible) est le sous niveaux F_1 . Pour une valeur de J plus élevée on constate que les deux sous niveaux sont perturbés. Puis pour J encore plus grand, seul le sous niveau F_2 est perturbé.

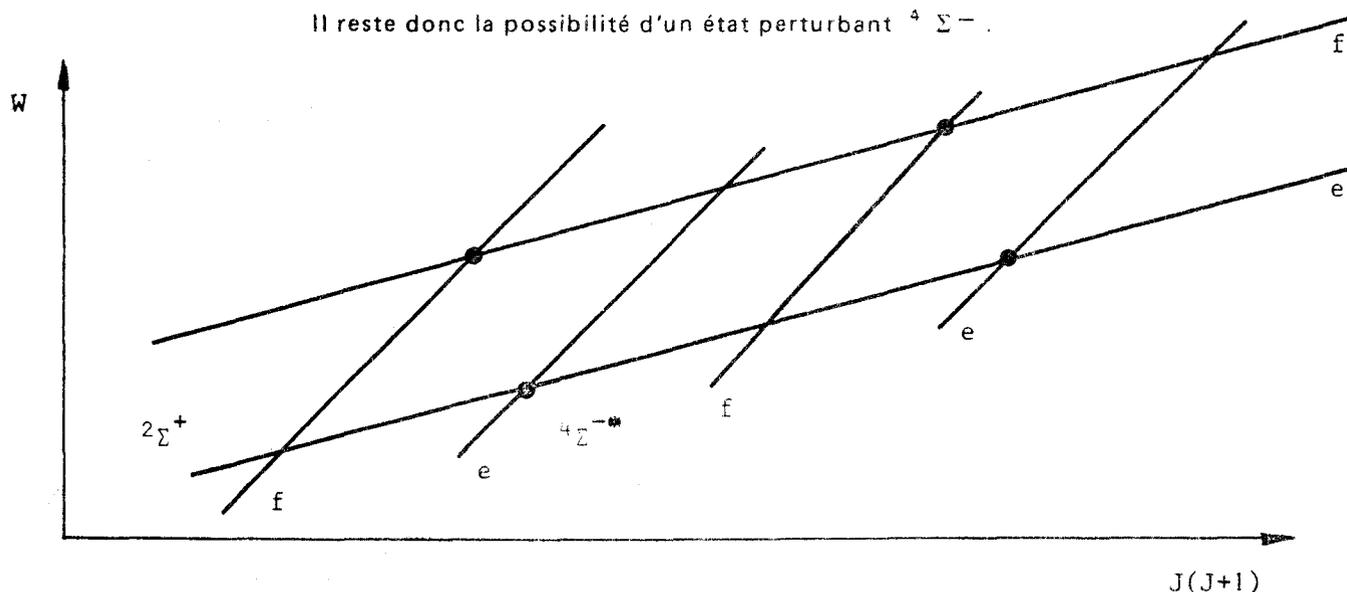
Notre étude expérimentale montre que les sous niveaux F_1 et F_2 sont tous deux perturbés pour des valeurs de J sensiblement identiques et qu'il n'existe pas d'autres niveaux perturbés pour des valeurs de J plus faibles. Donc le premier centre de perturbation qui affecte le sous niveau F_1 n'est pas observé.

Il est donc peu probable que l'état perturbant soit un état $^2\Pi$.

D) Cas d'un état perturbant $^4\Sigma$

KOVACS (26) a montré qu'en première approximation il n'y a pas de perturbations entre les états $^2\Sigma^+$ et $^4\Sigma^+$.

Il reste donc la possibilité d'un état perturbant $^4\Sigma^-$.



Nous constatons qu'il y a 4 centres de perturbations comme dans le cas d'un état perturbant $^2\Pi$, mais ici les deux premiers centres de perturbations se situent sensiblement au même J .

Ces résultats théoriques semblent donc en très bon accord avec nos résultats expérimentaux. Les deux autres centres de perturbations qui se situent à des valeurs de J beaucoup plus grandes n'ont pas été observés car ils affecteraient des niveaux de rotation très élevés que nous n'avons pu atteindre. Nous pouvons donc retenir la possibilité d'un état perturbant $^4\Sigma^-$.

E) Cas d'un état perturbant $^4 \Pi$

PREMASWARUP (27) et KOVACS (26) ont montré qu'il existe dans le cas de perturbations d'un état $^2 \Sigma^+$ par un état $^4 \Pi$, 6 et 8 centres de perturbations suivant que l'état $^4 \Pi$ se trouve dans un cas a) ou un cas b) de Hund.

Pour des raisons analogues à celles formulées dans le cas C) nous ne retiendrons pas l'hypothèse d'un état perturbant $^4 \Pi$.

D – CONCLUSION

Cette étude des perturbations nous a permis de mettre en évidence un état électronique de la molécule $A\ell S$ non observé.

Il ressort de l'analyse précédente que cet état ne peut être qu'un quadruplet $^4 \Sigma^-$.

- Al S -	- Al O -
<p>Transition $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ ($3700 \overset{\circ}{\text{Å}} - 5000 \overset{\circ}{\text{Å}}$)</p> <p>$\omega'_e = 511,17 \text{ cm}^{-1}$; $\omega''_e = 617,36 \text{ cm}^{-1}$</p> <p>$\omega'_e x'_e = 1,52 \text{ cm}^{-1}$; $\omega''_e x''_e = 3,42 \text{ cm}^{-1}$</p> <p>$D_e = 27860 \text{ cm}^{-1}$</p> <p>$B'_e = 0,2461$; $B''_e = 0,2799$</p> <p>$\alpha'_e = 0,0011$; $\alpha''_e = 0,0018$</p>	<p>Transition $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ ($4050 \overset{\circ}{\text{Å}} - 5710 \overset{\circ}{\text{Å}}$)</p> <p>$\omega'_e = 870,05 \text{ cm}^{-1}$; $\omega''_e = 979,23 \text{ cm}^{-1}$</p> <p>$\omega'_e x'_e = 3,52 \text{ cm}^{-1}$; $\omega''_e x''_e = 6,97 \text{ cm}^{-1}$</p> <p>$D_e = 36630 \text{ cm}^{-1}$</p> <p>$B'_e = 0,6040$; $B''_e = 0,6413$</p> <p>$\alpha'_e = 0,0045$; $\alpha''_e = 0,0058$</p>
<p>Transition $C^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ ($2700 \overset{\circ}{\text{Å}} - 3000 \overset{\circ}{\text{Å}}$)</p> <p>Prédissociation à $v' = 2$</p> <p>$D_e = 36550 \text{ cm}^{-1}$</p>	<p>Transition $C^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ ($2300 \overset{\circ}{\text{Å}} - 2800 \overset{\circ}{\text{Å}}$)</p> <p>$D_e = 52530 \text{ cm}^{-1}$</p>
<p>Transition $B^2\Pi^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ ($3100 \overset{\circ}{\text{Å}} - 3400 \overset{\circ}{\text{Å}}$)</p> <p>Dédoublement de spin = 117 cm^{-1}</p>	<p>Transition $B^2\Pi^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ ($2870 \overset{\circ}{\text{Å}} - 3320 \overset{\circ}{\text{Å}}$)</p> <p>Dédoublement de spin = 73 cm^{-1}</p>

TABLEAU 19



- BIBLIOGRAPHIE -

- (1) C.N. MAC KINNEY et K.K. INNES - J. molc. Spectrosc.,
U.S.A. 3 , 235 - 47 (1959)
- (2) A.A. MALTSEV , V.F. SHEVELKOV et E.D. KRUPNIKOV
Optics and Spectr., Suppl. 2 , 4 - 6 (1966)
- (3) M. BECART - Thèse - Lille (1960)
- (4) J.M. MAHIEU - Thèse - Lille (1971)
- (5) M. MARSIL - Thèse de 3^e Cycle - Lille (1968)
- (6) H. LAVENDY - D.E.A. - Lille (1968)
- (7) A. FOWLER et W. M. VAIDYA - P.R.S. , 132 , 310 (1931)
- (8) P. NIAY - D.E.A. - Lille (1968)
- (9) THIBAUT - D.E.A. - Lille (1968)
- (10) M. DAPAZ - Mémoire d'Ingénieur C.N.A.M. Reims
- (11) G.R. HARRISON - Wavelength Tables M.I.T.
- (12) R. ZALUBAS - New Description of Thorium Spectra
Nat. Bur. of Stand. N.B.S. Monograph 17 (1960)
- (13) A. GIACCHETTI et al. J. Opt. Soc. Am. 54 - 959 (1964)
- (14) T.A. LITTEFIELD - A. WOOD - J. of the Opt. Soc. Am. 55 11, 1509 (1965)
- (15) P.J. VALERO - J. of the Opt. Soc. Am. 58 , 8 , 1048 (1968)
- (16) D. GOORVITCH - P.J. VALERO - J. Opt. Soc. Am. 59 , 8 , 971 (1969)
- (17) P.J. FICALORA - J.W. HASTIE et J.L. MARGRAVE
J. Phys. Chem. , U.S.A. , 72 , 1660 - 3 (1968)
- (18) C.E. MOORE, Natl. Bur. Std (U.S.), Circ. 467 (1949)
- (19) E. WIGNER et E.E. WITMER Z. Physik 51 , 859 (1928)
- (20) F. HUND Z. Physik 42 , 93 (1927)
- (21) J.H. VAN VLECK Physic. Rev. 33 , 467 (1929)
- (22) M. KRONEKVIST et A. LAGERQVIST , Arkiv Fysik, Sveridge 39 , 133-7 (1969)
- (23) R. de L. KRONIG , Z. Physik 50 , 347 (1928)
- (24) L. GERÖ - Zeit f. Phys. 93 , 669 (1935)
- (25) I. KOPP et J. T. HOUGEN , Canad. J. Phys. 45 , 258 1 (1967)
- (26) I. KOVACS , Can. J. Phys. 36 , 329 (1958)
- (27) D. PREMASWARUP , Ind. J. Phys. 28 , 256 (1954)