



## SPECTRES MOLÉCULAIRES ÉTUDE DES MOLÉCULES DIATOMIQUES

### § 1. — Interactions de la rotation moléculaire et du mouvement électronique.

Les interactions sont extrêmement importantes ; elles ont été classées par Hund, suivant différents cas, grâce auxquels on peut rendre compte des structures de rotation très diverses des bandes observées. Dans ce paragraphe, nous ferons complètement abstraction du mouvement de vibration, c'est-à-dire du nombre quantique  $v$ . Nous considérerons la molécule comme composée d'un « corps » (« Rumpf ») et d'un électron optique. Pour exposer les interactions de la rotation et du mouvement électronique, il y a intérêt à employer le langage vectoriel. En l'absence de champ magnétique ou électrique extérieur, nous aurons ainsi à considérer les vecteurs suivants<sup>1)</sup> :

1° La composante  $\bar{\Lambda}_R$  suivant la ligne des noyaux  $A$ , du moment cinétique orbital total des électrons du « corps » moléculaire :

$$|\bar{\Lambda}_R| = \frac{h}{2\pi} \Lambda R ;$$

2° Le spin résultant  $\bar{S}_R$  de ces mêmes électrons :

$$|\bar{S}_R| = \frac{h}{2\pi} S R ;$$

1. Les notations sont internationales ; voir WEIZEL, *loc. cit.*, p. 104.

les cas *a* et *b* pour lesquels nous donnons également des schémas représentatifs (fig. 1 et 2). Les démonstrations des formules des

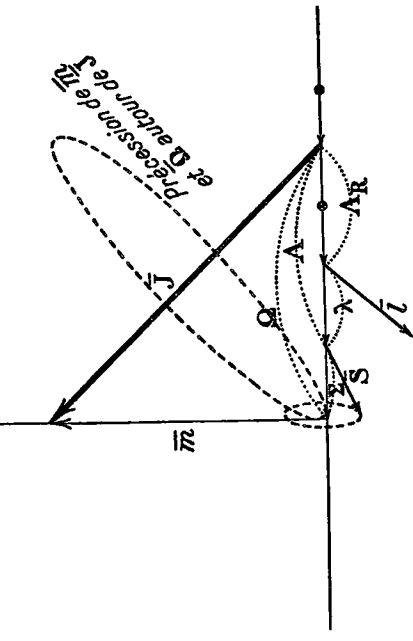


Fig. 1. énergies de rotation s'obtiennent aisément en considérant les figures 1 et 2 et analogues<sup>2)</sup>.

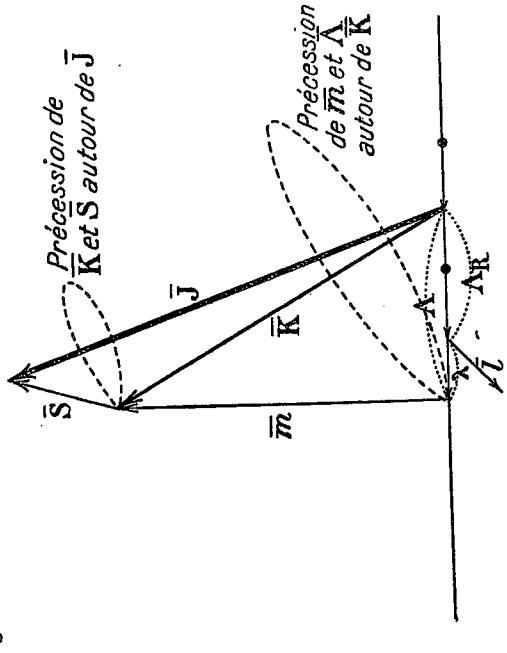


Fig. 2. 2. Cf. W. WIZER, *loc. cit.*, pp. 103, 106, 107, 109 ; on y trouvera la démonstration de chaque formule.

6 SPECTRES MOLÉCULAIRES

3° Le moment cinétique orbital  $\bar{l}$  de l'électron optique :

$$|\bar{l}| = \frac{h}{2\pi} l;$$

4° La composante  $\bar{\lambda}$  de  $\bar{l}$  suivant la ligne des noyaux A :

$$|\bar{\lambda}| = \frac{h}{2\pi} \lambda;$$

5° Le spin  $\bar{s}$  de l'électron optique :

$$|\bar{s}| = \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi};$$

6° La résultante  $\bar{S}$  de  $\bar{S}_a$  et  $\bar{s}$  :

$$|\bar{S}| = \frac{h}{2\pi} S;$$

7° La composante  $\bar{\Sigma}$  de  $\bar{S}$  suivant la ligne des noyaux ;

8° La composante  $\bar{L}$  du moment cinétique orbital de l'électron suivant l'axe de rotation ;

9° Le moment cinétique de rotation  $\bar{m}$  ;

10° L'impulsion totale  $\bar{J}$  du système.

Nous devons faire les remarques préliminaires suivantes :

a) Jusqu'ici, on n'a trouvé pour  $\Lambda_n$  que les valeurs 0 et 1 ;

pour  $S_n$  que les valeurs  $0, \frac{1}{2}$  et 1 ;

b) L'expression  $E_{\text{rot}} = Bhc m(m + 1)$  du terme de rotation a été démontrée en faisant abstraction des électrons ; elle est applicable telle quelle lorsque les énergies électroniques ne doivent pas être considérées. Sinon, l'influence des couplages électroniques entraîne d'importantes modifications de cette formule ; dès qu'à la rotation des noyaux s'ajoute un moment de quantité de mouvement électronique  $\bar{L}$  ou un spin électronique  $\bar{S}$ , seul le moment cinétique total a droit d'être quantifié.

\*\*\*

Nous avons résumé dans le tableau VII<sup>1)</sup> les caractéristiques des différents cas examinés par Hund. Les deux plus importants sont

1. Pour les tableaux et les formules, nous avons continué la numérotation de la Monographie précédente.

TABLEAU VII

	Cas a	Cas b
Suite des combinaisons de vecteurs et des précessions	$\left\{ \begin{array}{l} \vec{S}_a + \vec{s} = \vec{S}, \\ (\vec{I}, \vec{A}) = \vec{\lambda}, \\ \vec{\lambda} + \vec{A}_R = \vec{A}, \end{array} \right.$ <p>Précession de <math>\vec{S}</math> autour de <math>\vec{A}</math> (composante <math>\vec{\Sigma}</math>):</p> $\vec{\Sigma} + \vec{A} = \vec{\Omega},$ $\vec{J} = \vec{m} + \vec{u}.$ <p>Précession de <math>\vec{m}</math> et <math>\vec{J}</math> autour de <math>\vec{J}</math>.</p> <p><math>J</math> est entier ou entier + <math>\frac{1}{2}</math> suivant que le nombre d'électrons dans la molécule est pair ou impair.</p>	$\left\{ \begin{array}{l} \vec{S}_a + \vec{s} = \vec{S}, \\ (\vec{I}, \vec{A}) = \vec{\lambda}, \\ \vec{\lambda} + \vec{A}_R = \vec{A}, \\ \vec{K} = \vec{m} + \vec{A}. \end{array} \right.$ <p>Précession de <math>\vec{m}</math> et <math>\vec{A}</math> autour de <math>\vec{K}</math>.</p> $\vec{S} + \vec{K} = \vec{J}.$ <p>Précession de <math>\vec{K}</math> et <math>\vec{S}</math> autour de <math>\vec{J}</math>.</p> <p><math>J</math> est entier ou entier + <math>\frac{1}{2}</math> suivant que <math>S</math> est entier ou entier + <math>\frac{1}{2}</math>. <math>K</math> est toujours entier. On pose <math>J - K = g</math> et on représente parfois les termes électroniques en indiquant en bas et à droite du symbole (majuscule grecque) la valeur de <math>g</math> placée entre parenthèses.</p>
Symbole du couplage	$\{[(\vec{A})\vec{S}]\text{ rot}\}$	$\{[(\vec{A})\text{ rot}]\vec{S}\}$
Énergie de rotation	$E_{\text{rot}} = hcB \left[ \left( J + \frac{1}{2} \right)^2 - \Omega^2 \right]$	$E_{\text{rot}} = hcB \left[ \left( K + \frac{1}{2} \right)^2 - A^2 \right]$
	<p><i>Remarque I</i> (très importante). — Quand <math>\Omega &gt; 0</math>, comme on a <math>J \geq \Omega</math>, <math>J</math> ne peut commencer à être compté qu'à partir de <math>\Omega</math>; par suite quelques termes manquent au début; cette remarque permet souvent l'identification d'un terme.</p> <p><i>Remarque II</i>. — La formule de l'énergie <math>E_{\text{rot}}</math> présente de la similitude avec la formule de l'énergie du gyroscope symétrique (formule 13).</p>	<p><i>Remarque I</i>. — Les termes <math>\Sigma</math> sont toujours des cas particuliers simplifiés du cas b (puisque <math>A = 0</math>).</p> <p><i>Remarque II</i>. — On doit toujours prendre <math>K \geq A</math> (analogue à <i>remarque I</i> du cas a).</p>

VII

Cas c	Cas d	Cas e
$\left\{ \begin{array}{l} \Sigma \vec{L}_p = \vec{L}, \\ \vec{L} + \vec{S} = \vec{J}_a, \end{array} \right.$ <p>Précession de <math>\vec{J}_a</math> autour de l'axe <math>A</math>.</p> $(\vec{J}_a, A) = \vec{\Omega},$ $\vec{m} + \vec{u} = \vec{J}.$	$\vec{A}_R + \vec{m} = \vec{K}_R,$ $\vec{I} + \vec{K}_R = \vec{K}.$ <p>Précession de <math>\vec{I}</math> et <math>\vec{K}_R</math> autour de <math>\vec{K}</math>.</p> $\vec{J} = \vec{K} + \vec{S}.$ <p>Précession de <math>\vec{K}</math> et <math>\vec{S}</math> autour de <math>\vec{J}</math>.</p> <p><i>Cas particulier important</i> (Molécules <math>H_2, He_2, \dots</math>)</p> $A_R = 0.$ <p><math>m</math> quantifié est désigné par <math>\vec{R}</math>. La suite des couplages est indiquée en haut de cette colonne. On pose :</p> $g = K - R,$	$\left\{ \begin{array}{l} \Sigma \vec{L}_p = \vec{L}, \\ \vec{L} + \vec{S} = \vec{J}_e, \\ \vec{J}_e + \vec{m} = \vec{J} \end{array} \right.$ <p>(<math>\vec{R} = \vec{m}</math> quantifié).</p>
$\{[(\Sigma \vec{L}_p)\vec{S}]A\text{ rot}\}$	$\{[(\vec{A}_R \text{ rot})\vec{J}]\vec{S}\}$	$\{[(\Sigma \vec{L}_p)\vec{S}]\text{ rot}\}$
$E_{\text{rot}} = hcB \left[ \left( J + \frac{1}{2} \right)^2 - A^2 \right]$	<p>Cas de <math>A_R = 0</math>.</p> $E_{\text{rot}} = hcB \left( R + \frac{1}{2} \right)^2$ $= hcB \left( K - g + \frac{1}{2} \right)^2$	$E_{\text{rot}} = hcB \left( R + \frac{1}{2} \right)^2$
<p><i>Remarque</i>. — Comme on ne définit pas de <math>A</math>, on n'utilise jamais de symbole tel que <math>\Sigma, \Pi, \Delta, \dots</math></p>		<p><i>Remarque</i>. — Ce cas n'a pas encore été observé.</p>

*Cas a.* — Par effet, Stark, le vecteur  $\bar{l}$  est fortement couplé avec la ligne des noyaux ; sa composante  $\lambda$  s'ajoute à  $\Lambda_a$  pour donner  $\Lambda$ , qui est donc la moyenne dans le temps du vecteur  $\bar{l}$ , moment cinétique orbital total de la molécule. Le couplage ( $\Lambda, S$ ) intervient maintenant, causant une précession de  $\bar{S}$  autour de l'axe nucléaire, la composante quantifiée correspondante étant  $\bar{\Sigma}$ .  $\bar{\Sigma}$  et  $\bar{\Lambda}$  s'additionnent pour donner  $\bar{\Omega}$ . C'est maintenant qu'intervient la rotation ; le moment de rotation moléculaire  $\bar{m}$  s'ajoute à  $\bar{\Omega}$  pour donner le moment total  $\bar{J}$  de la molécule.

$$\bar{J} = \bar{m} + \bar{\Omega}.$$

$J$  est entier ou entier  $+\frac{1}{2}$ , selon que  $\Omega$  (c'est-à-dire  $\bar{\Sigma}$ ) est entier ou entier  $+\frac{1}{2}$ , c'est-à-dire selon que le nombre d'électrons de la molécule est pair ou impair, ou encore selon que la multiplicité est impaire ou paire.

Pour chaque valeur de  $L$ , nous avons  $L + 1$  valeurs admissibles de  $\Lambda$ , savoir 0, 1, 2, ...  $L$  ; et à chacune des orientations de  $L$  correspondent les  $2S + 1$  valeurs suivantes de  $\Sigma$  :

$$-S, -S + 1, \dots, S - 1, S.$$

A chaque valeur de  $\Lambda$  correspond un multiplet de  $2S + 1$  termes, dont l'écartement est analogue à celui qu'on observe dans les atomes, pour les couplages ( $l, s$ ).

Enfin pour des valeurs déterminées de  $\Lambda$  et  $\Sigma$  (c'est-à-dire pour une valeur de  $\Omega$ ), les valeurs successives de  $J$  correspondent aux valeurs entières, successives de  $m$ .

Rappelons que dans la notation d'un niveau électronique, l'indice  $\Omega$  est placé en bas, à droite du symbole majuscule grec.

*Cas b.* — Ce cas se présente notamment si  $\Lambda = 0$ . Alors le couplage ( $\Lambda, S$ ) est rendu impossible<sup>1)</sup> et le spin  $\bar{S}$  se quantifie directement suivant l'axe de rotation, donnant  $2S + 1$  orientations possibles. Comme l'énergie du couplage ( $m, S$ ) est beau-

1. Le problème n'est pas tout à fait aussi simple. Lorsque  $\Lambda = 0$  et  $\Lambda_H \neq 0$ , il pourrait y avoir quelque chose des cas  $a$  ou  $c$ . Le cas ne s'est guère présenté, sauf peut-être pour le terme fondamental de  $O_2$  (cf. W. WEIZEL, loc. cit., pp. 109, 118 et 366).

coup plus faible en général que celle du couplage ( $\Lambda, S$ ), les écartements du multiplet obtenu dans le cas  $b$  seront beaucoup plus faibles que dans le cas  $a$ <sup>1)</sup>.

Lorsque  $\Lambda \neq 0$ , il y a d'abord précession de  $\bar{m}$  et de  $\bar{\Lambda}$  autour de leur résultante quantifiée  $\bar{K}$  ; puis précession de  $\bar{K}$  et  $\bar{S}$  autour de leur résultante  $\bar{J}$ . Dans ce cas,  $K$  est toujours entier, tandis que  $J$  peut être entier ou entier  $+\frac{1}{2}$ .

Lorsque  $\Lambda \neq 0$ , on constate que le cas  $b$  se présente pour des valeurs suffisamment grandes de  $m$ .

On pose  $J - K = g$  ; pour  $K$  suffisamment grand,  $g$  peut être considéré comme une composante  $\bar{g}$  de  $\bar{S}$  suivant l'axe de rotation.

Dans le cas  $b$ , on distingue les différents niveaux d'un multiplet électronique en plaçant en bas et à droite de la majuscule grecque, la valeur de  $g$  placée entre parenthèses, par exemple :

$${}^2\Sigma\left(-\frac{1}{2}\right) \text{ et } {}^2\Sigma\left(+\frac{1}{2}\right).$$

Nous arrêterons là l'exposé des cas de Hund. Pour les cas  $c, d, e$ , l'examen du tableau VII, combiné avec les exemples  $a$  et  $b$  permettra de se rendre compte des couplages qui se présentent.

Il existe aussi toute la gamme des passages du cas  $a$  au cas  $b$ , de  $b$  à  $d$ , de  $c$  à  $e$ , etc... On a pu examiner comment se comportent dans ces cas les schémas vectoriels et les énergies de rotation. Les principaux travaux sur ce sujet sont dus à F. Hund<sup>2)</sup>, E. C. Kemble<sup>3)</sup>, E. L. Hill and J. H. van Vleck<sup>4)</sup>, J. H. van Vleck<sup>5)</sup>, H. A. Kramers<sup>6)</sup>, G. H. Dieke<sup>7)</sup> ; les passages d'un

1. On peut montrer que ces écartements tendent vers 0 lorsque  $m \rightarrow \infty$  ; la largeur de l'écart est en effet (cf. L. BLOCK, *Annales de l'Institut H. Poincaré*, 1931, p. 349).

$$2 \frac{\Lambda}{L} \frac{A}{\sqrt{\Lambda^2 + m^2}}$$

expression qui tend vers zéro quand  $m \rightarrow \infty$ .

2. F. HUND, *ZS. für Ph.*, 42, 98, 1927.

3. E. C. KEMBLE, *Phys. Rev.*, 30, 387, 1927.

4. E. L. HILL and J. H. VAN VLECK, *Phys. Rev.*, 32, 250 et 269, 1928.

5. J. H. VAN VLECK, *Phys. Rev.*, 33, 467 et 498, 1929.

6. H. A. KRAMERS, *ZS. für Ph.*, 53, 422 et 429, 1929.

7. G. H. DIEKE, *ZS. für Ph.*, 57, 71, 1929.

type à l'autre peuvent d'ailleurs servir pour la détermination des nombres quantiques  $\Omega$ ,  $l$ , etc...

On peut faire les remarques suivantes données par Weizel :

Pour les molécules légères ( $H_2$ ,  $He_2$ , hydrures légers, ...), on a le cas  $b$ , avec pour les termes élevés et les fortes rotations passage possible vers le cas  $d$ . Pour les molécules de poids moléculaire compris entre 20 et 50, on a les passages du cas  $a$  au cas  $b$  ; mais on peut aussi parfois observer un passage de  $a$  vers  $c$ . Pour les molécules lourdes, on a des cas intermédiaires entre  $a$  et  $c$  pour les termes profonds.

Remarquons encore que pour les simplets, il n'y a pas de distinction entre les cas  $a$  et  $b$ . On s'en convainc le plus aisément en reproduisant les figures 1 et 2 lorsque  $S = 0$  ; les nombres quantiques  $J$  et  $K$  sont identiques.

*Le dédoublement  $\Lambda$  <sup>1)</sup>.* — Dans le cas  $b$  ordinaire de Hund, le moment cinétique orbital  $\bar{l}$  de l'électron optique se couple avec l'axe nucléaire  $A$  et fournit le quantique  $\lambda$ . Au contraire, dans le cas  $d$ , [si  $\Lambda_r = 0$ , cas le plus intéressant d'après Weizel, *loc. cit.*, p. 420],  $\bar{l}$  se couple directement avec  $\bar{m}$ . Très souvent ces deux cas sont combinés ; pour des rotations  $m$  de plus en plus grandes, il y a de plus en plus passage du cas  $b$  au cas  $d$ . Ce passage <sup>2)</sup> a été étudié spécialement par E. L. Hill and J. H. van Vleck <sup>3)</sup> et par G. H. Dieke <sup>4)</sup>.

Considérons l'électron optique de la molécule. Les résultats obtenus sont les suivants :

- a)  $l = 0$ . — Électron  $s$ . — Aucune modification du cas  $b$  ;
- b)  $l = 1, 4$  Électron  $p\sigma$  ( $\lambda = 0$ ) : influence insensible ; le coefficient B de l'énergie de rotation est simplement très légèrement modifié ;
- 2) Électron  $p\pi$  ( $\lambda = 1$ ) : dédoublement des termes, l'espace-ment étant proportionnel à  $K(K + 1)$  ;
- c)  $l = 2$ . — 1) Électron  $d\sigma$  ( $\lambda = 0$ ) : aucun dédoublement ;

1. Dénominations anciennes : «  $\sigma$  type doubling », «  $\lambda$ -Verdoppelung » ; dénominations actuelles : «  $\Lambda$  type doubling », «  $\Lambda$ -Verdoppelung ».

2. Appelé par les Allemands, « die  $l$ -Entkoppelung » (W. Weizel, *loc. cit.*, p. 420).

3. Voir référence (3), page précédente.

4. Voir référence (6), page précédente.

mais le coefficient B de la formule de l'énergie de rotation est légèrement modifié ;

2) électrons  $d\pi$  ( $\lambda = 1$ ) et  $d\delta$  ( $\lambda = 2$ ) : dédoublement des niveaux analogue à celui qui se présente pour l'électron  $p\pi$ .

On désigne souvent par  $a$  et  $b$  les deux composantes résultant du dédoublement  $\Lambda$ .

En résumé, le dédoublement  $\Lambda$  cause pour les niveaux électroniques  $\Pi$ ,  $\Delta$ , ..., une légère modification des constantes B et un dédoublement des niveaux de rotation qui sont désignés alors par ( $\Pi_a$ ,  $\Pi_b$ ), ( $\Delta_a$ ,  $\Delta_b$ ), ..., correspondant aux constantes  $B_a$  et  $B_b$ .

## § 2. — Symétrie et antisymétrie dans les termes de rotation.

a) *Définitions.* — Nous avons déjà défini précédemment <sup>1)</sup> ce qu'on entend dans le cas de deux noyaux identiques, par termes symétriques et antisymétriques ; cette définition s'applique aussi aux termes de rotation.

Dans le cas de deux noyaux différents, nous introduisons la définition suivante :

Un terme est dit  $\left\{ \begin{array}{l} \text{positif} \\ \text{négatif} \end{array} \right.$  quand la fonction propre correspondante  $\left\{ \begin{array}{l} \text{conserve} \\ \text{change} \end{array} \right.$  son signe dans une opération de symétrie de toutes les particules (noyaux et électrons) par rapport au centre de gravité.

On vérifie de suite la règle suivante :

Un terme est symétrique lorsqu'il est à la fois  $\left\{ \begin{array}{l} \text{positif} \\ \text{négatif} \end{array} \right.$  et  $\left\{ \begin{array}{l} \text{pair} \\ \text{impair} \end{array} \right.$  ; il est antisymétrique s'il est à la fois  $\left\{ \begin{array}{l} \text{positif} \\ \text{négatif} \end{array} \right.$  et  $\left\{ \begin{array}{l} \text{impair} \\ \text{pair} \end{array} \right.$ .

Les termes successifs de rotation sont alternativement positifs et négatifs ; dans le cas de noyaux identiques, ils sont alternativement symétriques et antisymétriques.

Dans le cas de termes  $\Pi$ ,  $\Delta$ , ..., les 2 termes de rotation  $\Pi_a$  —  $\Pi_b$ ,  $\Delta_a$  —  $\Delta_b$ , ..., correspondant à un même J sont toujours de symétrie différente.

(1) Monographie précédente (n° 73)

Ces considérations seront utilisées lorsqu'on étudiera la structure des bandes.

b) *Le spin du noyau.* — L'examen de la structure hyperfine des raies atomiques, ainsi que l'étude des intensités relatives des raies successives de rotation des bandes moléculaires ont conduit à attribuer au noyau un moment cinétique de rotation; c'est le spin du noyau. A ce spin, est relié un moment magnétique, très faible comparativement à celui des électrons; l'interaction magnétique<sup>1)</sup> entre le spin du noyau et les spins électroniques sera donc minime. Au noyau de l'atome H, c'est-à-dire au proton, on a attribué<sup>2)</sup> le spin  $I = \frac{1}{2} \cdot \frac{2\pi}{h}$ .

Le spin du noyau est la résultante des spins des constituants du noyau : hélions  $\alpha$  + protons  $\pi$  + électrons  $\epsilon$ , ou hélions  $\alpha$  + protons  $\pi$  + neutrons  $\omega$ , ou protons  $\pi$  + électrons  $\epsilon$  + neutrons  $\omega$ , ou protons  $\pi$  + électrons  $\epsilon$ , ou protons  $\pi$  + neutrons  $\omega$ <sup>3)</sup>.

Si l'on considère, comme on le faisait toujours jusqu'il y a quelques mois, que le noyau est constitué par des protons et des électrons (et éventuellement des hélions  $\alpha$ ), la discussion des structures hyperfines<sup>4)</sup> montre que les électrons nucléaires ne peuvent apporter aucune contribution au spin du noyau; nos lois habituelles de couplage seraient donc inapplicables au noyau.

Mais les essais de I. Curie-Joliot et leur interprétation par Chadwick ont montré que le neutron est un des constituants fondamentaux du noyau. Ce neutron obéit à la statistique de Fermi-Dirac; autrement dit, il possède un spin  $\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$ ; il est en effet impossible d'expliquer la statistique des noyaux N et inter-préter les structures hyperfines dans le cas où le neutron satisfait

1. Qui cause une partie de la structure hyperfine des raies atomiques, l'autre partie provenant des isotopes.
2. Surtout à la suite de la découverte du para- et orthohydrogène (A. Eucken und K. HILLER, *ZS. für Ph. Ch.*, B, 4, 142, 1929).
3. Peut-être y a-t-il aussi dans le noyau, des électrons positifs?
4. Détermination du spin, du moment magnétique et de la statistique des noyaux (H. KALLMANN und H. SCHÜLER, *Hyperfeinstruktur und Atomkern, Erg. der ex. Nat.*, XI, 157; HEITLER und HENZBERG, *Naturw.*, 17, 678, 1929).

rait à la statistique de Bose-Einstein, c'est-à-dire aurait un spin nul. Si l'on veut absolument considérer le neutron comme résultant de l'assemblage d'un proton et d'un électron, cet électron devrait avoir un spin nul et suivre la statistique de Bose-Einstein. Mais on doit plutôt considérer le neutron comme un individu nouveau, parfaitement distinct et admettre simplement que, dans des conditions appropriées, cet individu puisse se dissocier en un proton et un électron<sup>1)</sup>. W. Heisenberg<sup>2)</sup> partant de l'hypothèse que le noyau est constitué de protons et neutrons (sans présence d'électrons) a essayé d'expliquer certains phénomènes radioactifs, les règles empiriques de Beck<sup>3)</sup> relatives à la systématique des noyaux atomiques, etc... Si l'on admet que le noyau est constitué de  $n_1$  neutrons  $\omega$  et  $n_2$  protons  $\pi$ , l'examen de la variation du rapport  $\frac{n_1}{n_2}$  semble montrer qu'il y a une certaine relation entre les valeurs de  $\frac{n_1}{n_2}$  et l'émission  $\alpha$  ou  $\beta$ . Pour ce qui est du point de vue mathématique, les équations utilisées par Heisenberg dans son premier mémoire sur la question semblent fautive<sup>4)</sup>. On ne peut donc pas encore jusqu'ici [29.XII-1932] assurer avec certitude quelle est la constitution du noyau<sup>5)</sup>.

Pour une molécule diatomique, les deux spins nucléaires  $\bar{I}_1$  et  $\bar{I}_2$  donnent une résultante  $\bar{I}$  dont le module peut prendre les valeurs

$$I = |I_1 - I_2|, \quad |I_1 - I_2| + 1, \dots, I_1 + I_2.$$

On n'a guère jusqu'ici étudié la structure hyperfine des raies moléculaires. Dans un travail récent<sup>6)</sup>, S. Mrozowski a commencé l'étude de quelques bandes de HgH et obtenu une structure hyperfine; mais les interprétations données par Hulthén d'une part et Mrozowski d'autre part, sont encore très discutables et semblent d'ailleurs indiquer plutôt un effet isotope.

Pour les molécules composées de deux atomes différents, l'étude

1. J. L. DESTOUCHES, *Etat actuel de la théorie du neutron*; Collection d'Actualités Scientif. et Industr. n° XXXIII.
2. *Z. S. für Ph.*, 77, 1, 1932 et 78, 156, 1932.
3. Beck, *Z. S. für Ph.*, 47, 407, 1928 et 50, 548, 1928.
4. D'après des renseignements verbaux que m'a donnés L. Rosenfeld.
5. La découverte récente des électrons positifs pose le problème sous un jour nouveau.
6. S. MROZOWSKI, *Acta Physica Polonica*, I, 123, 1932.

de la structure hyperfine (c'est-à-dire des sauts quantiques de I résultant du faible couplage avec les autres moments cinétiques) semble être le seul moyen d'étudier I.

Pour les molécules à noyaux identiques, le spin du noyau s'introduit d'une façon différente. Dans ce cas, les valeurs possibles de I sont, en désignant par t le spin du noyau atomique

$$I = 2t, 2t - 1, \dots, 1, 0.$$

Au spin I du noyau correspond une certaine fonction propre  $\psi$  par laquelle on doit multiplier la fonction propre de la molécule sans noyau pour obtenir la fonction propre totale. Or  $\psi$  est symétrique ou antisymétrique selon que I vaut  $2t, 2t-2, \dots$ , ou bien  $2t-1, 2t-3, \dots$ .

Remarquons encore qu'à une valeur déterminée de I correspond une dégénérescence  $(2I + 1)$  uple ; car si l'on introduit une direction privilégiée, I pourra s'orienter de  $2I + 1$  façons par rapport à cette direction. Ainsi donc les états de spin nucléaire I ont le poids statistique  $2I + 1$ .

Dans le tableau suivant extrait du traité de W. Weizel (p. 142), on trouvera les poids statistiques *totaux* des états symétriques et antisymétriques pour différentes valeurs du spin t du noyau atomique.

TABLEAU VIII

Spin t du noyau atomique	Valeurs de I	$P_{\text{ant.}}$	$P_{\text{sym.}}$	$P_{\text{sym.}} : P_{\text{ant.}}$
0	1	—	1	$\infty : 1$
1	0 1	1	3	3 : 1
2	0 1 2	3	6	2 : 1
3	0 1 2 3	6	10	1.67 : 1
4	0 1 2 3 4	10	15	1.5 : 1

On remarque que  $P_{\text{sym.}}$  est toujours supérieur à  $P_{\text{ant.}}$ , mais que le rapport des deux tend vers 1 lorsque t augmente.

Dans les bandes de rotation des molécules à deux noyaux identiques, R. Mecke<sup>1)</sup> a constaté que ou bien une raie sur deux

1. R. MECKE, Z. S. für Ph., 31, 709, 1925.

manque, ou bien les intensités alternent, le rapport des intensités des raies successives restant sensiblement constant. Cette constatation peut maintenant être interprétée.

Considérons le cas où seuls peuvent se présenter les états moléculaires qui soient symétriques dans l'échange des noyaux, lorsqu'on tient compte du spin du noyau (voir § 5, III)<sup>1)</sup>. Lorsque  $I = 0$ , les états qui, sans considération du spin, sont antisymétriques ne peuvent exister ; dans la suite des termes de rotation, il manquera donc un terme sur deux.

Si  $I \neq 0$ ,  $\psi I$  { symétrique } correspondra aux termes qui sont

{ symétriques } lorsqu'on ne considère pas le spin du noyau.

{ antisymétriques } le plus élevé, les termes

{ g positifs et } z négatifs

{ g négatifs et } z positifs.

Lorsqu'on considère le cas où les seuls états moléculaires possibles sont antisymétriques dans une permutation des noyaux, le spin nucléaire étant considéré<sup>2)</sup>, les conclusions sont inverses.

Les termes à poids statistique { le plus élevé sont les termes

{ g négatifs et } z positifs

{ g positifs et } z négatifs.

Les termes à poids statistique { le plus élevé sont appelés

{ ortho } para.

Il n'y a jamais passage des termes ortho aux para ou réciproquement, que ce soit avec ou sans émission (ou absorption) de lumière ; le passage est même très rare dans le cas des chocs ; nous reviendrons plus loin sur les vérifications expérimentales de ce fait. Les combinaisons ortho  $\leftrightarrow$  para étant impossibles, on peut parler non seulement de termes, mais encore de raies ortho et para ; le spectre ortho est toujours plus intense que le para.

1. Dans la conception de l'atome composé de protons et d'électrons, le cas considéré correspond à un nombre pair de protons. Lorsque dans le noyau interviennent des neutrons, ou des électrons positifs, une discussion s'impose.

2. Nombre impair de protons dans le cas où on considère le noyau comme formé de protons et électrons.

Dans une branche (voir plus loin, § 6 A), les lignes appartiennent alternativement au spectre ortho et au para. La règle des intensités est donc ainsi interprétée.

§ 3. — L'effet d'isotopie.

Les spectres de bandes se sont révélés dans ces dernières années, le complément indispensable du spectrographe de masses d'Aston. Ils ont permis, notamment, de retrouver des isotopes qui se trouvent en proportions très faibles, inaccessibles au spectrographe d'Aston ; c'est le cas de C<sup>13</sup>, C<sup>14</sup>, N<sup>15</sup>, O<sup>17</sup>, O<sup>18</sup>, Be<sup>9</sup>.

*Effet d'isotopie sur les termes électroniques.* — Dans le cas des bandes, cet effet est analogue à celui qui se présente dans le cas des atomes et qu'on n'a mis en évidence que récemment, par l'étude de la structure hyperfine<sup>2)</sup>. Rappelons que dans le cas des atomes, la masse du noyau s'introduit dans l'énergie

$$E_n = -\frac{2\pi^2\mu e^4}{h^2} Z^2 \frac{1}{(n-a)^2}, \quad \text{avec : } \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_{\text{électron}}} + \frac{1}{m_{\text{noyau}}}$$

c'est-à-dire dans la constante de Rydberg

$$R = \frac{2\pi^2\mu e^4}{ch^3}$$

La même chose se passe dans le cas des molécules (voir § 4) ; le calcul montre immédiatement que l'effet est extrêmement faible.

*Effet d'isotopie sur les termes de vibration.* — Nous avons trouvé précédemment que les termes du vibreur anharmonique peuvent s'écrire

$$E_v = h\nu_0 \left( v + \frac{1}{2} \right) - \frac{h^2 c^2 \omega_e^2}{4D} \left( v + \frac{1}{2} \right)^2,$$

où  $\omega_e$  est inversement proportionnel à  $\sqrt{I_e}$ .

Comme I. diffère pour des molécules résultant d'atomes isotopes, on voit que les deux termes de l'expression E<sub>v</sub> auront

1. Les bandes de C<sub>12</sub>, C<sub>13</sub> et C<sub>14</sub> ont été observées dans les étoiles R et N.  
2. H. KALLMANN und H. SCHÜLER, *Hyperfeinstruktur und Atomkern*, *Ergebnisse Naturw.*, XI, 157, 1932.

également des valeurs différentes pour les différentes molécules isotopiques.

Cet effet a été vérifié sur de nombreuses molécules.

*Effet d'isotopie sur les termes de rotation.* — Cet effet résulte immédiatement des formules (12) et (12') du rotateur, puisque I. sera différent pour les différentes molécules isotopiques.

Il se manifeste aussi, et de façon plus frappante, dans les règles d'intensité. Prenons, par exemple, le cas de C<sub>2</sub>. La molécule C<sub>12</sub> C<sub>12</sub> donnera lieu à la règle d'alternance des intensités (bien observée dans les bandes de Swan). Au contraire, les molécules C<sup>12</sup>C<sup>13</sup> et C<sup>12</sup>C<sup>14</sup> à noyaux différents ne satisferont pas à cette loi.

*Isotopes observés dans les spectres de bandes.* — Ces isotopes sont indiqués dans le tableau IX ci-dessous.

TABLEAU IX

Éléments	Poids atomiques	Bandes
Li	7, 6	Li <sub>2</sub> , LiH
Be	9, 8	BeH
B	11, 10	BH, BO
C	12, 13, 14	C <sub>2</sub> , CN, CO
N	14, 15	N <sub>2</sub> , NO
O	16, 18, 17	O <sub>2</sub> , NO
Mg	24, 25, 26	MgH, MgF, MgH+
Si	28, 29, 30	SiN
S	32, 33, 34	S <sub>2</sub>
Cl	35, 37, 39?	HCl, Cl <sub>2</sub> , CaCl, CuCl, AgCl, SnCl, ICl, BaCl, AuCl, HgCl, TlCl
K	39, 41	K <sub>2</sub>
Cu	63, 65	CuH, CuF, CuCl, CuBr, CuI
Zn	64, 66	ZnI
Ge	74, 70, 72, 76,	GeS
Se	80 et d'autres	Se <sub>2</sub>
Br	79, 81	CuBr, Br <sub>2</sub> , SrBr, AgBr, BaBr, HgBr, TlBr
Sr	88, 86	SrF, SrCl, SrBr
Ag	107, 109	AgH, AgCl, AgBr, AgI
Te	128 et d'autres	Te <sub>2</sub>
Ba	138, 136	BaCl, BaBr
Hg	202, 198, 200, 204,	HgH, HgBr
Pb	208, 206, 207	PbO



#### § 4. — Les séries de termes électroniques.

Les spectres de bandes sont émis par des molécules dont un petit nombre d'électrons (en général un seul) se trouvent dans un état excité. Si l'on apporte à une molécule trop d'énergie pour exciter un électron<sup>1)</sup>, on n'obtiendra pas l'activation d'autres électrons, mais bien la séparation complète du premier, qui passera dans le domaine continu des niveaux d'ionisation. L'électron excité est appelé « électron optique ».

Considérons une molécule M et son ion M<sup>+</sup>; supposons que M<sup>+</sup> ait une chaleur de dissociation D assez grande. L'ion M<sup>+</sup> étant à son niveau énergétique le plus bas, approchons en un électron. Le résultat est la molécule M dans un état activé. La distance r des noyaux de M<sup>+</sup> n'aura pas été fort modifiée (D grande). Or, à assez grande distance du noyau, M<sup>+</sup> possède un champ électrique ayant à peu près une symétrie sphérique analogue à celle d'un « corps » atomique (Atomrumpf); en première approximation, on peut donc appliquer la formule de Rydberg-Ritz

$$E_{el}^{(n)} = hc \frac{R}{(n - a)^2},$$

n étant le nombre quantique principal. Cette formule n'est évidemment valable que pour n assez grand; elle s'écartera des valeurs réelles pour n petit, le champ du corps moléculaire n'étant pas à symétrie sphérique. Pour des valeurs différentes de l et  $\lambda$ , on aura des nombres a différents, tout comme dans le cas des atomes pour des valeurs différentes de l.

En résumé: supposons que nous amenions un électron dans le voisinage d'un ion M<sup>+</sup> à chaleur de dissociation assez grande; il en résulte des termes électroniques qui se distinguent au moyen des nombres quantiques n, l et  $\lambda$  de l'électron optique capturé. A chaque couple de valeurs l,  $\lambda$  correspond une série de termes, représentés en première approximation par la formule de Rydberg; cette formule donne une bonne approximation pour les valeurs élevées de n, mais non pour les n petits.

Ces remarques relatives à l'électron optique sont très utiles

1. Dans des cas exceptionnels, quelques électrons (mais en très petit nombre, deux ou trois).

pour la détermination des termes électroniques d'une molécule M lorsqu'on connaît ceux de l'ion M<sup>+</sup>.

Les corrections à apporter à la constante a, pour n décroissant, sont d'autant plus grandes que la chaleur de dissociation de M<sup>+</sup> est plus faible.

Les cas peuvent aussi se présenter d'un ion  $\left\{ \begin{array}{l} \text{instable} \\ \text{stable} \end{array} \right.$ , rendu (stable) par l'approche de l'électron optique<sup>1)</sup>.

#### § 5. — Les combinaisons entre les termes; leurs règles de sélection et de probabilité.

Considérons deux niveaux énergétiques E<sub>1</sub> et E<sub>2</sub> (c'est-à-dire deux valeurs propres); d'après Bohr, la fréquence  $\nu_{12}$  émise (ou absorbée) lors du passage de E<sub>1</sub> à E<sub>2</sub> est donnée par

$$h\nu_{12} = |E_1 - E_2|.$$

La probabilité P<sub>12</sub> du passage de E<sub>1</sub> à E<sub>2</sub> dépend non seulement de la différence |E<sub>1</sub> - E<sub>2</sub>| des énergies, mais encore des états E<sub>1</sub> et E<sub>2</sub> eux-mêmes. Dans certains cas, la probabilité est si faible que les rates correspondantes sont inobservables; ces rates sont appelées « interdites ». Dans la Mécanique quantique, les probabilités P<sub>12</sub> sont données par une matrice qu'on peut toujours déterminer par des quadratures lorsque les fonctions propres du système sont connues.

Lorsqu'un élément P<sub>12</sub> de cette matrice est nul, cela signifie que la transition correspondante est interdite. Pour avoir les règles de sélection et de probabilité correspondant aux différents modèles examinés plus haut, ainsi qu'aux vraies molécules, on doit donc construire une certaine matrice  $\mathfrak{R}$ . La place nous manque pour indiquer les calculs, d'ailleurs simples, conduisant aux matrices  $\mathfrak{R}$ . Nous nous contenterons d'indiquer, en une sorte de *va-de-mecum*, les résultats obtenus<sup>2)</sup>.

1. Pour la discussion de ces cas spéciaux, nous renvoyons au traité de WATZEL, *Bandenspektren*, pp. 92-98.

2. Les symboles présentant le signe ' (j', j'', ...) se rapporteront toujours à l'état excité; ceux ayant le signe '' (j'', j''', ...) à l'état électronique inférieur.

I. *Cas des degrés de liberté non couplés.* — Il ne peut jamais se produire de sauts simultanés correspondant à deux degrés de liberté non couplés.

II. *Etats positifs et négatifs.* — Les termes positifs se combinent seulement aux négatifs et vice versa.

III. *Etats symétriques et antisymétriques.* — Combinent seulement entre eux les termes possédant la même symétrie, pour ce qui concerne l'échange de deux particules identiques.

Dans une molécule à noyaux identiques, il y a seulement soit des termes symétriques, soit des termes antisymétriques, lorsqu'on tient compte des spins des noyaux.

La règle III due à Heisenberg et Hund<sup>1)</sup> est applicable même dans le cas où des champs extérieurs sont présents. La vérification expérimentale dans le cas des chocs a été faite par Wood et Loomis, par l'observation des raies de rotation se présentant dans le spectre de fluorescence de I<sub>2</sub> en présence de chocs d'un gaz étranger. Nous y reviendrons dans la partie expérimentale.

IV. *Termes électroniques g et u.* — Les termes g se combinent seulement aux termes u et réciproquement.

Cette règle obtenue par Kronig et par Wigner et Witmer<sup>2)</sup> a été vérifiée spécialement par Bengtsson et Hulthén dans le cas des bandes de AIH<sup>3)</sup>. Elle suppose l'absence de champs extérieurs ; les déviations (cas des bandes de OH, Watson, *Nature* 117, 457, 1926) doivent être considérées comme étant dues aux champs extérieurs.

V. *Spin du noyau.* — Le spin nucléaire I étant très faiblement couplé aux autres mouvements de la molécule, la règle I indique que, en présence d'autres sauts quantiques, I ne peut varier

$$\Delta I = I' - I = 0.$$

Cette règle est importante dans le cas des molécules à deux noyaux identiques, parce qu'elle permet de simplifier la règle III comme suit :

1. HEISENBERG, *Z. S. für Ph.*, 41, 239, 1927 ; HUND, *ibid.*, 42, 98, 1927.

2. R. DE L. KRONIG, *Z. S. für Ph.*, 46, 814, 1927 et 50, 347, 1928 ; WIGNER

3. *Z. S. für Ph.*, 52, 245, 1928.

Ne combinent entre eux que les termes possédant même symétrie, sans considération du spin nucléaire.

Ceci se ramène à dire que les molécules à deux noyaux identiques possèdent deux systèmes de termes, les uns symétriques, les autres antisymétriques, ces systèmes ayant des poids statistiques différents.

VI. *Spin électronique.* — Lorsque l'interaction  $\Delta S$  du spin  $\bar{S}$  et des autres mouvements électroniques est faible (c'est-à-dire lorsque l'ouverture du multiplet est petite), on peut appliquer la règle I et écrire

$$\Delta S = S' - S = 0.$$

Autrement dit : les combinaisons ne peuvent se faire qu'entre termes électroniques de même multiplicité<sup>1)</sup>.

D'ailleurs, lorsque l'interaction  $\Delta S$  devient appréciable, les variations  $\Delta S \neq 0$  peuvent aussi se présenter ; c'est ce qu'on appelle les intercombinaisons.

Dans le cas  $\alpha$  de Hund, on a comme conséquence de  $\Delta S = 0$  :

$$\Delta \Sigma \equiv S' - S = 0 ;$$

dans le cas  $\beta$ , on a

$$\Delta g \equiv g' - g = 0, \quad \text{et par conséquent} \quad \Delta J = \Delta K.$$

Les règles  $\Delta g = 0$  et  $\Delta \Sigma = 0$  ne sont plus valables, dès que l'ouverture du multiplet est appréciable ; elles donnent simplement alors les combinaisons principales les plus intenses, en plus desquelles se présenteront des combinaisons secondaires plus faibles.

Un exemple de violation de la loi  $\Delta S = 0$  est fourni par certaines bandes atmosphériques de O<sub>2</sub>, correspondant au passage de l'état normal  $^3\Sigma$  à l'état excité  $^1\Sigma$ . La probabilité d'apparition de ces bandes est faible, mais leur observation a été rendue possible à cause de la grande épaisseur de la couche absorbante.

VII. *Oscillateur linéaire.* — En l'absence de saut électronique, la règle de sélection est

$$\Delta v \equiv v' - v = \pm 1,$$

dans le cas du vibreur harmonique.

1. HUND, *Z. S. für Ph.*, 36, 657, 1926 et 42, 98, 1927.

Lorsque l'oscillateur est anharmonique, le saut  $\Delta\nu = \pm 1$  possède la probabilité la plus grande, mais les autres variations sont aussi possibles quoique très rares.

Dans le cas de noyaux identiques, il ne peut y avoir de spectre de vibration ou de vibration-rotation, sans présence de saut électronique [moment électronique nul].

VIII. *Combinaison de la vibration et du saut électronique.* — Les probabilités des différents passages  $\nu' \leftrightarrow \nu''$  en présence d'un

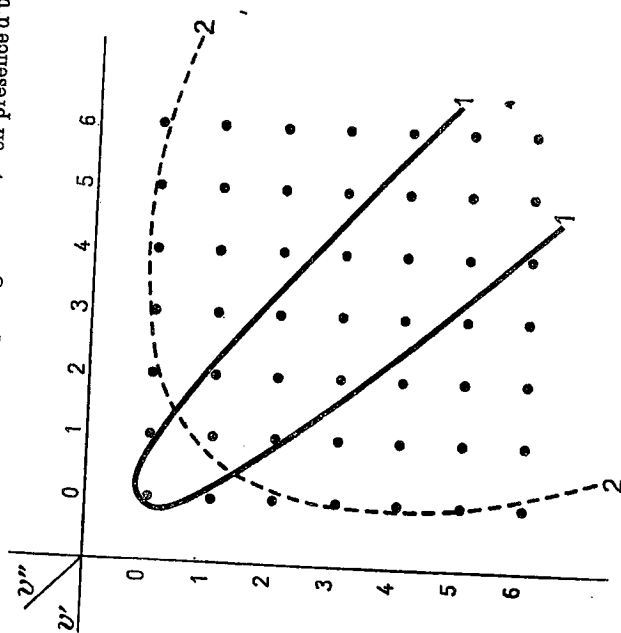


Fig. 3.

saut électronique simultané ont été étudiées par J. Franck et E. U. Condon<sup>1</sup>, d'abord en partant du modèle classique, puis par la Mécanique quantique. Le résultat est le suivant :

Lorsque, dans le saut électronique, la courbe potentielle  $U(r)$  ne subit qu'une légère modification, les passages  $\nu' \leftrightarrow \nu''$  les plus probables se trouvent sur une parabole (fig. 3, parabole de

1. J. FRANCK, *Z. S. für Phys. Chem.*, 120, 144, 1926 ; E. U. CONDON, *Phys. Rev.*, 28, 1182, 1926 et 32, 858, 1928.

Condon<sup>1</sup>) très aplatie, dont l'axe de symétrie est la bissectrice du schéma de vibration à deux entrées. Cette parabole s'ouvre de plus en plus au fur et à mesure que la modification de la courbe  $U(r)$  devient plus conséquente (parabole 2).

Condon a donné d'ailleurs des estimations quantitatives des probabilités ; elles ont été vérifiées sur de nombreux spectres, notamment par E. Hutchisson et H. Kuhn<sup>2</sup>).

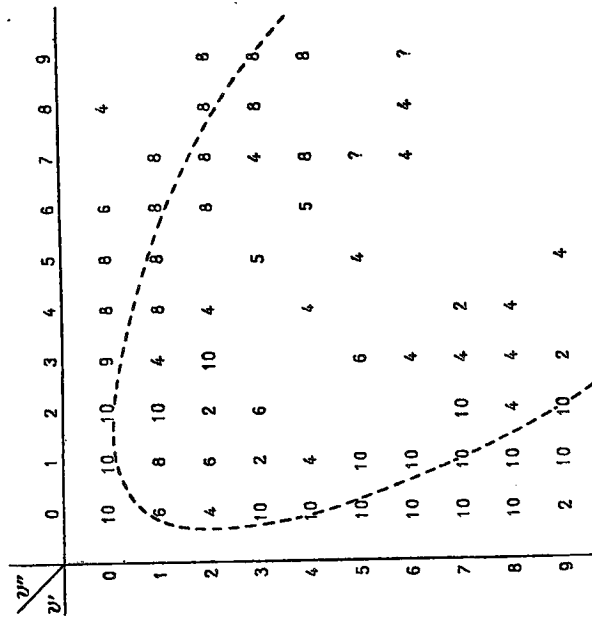


Fig. 4.

Nous citerons comme exemple le cas de  $\text{Na}_2$ , dont le spectre a été examiné par Wood et Loomis<sup>2</sup>) (voir fig. 4 ; les nombres indiqués sont les probabilités estimées des passages) ; les transitions les plus intenses se groupent bien autour d'une courbe d'allure parabolique.

1. E. HUTCHISSON, *Phys. Rev.*, 36, 410, 1930 ; H. KUHN, *Z. S. für Ph.*, 68, 458, 1930.

2. WOOD and LOOMIS, *Phys. Rev.*, 32, 223, 1928.

IX. *Le rotateur*. — En l'absence de saut électronique, on doit avoir

$$\Delta J \equiv J' - J'' = \pm 1.$$

X. *Le gyroscope symétrique*. — En l'absence de saut électronique, on a

$$\begin{aligned} \Delta J &\equiv J' - J'' = \pm 1 & \text{ou } 0, \\ \Delta \Lambda &\equiv \Lambda' - \Lambda'' = \pm 1 & \text{ou } 0. \end{aligned}$$

De plus, d'après les formules données par H. Hönl<sup>1)</sup> pour les probabilités des différents passages  $\Delta J$  et  $\Delta \Lambda$  :

- 1° Lorsque  $\Lambda' = \Lambda'' = 0$ ,  $\Delta J = 0$  est interdit ;
- 2° Lorsque  $\Lambda' = \Lambda'' \neq 0$  (donc  $\Delta \Lambda = 0$ ), les passages  $\Delta J = 0$  n'auront une probabilité appréciable que pour les petites valeurs de  $J$  (voir § 6 D).

XI. *Combinaison de la rotation et du mouvement électronique*. — On peut y appliquer les règles de sélection du gyroscope symétrique. Nous supposons ici que les deux niveaux électroniques appartiennent au même cas de Hund (des cas plus compliqués seront examinés au § 6 A).

Cas a. 
$$\begin{cases} \Delta J = \pm 1, 0, \\ \Delta \Omega = \pm 1, 0. \end{cases}$$

Les combinaisons principales sont dans le cas d'un multiplet pas trop large  $\Delta \Sigma = 0$  et  $\Delta \Omega \equiv \Delta \Lambda = \pm 1, 0$ .

Cas b. 
$$\begin{cases} \Delta \Lambda = \pm 1, 0, \\ \Delta K = \pm 1, 0, \\ \Delta J = \pm 1, 0. \end{cases}$$

Pour un multiplet pas trop large, la combinaison principale est  $\Delta g = 0$ , c.-à-d.  $\Delta J = \Delta K$ .

Cas d. 
$$\begin{cases} \Delta R = \pm 1, 0, \\ \Delta K = \pm 1, 0, \\ \Delta J = \pm 1, 0. \end{cases}$$

Cas transitoires. — La règle  $\Delta J = \pm 1, 0$  est toujours valable.

<sup>1)</sup> H. HÖNL, *Ann. der Ph.*, 79, 278, 1926 ; H. HÖNL und F. LONDON, *Z. S. für Ph.*, 38, 808, 1925.

Le détail des probabilités et interdictions de transitions a été donné dans certains cas par E. L. Hill et J. H. van Vleck<sup>1)</sup>.

### § 6. — Description des spectres de bandes<sup>2)</sup>.

Parmi tous les sauts électroniques possibles d'une molécule, choisissons en un bien déterminé  $E' \longleftrightarrow E''$  ; toutes les raies résultant des sauts quantiques de vibration et de rotation constitueront ce qu'on appelle un *système de bandes* (Bandensystem). Si dans ce système de bandes, on choisit une variation quantique de vibration bien déterminée  $v' \longleftrightarrow v''$ , l'ensemble des raies correspondantes constitue ce qu'on appelle une *bande de rotation* (Teilbande).

On est accoutumé lorsqu'on parle d'un système de bandes, de ne pas spécifier les composantes provenant de la multiplicité due au spin  $S$ . Ainsi lorsqu'on parle d'un système  ${}^2\Sigma \longleftrightarrow {}^2\Pi$ , il s'agit à la fois des passages

$${}^2\Sigma_1 \longleftrightarrow {}^2\Pi_{\frac{1}{2}} \quad \text{et} \quad {}^2\Sigma_1 \longleftrightarrow {}^2\Pi_{\frac{3}{2}}.$$

De même lorsqu'on parlera de bande de rotation, il s'agira de toutes les raies de rotation correspondant à  $v' \longleftrightarrow v''$  et à tout le multiplet électronique, que celui-ci soit large ou étroit.

Remarquons encore qu'un saut électronique se représente par une notation telle que  $\Pi \rightarrow \Sigma$  ou  $\Pi \leftarrow \Sigma$ , le niveau le plus haut étant toujours à gauche ;  $\Pi \rightarrow \Sigma$  correspond donc à l'émission et  $\Pi \leftarrow \Sigma$  à l'absorption.

Pour caractériser une bande de rotation, on doit fixer les nombres quantiques des termes électroniques et les quantiques de vibration.

1° Nombres quantiques des termes électroniques. Lorsque c'est possible, on doit donner les quantiques  $n', l', \lambda', n'', l'', \lambda''$  de

1. E. L. HILL and J. H. VAN VLECK, *Phys. Rev.*, 32, 250 et 269, 1928.  
2. Les définitions des spectres d'arc et spectres d'étincelle des divers ordres sont identiques aux définitions dans le cas des atomes. On ne connaît pas de spectre de molécule plusieurs fois ionisée ; il est probable que la violence de la décharge qui serait nécessaire à une telle ionisation causerait la dissociation de la molécule.

l'électron optique; les données les plus importantes sont  $\Lambda'$ ,  $\Lambda''$ ,  $S'$ ,  $S''$ . Lorsque le multiplet n'est pas trop ouvert, on a (§ 5, XI)

$$\Delta\Lambda \equiv \Lambda' - \Lambda'' = \pm 4, 0;$$

les combinaisons les plus intenses correspondent aussi à

$$\Delta S \equiv S' - S'' = 0. \quad (\S 5, VI)$$

2° Les quantités de vibration  $\nu'$  et  $\nu''$  fixent la position d'ensemble de la bande dans le système (l'énergie de vibration est généralement faible comparativement à l'énergie électronique).

Pour caractériser une raie d'une bande de rotation, on doit encore donner 4 nombres quantiques, dont le choix diffère selon le cas auquel on a affaire : deux pour la rotation ( $J'J''$ ) ou ( $R'R''$ ) ou ( $K'K''$ ) et deux pour le spin ( $\Sigma'\Sigma''$ ) ou ( $g'g''$ ).

#### A. — Structure des bandes de rotation 1)

I. — Nous commencerons par examiner le cas où les 2 niveaux électroniques sont simples et où il n'y a pas de doublement  $\Lambda$ . On a alors

$$\left. \begin{aligned} S' = S'' = \Sigma' = \Sigma'' = g' = g'' = 0, \\ \Lambda' = \Lambda'', \end{aligned} \right\}$$

On n'a pas à distinguer les deux cas  $a$  et  $b$  de Hund;  $J$  et  $K$  sont identiques et peuvent être indifféremment employés comme nombres quantiques de rotation.

Lorsque  $J' - J'' = +1$ , la variation de  $J'$  et  $J''$  donne lieu à la *branche positive* ou *branche R*; lorsque  $J' - J'' = 0$ , on a la *branche nulle* ou *Q*; lorsque  $J' - J'' = -1$ , on obtient la *branche négative* ou *P*. On a convenu d'indiquer une raie d'une branche par la valeur correspondante de  $J''$ ; ainsi  $P(3)$  signifie  $J' - J'' = 2 \rightarrow 3$ . Les branches  $P$  et  $R$  sont toujours présentes; les branches  $Q$  manquent pour un passage  $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$  et sont faibles pour  $\Pi \leftrightarrow \Pi$ ,  $\Delta \leftrightarrow \Delta$ , etc... (voir § 6 D I).

Considérons une bande de rotation déterminée; appelons  $F'$

1. Par manque de place, nous ne pourrions donner qu'un petit nombre d'exemples et même ceux-ci ne pourront être discutés que très sommairement.

( $J'$ ) le terme de rotation initial et  $F''$  ( $J''$ ) le terme final; on a 1)

$$(20) \quad \begin{cases} \sqrt{R(J'')} = \nu_0 + F'(J'' + 1) - F''(J''), \\ \sqrt{Q(J'')} = \nu_0 + F'(J'') - F''(J''), \\ \sqrt{P(J'')} = \nu_0 + F'(J'' - 1) - F''(J''), \end{cases}$$

La raie de fréquence  $\nu_0$  est appelée « *raie origine* » (Nulllinie).

Des relations (20), on tire en employant les notations  $\Delta F$  internationales :

a) Cas où la branche  $Q$  est présente :

$$(20') \quad \begin{cases} \Delta_1 F(J'' + \frac{1}{2}) = F'(J'' + 1) - F''(J'') = R(J'') - Q(J'') \\ = Q(J'' + 1) - P(J'' + 1), \\ \Delta_2 F(J'' + \frac{1}{2}) = F'(J'' + 1) - F''(J'') = R(J'') - Q(J'' + 1) \\ = Q(J'') - P(J'' + 1). \end{cases}$$

b) Cas  $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$  (branche  $Q$  absente) :

$$(20'') \quad \begin{cases} \Delta_1 F(J'') = F'(J'' + 1) - F''(J'' - 1) = R(J'') - P(J'') \\ \Delta_2 F(J'') = F'(J'' + 1) - F''(J'' - 1) = R(J'' - 1) - P(J'' + 1). \end{cases}$$

Ces relations sont appelées *relations de combinaison*. Elles permettent tout d'abord de vérifier la classification des raies; ensuite de déterminer en partant des mesures les valeurs des  $J''$ ; puis de faire les calculs des coefficients  $B$  et  $D$  intervenant dans les expressions  $F(J)$ ; enfin de calculer les origines  $\nu_0$ .

Nous introduirons dans les formules (20) les valeurs (14) ou celles que l'on déduit du gyroscope symétrique. Si de plus nous négligeons les termes très faibles en  $(J + \frac{1}{2})^4$ , on trouve tous calculs faits, pour les fréquences des raies

$$(20''') \quad \begin{cases} \sqrt{R(J'')} = a + 2B'(J'' + \frac{1}{2}) + (B' - B'')(J'' + \frac{1}{2})^2 \\ \sqrt{Q(J'')} = a - B' + (B' - B'')(J'' + \frac{1}{2})^2 \\ \sqrt{P(J'')} = a - 2B'(J'' + \frac{1}{2}) + (B' - B'')(J'' + \frac{1}{2})^2 \end{cases}$$

$a$  étant une constante.

On est accoutumé de représenter ces équations dans un système

1.  $|\nu_0|$  est la fréquence correspondant à la variation d'énergie électronique et vibratoire.

d'axes ( $\nu$ ,  $J''$ ). Les équations (20''') représentent dans ce système trois paraboles que l'on appelle *paraboles de Fortrat*.

Trois cas sont à distinguer selon que  $B' - B''$  est positif, nul ou négatif, c'est-à-dire selon que la différence des moments d'inertie  $I' - I''$  est négative, nulle ou positive (fig. 5a, 5b, 5c)<sup>1</sup>. L'examen de ces figures montre que dans le 1<sup>er</sup> cas, les bandes sont dégradées vers le violet et le 3<sup>e</sup> cas, vers le rouge. Lorsque  $B' > B''$ , il y a amoncellement de raies au voisinage du sommet de la parabole P; on dit qu'on a une *tête de bande* P; lorsque  $B' < B''$ , on a une *tête de bande* R. Lorsque  $B' = B''$ , ni P ni R n'ont de tête et Q est très étroite.

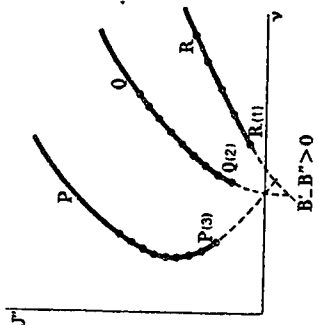


Fig. 5 a

Sur les fig. 5, nous avons fait commencer les paraboles P, Q, R respectivement aux valeurs 3, 2 et 1 de  $J''$ ; ce cas corres-

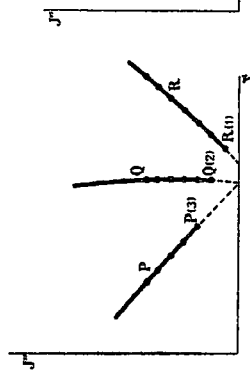


Fig. 5 b

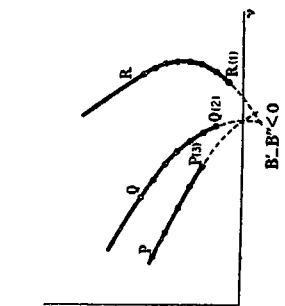


Fig. 5 c

pond à un passage électronique  $\Delta \rightarrow \Pi$ . Nous savons en effet (voir tableau VII, cas b, remarque II) que la suite des termes de rotation commence par  $J = \Lambda$ ; ainsi donc  $J' \geq \Lambda'$  et  $J'' \geq \Lambda''$ .

1. Lorsque  $B' = B''$ , d'après les équations (20'''), on devrait avoir pour les branches P et R des droites et pour la branche Q une parallèle à l'axe  $J''$ . En fait, à cause des termes en  $(J'' + \frac{1}{2})^4$ , on obtient des courbes de très faible courbure.

Ainsi pour  $\Sigma \rightarrow \Pi$ , les premières raies sont P(4), Q(4) et R(4); pour  $\Pi \rightarrow \Pi$ , ce sont P(2), Q(4) et R(4); pour  $\Delta \rightarrow \Pi$  (fig. 5), ce sont P(3), Q(2) et R(4); etc...

L'observation des raies manquant à l'origine de la bande renseigne immédiatement sur les valeurs de  $\Lambda'$  et  $\Lambda''$ . Dans cette estimation, il faut toutefois ne pas oublier les limitations introduites par les lois de symétrie dans le cas des *noyaux identiques* (lois II, III et IV du § 5; voir aussi fin du § 2).

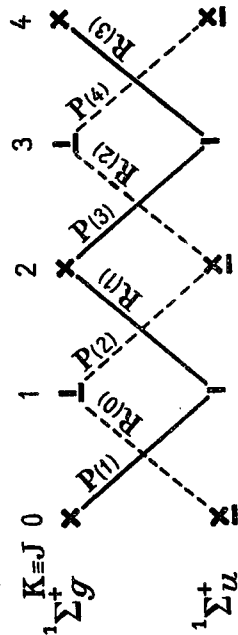


Fig. 6

Pour distinguer les termes, nous emploierons la notation suivante utilisée par W. Weizel<sup>1</sup>:

- $\times$  = positif symétrique ;
- $\times$  | = » antisymétrique ;
- | | = négatif symétrique ;
- | | = » antisymétrique.

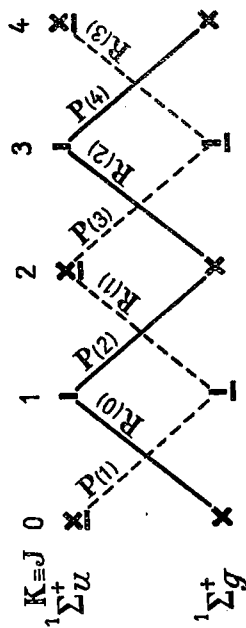


Fig. 7

On ne pourra donc jamais trouver que les transitions suivantes :

$$\times \leftrightarrow | \quad \text{et} \quad \times \leftrightarrow \perp$$

Les combinaisons possibles sont indiquées dans quelques exemples simples (fig. 6, 7, 8); les traits pleins représentent les systèmes

1. W. WEIZEL, *loc. cit.*, pp. 188 et suivantes.

symétriques, les pointillés les antisymétriques. Lorsque le spin nucléaire est  $\neq 0$ , les deux systèmes ont des poids statistiques différents, donc des intensités différentes ; lorsque le spin nucléaire

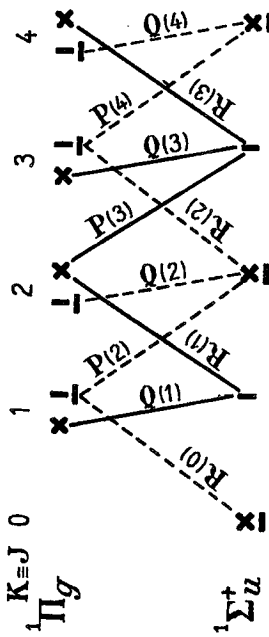


Fig. 8

est nul, un seul des deux systèmes apparaît. Les figures se rapportent à <sup>1</sup>

$${}^1\Sigma_g^+ \leftrightarrow {}^1\Sigma_u^+ ; {}^1\Sigma_u^+ \leftrightarrow {}^1\Sigma_g^+ ;$$

$${}^1\Pi_g \leftrightarrow {}^1\Sigma_g^+ ;$$

Pour des passages  $\Delta \leftrightarrow \Pi$ ,  $\Pi \leftrightarrow \Pi$ , etc., toutes les raies appartiennent à la fois aux systèmes symétrique et antisymétrique, chacun des niveaux (supérieur et inférieur) de rotation étant double.

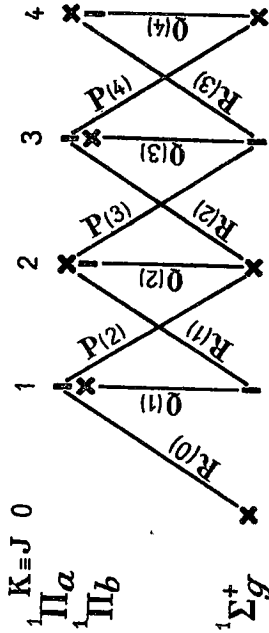


Fig. 9

II. — Lorsqu'on introduit un faible dédoublement  $\Lambda$  (voir § 5), rien n'est changé aux termes  $\Sigma$ , mais les termes  $\Pi$ ,  $\Delta$ ,... sont

4.  ${}^1\Sigma^- \leftrightarrow {}^1\Sigma^-$  serait analogue ;  ${}^1\Sigma^- \leftrightarrow {}^1\Sigma^+$  ne peut se présenter comme on peut aisément s'en convaincre en faisant la figure analogue aux figures 6, 7, 8, et en remarquant que la branche Q ne peut exister.

dédoublets en ( ${}^1\Pi_a$ ,  ${}^1\Pi_b$ ), ( ${}^1\Delta_a$ ,  ${}^1\Delta_b$ ),... Pour les passages  $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$ , les figures précédentes ne sont pas modifiées.

Considérons un passage  $\Pi \leftrightarrow \Sigma_g^+$  (fig. 9).

Les raies P et R partent exclusivement du niveau a, les raies Q exclusivement du niveau b. Il en résulte de légères modifications des formules (20) et (20'). On a cette fois

$$(24) \quad \begin{cases} R(J^v) = v_0 + F'_a(J^v + 4) - F''(J^v) \\ Q(J^v) = v_0 + F'_a(J^v) - F''(J^v) \\ P(J^v) = v_0 + F'_a(J^v - 4) - F''(J^v) \end{cases}$$

$$(24') \quad \begin{cases} R(J^v) - Q(J^v) = F'_a(J^v + 4) - F'_b(J^v) \\ Q(J^v + 4) - P(J^v + 4) = F'_a(J^v + 4) - F'_b(J^v) \end{cases}$$

$$(24'') \quad \begin{cases} \Delta_a F'_a(J^v) = F'_a(J^v + 4) - F'_b(J^v) - P(J^v) \\ \Delta_b F'_b(J^v) = F'_b(J^v + 4) - F''(J^v - 4) - P(J^v + 4) \end{cases}$$

$$(22) \quad R(J) - Q(J^v) = Q(J^v + 4) - P(J^v + 4) + \epsilon$$

$\epsilon$  étant un résidu (Kombinationsdefekt) ayant la valeur faible

$$(22') \quad \epsilon = [F'_a(J^v + 4) + F'_b(J^v)] - [F'_b(J^v + 4) + F'_a(J^v)] ;$$

$\epsilon$  indique en quelque sorte l'intensité du dédoublement  $\Lambda$ .

Les passages  $\Pi \leftrightarrow \Pi$ ,  $\Delta \leftrightarrow \Pi$ , etc... sont beaucoup plus compliqués, car il faut cette fois considérer les 6 branches  $R_{ca}$ ,  $R_{cb}$ ;  $Q_{ca}$ ,  $Q_{cb}$ ;  $P_{ca}$ ,  $P_{cb}$ . Dans chacune de ces branches, on doit distinguer, dans le cas de noyaux identiques, un système symétrique et un système antisymétrique. Ainsi donc sans le dédoublement  $\Lambda$ , l'identité des noyaux ne peut s'observer dans des bandes  $\Pi \leftrightarrow \Pi$ ,  $\Delta \leftrightarrow \Pi$ , etc..., alors qu'elle apparaît lorsque s'introduit le dédoublement  $\Lambda$ .

III. — Le cas des niveaux sélectroniques multiples est beaucoup plus compliqué, non seulement à cause du plus grand nombre de branches possibles, mais encore parce que l'on peut avoir affaire aux différents cas a, b, c, d de Hund. Nous n'examinerons que quelques exemples.

Bandes  $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$ . — C'est le cas le plus simple, parce qu'alors on a encore le cas b. L'écartement du multiplet part de 0 pour une rotation nulle et va en croissant avec K. Comme nous l'avons indiqué au cas b du tableau VII, les composantes électroniques

se distinguent<sup>3)</sup> par les valeurs de  $g'$ ; pour des doublets on écrira  ${}^2\Sigma_{(-\frac{1}{2})}$  et  ${}^2\Sigma_{(+\frac{1}{2})}$ ; pour des triplets  ${}^3\Sigma_{(+1)}$ ,  ${}^3\Sigma_{(0)}$  et  ${}^3\Sigma_{(-1)}$ . On a  $J = K + g'$  et les règles de sélection sont

$$\begin{aligned} J' - J'' &= +1, -1 \\ K' - K'' &= +1, -1 \\ g' - g'' &= 0. \end{aligned}$$

Si l'on fait (fig. 10) pour  ${}^3\Sigma \leftrightarrow {}^3\Sigma$  un schéma analogue aux précédents, on voit qu'on obtient deux branches P ( $P_{11}, P_{22}$ ) et 2 branches R ( $R_{11}, R_{22}$ )<sup>2)</sup>; les espacements  $P_{11} - P_{22}$  et  $R_{11} - R_{22}$  sont nuls pour  $K = 0$  et vont en augmentant avec K.

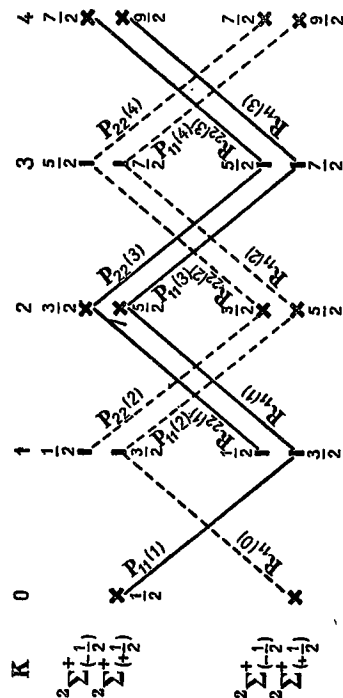


Fig. 10

Pour un passage  ${}^3\Sigma \leftrightarrow {}^3\Sigma$ , on aurait 3 branches P et 3 branches R, correspondant à

$$g' - g'' = 0, \quad g' - g'' = -1 \quad \text{et} \quad g' - g'' = +1.$$

Bandes  ${}^3\Pi - {}^3\Sigma$ . — Le terme  ${}^3\Sigma$  correspond au cas b; mais pour  ${}^3\Pi$ , on a d'habitude le cas b pour des rotations assez grandes et le cas a pour de petites rotations; mais même pour ces rota-

1. Dans les cas a, les composantes se distinguent par les valeurs de la composante  $\lambda$  de  $\bar{S}$  suivant  $\Lambda$  (ou encore par les valeurs de  $\Omega$ ).

2.  $P_{11}$  signifie  $g' = g'' = +\frac{1}{2}$ ;  $P_{22}$  correspond à  $g' = g'' = -\frac{1}{2}$ . De même pour R. Dans la figure 10, les nombres inscrits près des signes | et x sont les valeurs de J.

tions faibles il existe une certaine tendance vers le cas b<sup>1)</sup>. On aura donc comme combinaison principale

$$g' - g'' = 0 \quad (\text{raies fortes})$$

et comme combinaisons faibles

$$g' - g'' = \pm 1 \quad (\text{raies faibles}).$$

Le schéma analogue aux précédents est évidemment plus compliqué et montre que l'on a douze branches :

six fortes  $P_{11}, Q_{11}, R_{11}, P_{22}, Q_{22}, R_{22}$ ;

et six faibles  $P_{12}, Q_{12}, R_{12}, P_{21}, Q_{21}, R_{21}$  (branches satellites).

Entre ces douze branches, existent des relations de combinaison analogues (sauf la complication plus grande) aux relations déjà indiquées.

Pour les branches satellites, on emploie souvent une notation indiquant à la fois les valeurs de  $\Delta J$  et  $\Delta K$ . La valeur de  $\Delta K$  est indiquée par un indice P, Q, R placé à gauche au-dessus du signe P, Q, R correspondant à  $\Delta J$ . Par exemple  ${}^1Q$  signifie  $\Delta J = 0$  et  $\Delta K = -1$ .

Bandes  ${}^3\Pi \leftrightarrow {}^3\Pi, {}^3\Sigma \leftrightarrow {}^3\Pi, {}^3\Pi \leftrightarrow {}^3\Sigma, \dots$  — On n'observe en général dans ces cas que les branches fortes. Dans le cas de  ${}^3\Sigma \leftrightarrow {}^3\Pi$ , par exemple, ces branches sont au nombre de 12 (quatre P, quatre Q et quatre R); parmi les 4 branches P, on doit distinguer deux couples, chacun de ces couples résultant du dédoublement  $\Lambda$ . Entre les différentes branches, existent encore des relations de combinaison; par exemple dans le cas de  ${}^3\Pi \leftrightarrow {}^3\Sigma$ , ces relations donnent 18 équations indépendantes permettant d'assurer avec certitude qu'on a affaire au passage électronique en question.

Remarquons toutefois que, dans quelques cas rares, des branches faibles ont aussi été observées.

Dans les branches faibles, on a  $\Delta g' \equiv g' - g'' = \pm 1$ ; d'où  $\Delta K = \Delta J \pm 1$ . Prenons par exemple  $\Delta g' = +1$ . Pour

$$\Delta J = +1, 0, -1 \quad (\text{branches R, Q, P}),$$

on a

$$\Delta K = 0, -1, -2;$$

1. Autrement dit, on peut encore parler du quantique  $g'$ .



les branches R, Q, P ont donc respectivement l'allure de branches Q, P, O<sup>1</sup>). De même pour  $\Delta J = 1$ , les branches R, Q, P ont respectivement l'allure S, R, Q.

Dans le cas  $b$  pur,  $\Delta K$  ne peut valoir que  $\pm 1$  ou 0 ; dans les cas proches du cas  $b$ , les branches à allure O ou S doivent donc être très faibles.

Lorsque l'un des termes électroniques est un cas  $a$  suffisamment net, toutes les branches ont une allure anormale.

\*\* \*

Une allure anormale se présente encore dans le cas d'un fort dédoublement  $\Lambda$ . On sait que dans ces cas, ce qui compte surtout pour l'électron optique, c'est non plus  $\lambda$ , mais  $L$ .

On introduit alors les dénominations suivantes :

- $l = 0$ , complexe S ;
- $l = 1$ , complexe P (comprenant donc les termes  $p\pi$ , II et  $p\sigma$ ,  $\Sigma$ ) ;
- $l = 2$ , complexe D (comprenant les termes  $d\sigma$ ,  $\Sigma$  ;  $d\pi$ , II et  $d\delta$ ,  $\Delta$ )

La façon de se comporter de ces complexes est très compliquée ; le cas est d'ailleurs extrêmement rare (cas de H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>) et nous ne le rencontrerons jamais dans la suite de l'exposé.

### B. — Structure des systèmes de bandes

Considérons un système de bandes déterminé et pour chaque bande de rotation, sa raie origine. On pourra établir un tableau à double entrée correspondant aux valeurs entières de  $v'$ ,  $v''$ , qu'on appellera schéma des raies origines (tableau X).

On peut de même établir un schéma des têtes de bande ; celui-ci est moins intéressant, mais est souvent le seul qu'on puisse atteindre à dispersion moyenne.

On appelle *train de bandes* (parfois série  $v' = Cte$  ou  $v'' = Cte$ ) ; ou parfois suite de bandes horizontales ou de bandes verticales ;

1. On définit les branches O et S comme correspondant à une variation du quantique K égale à  $-2$  et  $+2$ .

en allemand *Bandenzug*) un ensemble de bandes de rotation dans lequel un des nombres quantiques de vibration (soit  $v'$ , soit  $v''$ ) est fixé. On appelle *groupe de bandes* (*Bandengruppe*) un ensemble

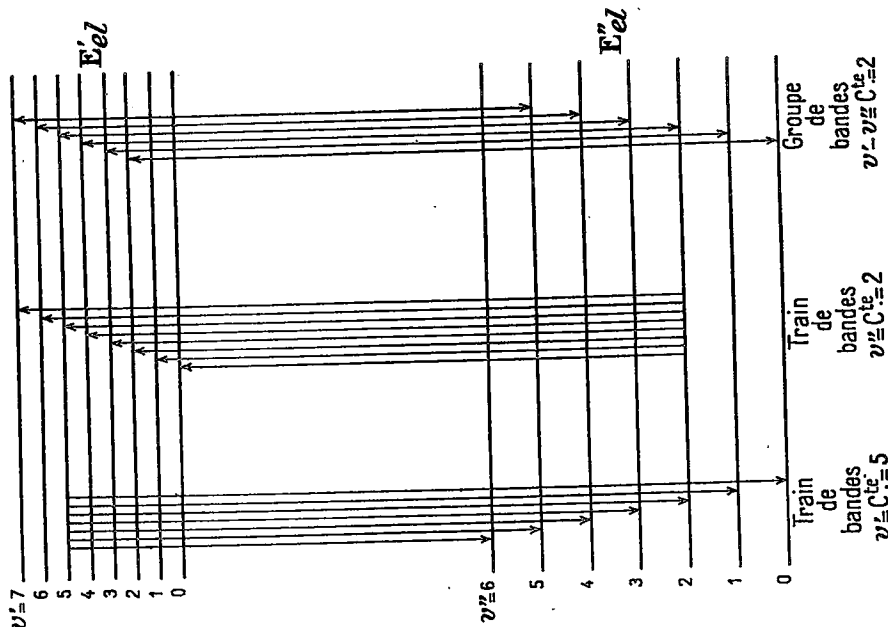


Fig. 11

de bandes de rotation dans lequel  $v' - v'' = 0$  donne la valeur constante (voir fig. 11) ; la valeur  $v' - v'' = 0$  donne la diagonale principale du tableau ;  $v' - v'' = \pm 1, \pm 2, \dots$  donnent les diagonales secondaires.

TABLEAU X

$\nu''$	0	1	2	3...
0	$\nu(0,0)$	$\nu(0,1)$	$\nu(0,2)$	$\nu(0,3)$ ...
1	$\nu(1,0)$	$\nu(1,1)$	$\nu(1,2)$	$\nu(1,3)$ ...
2	$\nu(2,0)$	$\nu(2,1)$	$\nu(2,2)$	$\nu(2,3)$ ...
3	$\nu(3,0)$	$\nu(3,1)$	$\nu(3,2)$	$\nu(3,3)$ ...
.....	.....	.....	.....	.....

Remarquons que, dans le tableau X, les différences entre deux colonnes verticales (ou deux lignes horizontales) sont toutes les mêmes; cette remarque est utile pour l'établissement du tableau de vibration; elle n'est rigoureusement exacte que pour les raies originelles et seulement approchée pour les têtes de bandes.

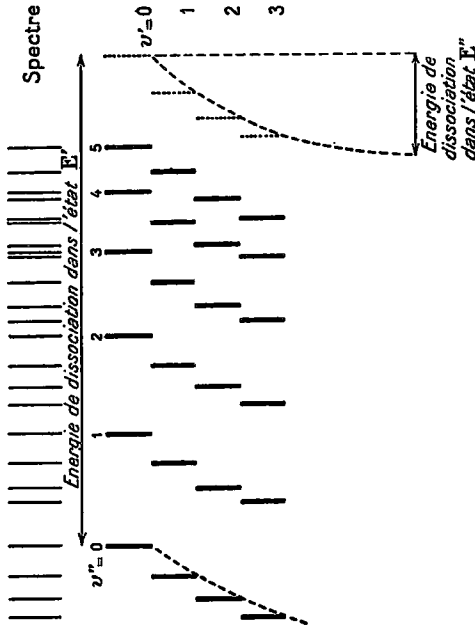


Fig. 12

On a pour les raies originelles d'un système de bandes

$$(23) \left\{ \begin{aligned} \nu(\nu'') &= \nu_{00} + \left[ \omega_e \left( \nu'' + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( \nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left( \nu'' + \frac{1}{2} \right)^3 \dots \right] \\ &- \left[ \omega_e \left( \nu' + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( \nu' + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left( \nu' + \frac{1}{2} \right)^3 \dots \right] \end{aligned} \right.$$

On écrit souvent

$$(24) \left\{ \begin{aligned} \nu(\nu'') &= \nu(0,0) + (\omega_e \nu'' - \omega_e x_e \nu''^2 + \omega_e y_e \nu''^3 \dots) \\ &- (\omega_e \nu' - \omega_e x_e \nu'^2 + \omega_e y_e \nu'^3 \dots), \end{aligned} \right.$$

avec, si l'on s'arrête aux termes cubiques,

$$(25) \left\{ \begin{aligned} \nu(0,0) &= \nu_{00} + (\omega_e' - \omega_e'') - \frac{1}{2} (\omega_e' x_e' - \omega_e'' x_e'') \\ &+ \frac{1}{6} (\omega_e' y_e' - \omega_e'' y_e'') \\ \omega_e &= \omega_e - \omega_e x_e + \frac{3}{4} \omega_e y_e \\ \omega_e x_e &= \omega_e x_e - \frac{3}{2} \omega_e y_e \\ \omega_e y_e &= \omega_e y_e \end{aligned} \right.$$

La figure 12 montre encore une façon de bien se figurer ce qu'est un système de bandes; chaque raie représente une bande de rotation; la figure 12 se rapporte au cas d'une convergence rapide des bandes de vibration.

C. — Séries de systèmes

Pour chaque système de bandes, ne considérons que la raie fondamentale définie par

$$\nu = \frac{E''_{00} - E''_{00'}}{hc}$$

c'est-à-dire sans considération des énergies de vibration et de rotation.

Considérons un terme  $E''_{00}$  fixe et dans  $E''_{00}$  faisons varier  $n'$  en gardant  $\nu'$  et  $\lambda'$  fixes. Nous obtiendrons ce qu'on appelle une *série de systèmes*. Cette série est analogue aux séries atomiques et est gérée par une formule de Rydberg, lorsque  $E'$  (voir § 4) suit une telle formule. De telles séries de systèmes ont été observées pour  $He_2$ , notamment

$$(1s\nu)^2, 2p\nu, n p n, {}^3\Pi \rightarrow (1s\nu)^2, 2p\nu, 2s\nu, {}^3\Sigma;$$

on en a aussi trouvé pour les spectres de  $H_2$ ,  $N_2$  et  $MgH$ .

Dans le tableau XI ci-dessous, nous donnons les valeurs  $\alpha$  de la correction  $\alpha$  de la formule de Rydberg

$$E_{n\alpha} = \frac{Rhc}{(n-\alpha)^2}$$

pour différents états de  $H_2$  et  $He_2$ .

1. D'après R. S. MULLIKEN, *Reviews of Modern Physics*, vol. 4, no 1, p. 60.

TABLEAU XI

$E_3$	$a$	$He_3$	$a$
$1s\sigma, ns\sigma, \Sigma$	0.07	$\dots ns\sigma, \Sigma$	0.21 à 0.16
$1\Sigma$	—	$1\Sigma$	0.15 à 0.11
$\dots np\pi, \Pi$	0.06	$\dots np\pi, \Pi$	0.0726
$2\Pi$	< 0	$2\Pi$	0.035
$\dots nd\sigma, \Sigma$	—	$nd\sigma, \Sigma$	0.07
$1\Sigma$	< 0	$1\Sigma$	0.05
$\dots nd\pi, \Pi$	—	$nd\pi, \Pi$	0.04
$2\Pi$	< 0	$2\Pi$	0.03
		$nd\sigma, \Sigma$	-0.01
		$1A$	-0.02

### D. — Intensité des raies à l'intérieur d'une bande de rotation et des bandes à l'intérieur d'un système

I. — Nous avons déjà parlé précédemment (§ 5, X) des formules de Hönl-London donnant les probabilités des différents passages de rotation, déduites de la considération du gyroscope. Ces formules sont résumées dans le tableau suivant ( $C_1$  et  $C_2$  sont deux constantes de la molécule) :

TABLEAU XII

$\Delta A \equiv A' - A''$	$\Delta J \equiv J' - J''$	Probabilités
+ 1	+ 1 (R)	$C_1 \cdot \frac{(J'' + 2 + A'')(J'' + 1 + A'')}{4(J'' + 4)}$
	0 (Q)	$C_1 \cdot \frac{(J'' + 1 + 3A'')(J'' - A'')}{4J''(J'' + 1)}$
	- 1 (P)	$C_1 \cdot \frac{(J'' - 1 - A'')(J'' - A'')}{4J''}$
0	+ 1 (R)	$C_2 \cdot (J'' + 1 + A'')(J'' + 1 - A'') : (J'' + 1)$
	0 (Q)	$C_2 \cdot (2J'' + 4) \cdot A'' : J''(J'' + 1)$
	- 1 (P)	$C_2 \cdot (J'' + A'') : J''$
- 1	+ 1 (R)	$C_1 \cdot (J'' + 2 - A'')(J'' + 1 - A'') : 4(J'' + 1)$
	0 (Q)	$C_1 \cdot (J'' + 1 - A'') : (J'' + A'') (2J'' + 1)$
	- 1 (P)	$C_1 \cdot (J'' - 1 + A'') : 4J''$

1. Sans A doubling.

Nous devons combiner ces probabilités avec la répartition des états initiaux correspondant à l'équilibre thermique à la température considérée. Nous devons donc, pour obtenir les intensités des différentes raies, multiplier les probabilités par le facteur de Boltzmann ( $k =$  constante de Boltzmann)

$$e^{-\frac{h\nu B}{kT} \left( J' + \frac{1}{2} \right)^2}$$

et par un autre facteur constant pour toutes les raies d'une bande de rotation et correspondant à la probabilité de passage électronique et vibratoire.

On voit de suite, en traçant les diagrammes de l'intensité en fonction de  $J''$ , que :

- Pour un passage  $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$ , la branche Q n'existe pas et la branche P est légèrement plus intense que R ;
- Pour un passage  $\Pi \leftrightarrow \Sigma$ , la branche Q est à peu près deux fois plus intense à son maximum que R et P à leur maximum.

Ces résultats ont été notamment vérifiés dans le cas des bandes d'Ångström  $\lambda 4835$  de CO (passage  $1\Sigma \rightarrow 1\Pi$ )<sup>1)</sup>.

Dans le cas où intervient un doublement  $\Lambda$ , les formules sont un peu plus compliquées<sup>2)</sup>.

II. — Pour les probabilités relatives des bandes à l'intérieur d'un système, nous avons résumé précédemment (§ 5, IIX) les lois de Franck-Condon. Pour passer aux intensités, nous devons maintenant tenir compte de la répartition des états de vibration initiaux.

Considérons le tableau X et indiquons tous les passages observés dans les différentes conditions d'activation. On constate que, dans le cas où la courbe  $U(r)$  varie très peu (cas de CN, par exemple) les raies privilégiées se groupent autour de la diagonale  $\Delta\nu = 0$ . Le système consiste donc :

- En un groupe de bandes intenses  $\Delta\nu = 0$  (comme U(r) change peu,  $\omega_0'$  et  $\omega_0''$  ne sont pas très différents et les bandes du groupe sont donc très serrées) ;

1. R. S. MULLIKEN, *Phys. Rev.*, 29, 402, 1927.  
2. R. DE L. KRONIG und Y. FUKOKA, *Z. S. für Ph.*, 68, 468, 1930 ; A. SONNENFELD und H. HÖNL, *Sitzber. Pr. Akad. der Wiss., phys. math. Kl.*, 1925, 144.

2° En quelques autres groupes plus faibles, également serrés  $\Delta\nu = \pm 1, \pm 2, \dots$  (voir fig. 3).

Lorsque la courbe  $U(r)$  est fortement modifiée<sup>1)</sup> (cas de  $S_2$ ,  $S_2$ ,  $Te_2$ ,  $I_2, \dots$ ), la parabole de Condon est très ouverte et les deux trains  $\nu' = 0$  et  $\nu'' = 0$  sont privilégiés. On observera donc deux trains de bandes intenses, avec quelques autres trains plus faibles. Dans l'absorption, on observe surtout un train intense  $\nu'' = 0$  et d'autres plus faibles  $\nu'' = 1, \nu'' = 2, \dots$  En émission,

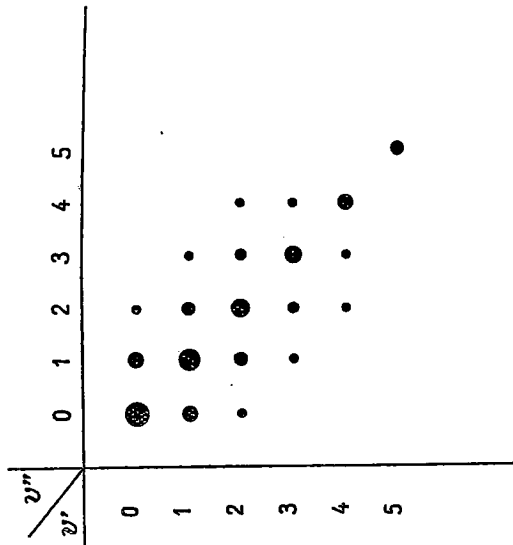


Fig. 13.

on observera au contraire surtout un train  $\nu' = 0$  ou  $\nu'' = \text{valeur faible}$ .

Considérons un train  $\nu' = \text{Cte}$  ou  $\nu'' = \text{Cte}$ . Birge avait déjà constaté en 1925<sup>2)</sup> que pour la plupart des trains de bandes, il y a un ou deux maxima d'intensité; dans le 2° cas, les 2 maxima sont séparés par un minimum. Prenons par exemple le cas de  $AlO$  (fig. 14)<sup>3)</sup>. Les trains  $\nu' = 0$  et  $\nu'' = 0$  ont un seul maximum ( $\nu' = \nu'' = 0$ ); le train  $\nu' = 1$  a deux maxima correspondant à

1. Remarquons qu'en général on a l'un des deux cas extrêmes (très faible ou très forte variation de  $U(r)$ ).  
 2. R. T. BIRGE, *Phys. Rev.*, 25, 240, 1925.  
 3. HAGENBACK und MÖBIKOFER, *Arch. Phys. nat.*, Genève (5), 3, 304, 1921.

43  
 $\nu'' = 0$  et 2; de même le train  $\nu' = 2$  a deux maxima  $\nu'' = 1$  et 3. De même pour les trains  $\nu'' = \text{Cte}$ . Les groupes  $\nu' - \nu'' = \text{Cte}$  ont un seul maximum. Les passages  $\nu' \leftrightarrow \nu''$  les plus intenses se groupent autour d'une parabole très aplatie, dont l'axe est la bissectrice de l'angle droit.

Ces considérations sont bien conformes aux lois de Franck-Condon relatives au cas d'une variation assez faible de  $U(r)$ .

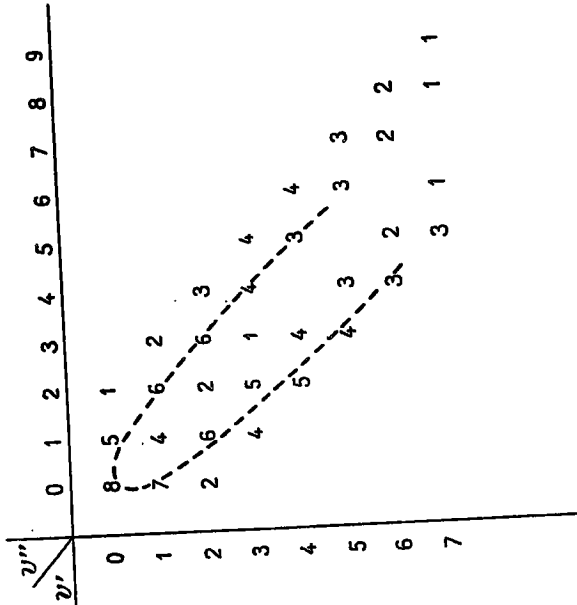


Fig. 14.

§ 7. — Bandes de rotation pure et bandes de rotation-vibration.

Jusqu'ici nous avons supposé que toute variation des quantiques de rotation et vibration se présentait en même temps qu'un saut électronique. Nous dirons encore quelques mots — quoique cela intéresse assez indirectement la fluorescence — des spectres moléculaires où n'intervient pas de variation électronique.

A. — Les bandes dues à la seule variation du quantique de rotation ont été d'abord étudiées théoriquement par Schwarzschild et expérimentalement par Bjerrum et Eucken.

La formule du rotateur (formule 12 de la monographie précédente

$$\nu = B_J(J' + 1) - B_J''(J'' + 1);$$

la règle de sélection est, d'autre part

$$\Delta J \equiv J' - J'' = \pm 1,$$

ce qui se réduit dans ce cas à  $\Delta J = +1$ , sinon la formule donnerait une fréquence négative.

La loi des fréquences dans une bande de rotation est donc

$$(26) \quad \nu = 2B(J'' + 1) = 2B_J'.$$

Le calcul numérique et l'expérience donnent pour  $\lambda$  des valeurs de l'ordre de 10 à 100  $\mu$ . Une bande de rotation pure est donc une bande infra-rouge composée de raies équidistantes dans l'échelle des fréquences. La théorie des quanta a montré que peuvent seules présenter un spectre de rotation pure, les molécules présentant à l'état normal un moment électrique non nul.

Les considérations théoriques indiquées ici ont été vérifiées dans un très grand nombre d'exemples par Rubens, Paschen, Czerny, V. Bahr, Badger, etc... (voir notamment le spectre de rotation de HCl, étudié par Czerny et Badger.)

B. — S'il y a à la fois variation des quantiques de vibration et de rotation, nous devons appliquer les formules du rotateur oscillant. En première approximation, les fréquences sont données par

$$(27) \quad \left\{ \begin{aligned} \nu &= \omega_v \left( v' + \frac{1}{2} \right) - \omega_v'' \left( v'' + \frac{1}{2} \right) - \frac{hc}{4} \left\{ \frac{\omega_v^2}{D'} \left( v' + \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{\omega_v''^2}{D''} \left( v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right\} \\ &+ B_{v'} \left( J' + \frac{1}{2} \right)^2 - B_{v''} \left( J'' + \frac{1}{2} \right)^2. \end{aligned} \right.$$

Pour obtenir des valeurs plus approchées, on peut appliquer les formules données récemment (15.IX.1932) par Dunham.

La bande  $v' = 1 \leftrightarrow v'' = 0$  s'appelle le bande « fondamentale » ; les bandes  $2 \leftrightarrow 0, 3 \leftrightarrow 0, \dots$ , les harmoniques. Nous avons cette fois pour chaque passage  $v' \leftrightarrow v''$ , les trois branches R, Q, P

correspondant à  $\Delta J = +1, 0, -1$ . Comme le coefficient de  $J''^2$  est extrêmement petit (après remplacement de  $J'$  par  $J'' \pm 1$  ou  $J''$ ), les sommets des paraboles de Fortrat ne sont pas accessibles à l'expérience et les bandes de vibration-rotation n'ont donc pas de tête ; la branche Q se réduit à une simple tache diffuse située à la raie origine (analogue à fig. 5 b). Ces bandes sont situées dans l'infra-rouge proche (vers 1 à 10  $\mu$ ).

### § 8. — Spectres de fluorescence ; spectres de résonance.

Supposons que nous envoyions sur des molécules diatomiques un faisceau de lumière continue ; dans des conditions physiques convenables, il se peut que des molécules absorbent une partie de cette lumière, ce qui porte les molécules absorbantes à différents états électroniques, vibratoires et rotatoires activés. S'il ne se produit pas de désactivation sans émission lumineuse (chocs du 2<sup>e</sup> ordre, transferts d'activation,...) les molécules activées en retombant aux niveaux électroniques inférieurs émettront un spectre appelé *spectre de fluorescence* et qui ne diffère pas, au point de vue de la théorie, des spectres de bandes discutés jusqu'ici. Si l'on fait abstraction de la réabsorption, les intensités relatives des différentes bandes de rotation seront fonctions des probabilités de passage (paraboles de Condon), des conditions de la vapeur (température) et de la répartition spectrale de la lumière excitatrice.

Si nous envoyons sur les molécules une radiation parfaitement monochromatique de longueur d'onde  $\lambda_0$  et si  $\lambda_0$  coïncide avec la longueur d'onde d'une des raies d'absorption des molécules, il se peut si l'on se trouve dans des conditions physiques convenables que les photons incidents soient en partie absorbés. Les molécules absorbantes passeront d'un état énergétique déterminé à un seul état excité bien déterminé également (état électronique  $E_v'$ , vibratoire  $v'$  et rotatoire  $J'$ ), d'où elles retomberont aux niveaux inférieurs. Les niveaux de vibration inférieurs  $v''$  sont quelconques [la probabilité de passage étant réglée par les lois de Franck-Condon] ; quant au nombre quantique de rotation, il ne peut varier que de  $\pm 1$  ou 0. Nous obtiendrons comme

spectre un train de bandes  $\nu' = Cte$  (série horizontale du tableau X), chaque bande étant constituée de 3 raies ( $\Delta J = \pm 1$  et 0) dans le cas général, de deux raies dans le cas de passages  $\Sigma \leftarrow \Sigma$  et d'une seule raie dans certains cas<sup>1)</sup> (voir fig. 15)<sup>2)</sup>.

L'expression de la distance  $\Delta\nu$  des composantes P et R du triplet ou du doublet de rotation dépend du passage électronique auquel on a affaire. Si l'on appelle  $J'$  le quantième de rotation dans l'état excité, la formule suivante est d'habitude suffisamment approchée

$$(28) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta\nu &= 4 \left( J' + \frac{1}{2} \right) B_v = 4 \left( J' + \frac{1}{2} \right) \left[ B_v - \alpha' \left( \nu' + \frac{1}{2} \right) \right] \\ &= \frac{(J' + \frac{1}{2}) h}{2\pi^2 J_v'} \left[ 1 - \frac{\alpha'}{B_v} \left( \nu' + \frac{1}{2} \right) \right]. \end{aligned} \right.$$

Cette formule s'obtient immédiatement en faisant la différence des valeurs pour  $J' - J'' = +1$  et  $-1$  des fréquences de rotation déduites de la formule (14'), en négligeant le terme en  $\gamma_e \left( \nu' + \frac{1}{2} \right)$  de l'expression de  $B_v$ .

Ce spectre de triplets, doublets ou singulets a été appelé par R. W. Wood<sup>3)</sup>, « série de résonance » excitée dans la vapeur considérée par la longueur d'onde  $\lambda_0$ . Si au lieu d'avoir une radiation incidente  $\lambda_0$  parfaitement monochromatique, la radiation excitatrice recouvre plusieurs raies d'absorption de la vapeur, il y aura émission de plusieurs séries de triplets, doublets ou singulets, ce qui compliquera le spectre.

Chaque singulet, doublet ou triplet d'une série de résonance a été appelé *terme* de vibration, le mot terme étant pris évidemment dans un sens différent de celui qu'on lui a attribué

1. Les émissions de triplets, doublets ou singulets sont réglées par les règles de sélection. Reprenons, par exemple, la figure relative au passage  $1\Gamma \leftarrow 1\Sigma$ . Si l'émission de résonance correspond à  $1\Gamma_0 \rightarrow 1\Sigma$ , il y a émission de doublets; si c'est  $1\Gamma_1 \rightarrow 1\Sigma$ , on a des singulets Q. Si le passage était  $1\Sigma \rightarrow 1\Gamma$ , il y aurait des triplets.

2. Sur cette figure, les niveaux de rotation ne sont pas indiqués.

3. Wood a le premier observé de tels spectres en illuminant monochromatiquement de la vapeur d'iode ou de sodium.

au début de l'exposé. Les termes de vibration sont en général bien représentés par une formule

$$(29) \quad \left\{ \begin{aligned} E'_v &= \frac{E'_v}{hc} + \left[ \omega_e \left( \nu' + \frac{1}{2} \right) - \alpha_e \omega_e \left( \nu' + \frac{1}{2} \right)^2 + \gamma_e \omega_e \left( \nu' + \frac{1}{2} \right)^4 \right] \\ &\quad - \left[ \omega_e' \left( \nu' + \frac{1}{2} \right) - \alpha_e' \omega_e' \left( \nu' + \frac{1}{2} \right)^2 + \gamma_e' \omega_e' \left( \nu' + \frac{1}{2} \right)^4 \right] \end{aligned} \right.$$

ou comme  $\nu'$ ,  $\omega_e'$ ,  $\alpha_e'$  et  $\gamma_e'$  sont les mêmes pour tous les termes d'une série

$$(29') \quad \nu = \text{const.} - \omega_e \left( \nu' + \frac{1}{2} \right) + \alpha_e \omega_e \left( \nu' + \frac{1}{2} \right)^2 - \gamma_e \omega_e \left( \nu' + \frac{1}{2} \right)^4$$

En général, on peut même se dispenser du terme cubique.

Pour obtenir les 3 (ou 2 ou 1) composantes R, Q, P (ou R, P ou Q) des termes, il suffit de soustraire du second membre de la formule (29') la formule de l'énergie de rotation dans l'état électronique inférieur et de changer la valeur de la constante<sup>1)</sup>. Habituellement, l'approximation suivante sera suffisante :

$$(30) \quad \left\{ \begin{aligned} \nu &= \nu_0^* - \omega_e \left( \nu' + \frac{1}{2} \right) + \alpha_e \omega_e \left( \nu' + \frac{1}{2} \right)^2 - \gamma_e \omega_e \left( \nu' + \frac{1}{2} \right)^4 \\ &\quad - \left[ B_v' - \alpha_e' \left( \nu' + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e' \left( \nu' + \frac{1}{2} \right)^4 \right] \left[ J' + \frac{1}{2} \pm (1 \text{ ou } 0) \right]^2 \\ &\quad - \left[ D_v' + \beta_e' \left( \nu' + \frac{1}{2} \right) \right] \left[ J' + \frac{1}{2} \pm (1 \text{ ou } 0) \right]^4 \end{aligned} \right.$$

C'est la formule générale des séries de résonance qu'on peut d'habitude écrire

$$(30') \quad \nu = \nu_0^* - \omega_e \left( \nu' + \frac{1}{2} \right) + \alpha_e \omega_e \left( \nu' + \frac{1}{2} \right)^2 - \left[ B_v' - \alpha_e' \left( \nu' + \frac{1}{2} \right) \right] \left[ J' + \frac{1}{2} \pm (1 \text{ ou } 0) \right]^2$$

Dans cette formule, seul le nombre quantique  $\nu'$  varie; mais pour chaque valeur de  $\nu''$ , il y a 3, 2 ou 1 valeurs de  $\nu$  correspondant à (+1, -1, 0), (+1, -1) ou 0.

Remarquons que dans la série de résonance,  $\nu''$  peut être inférieur au nombre quantique de vibration dont partent les molé-

1. En fait, il faut ajouter au 2<sup>e</sup> membre de (29) ou (29') la différence : énergie de rotation dans l'état excité — énergie de rotation dans l'état inférieur. Comme la première de ces énergies est constante pour tous les termes de la série, on peut l'incorporer dans la constante.

cules absorbantes (voir fig. 15); les termes correspondant à ces valeurs de  $\nu''$  sont appelés « termes anti-stokesiens »<sup>1)</sup>; leur

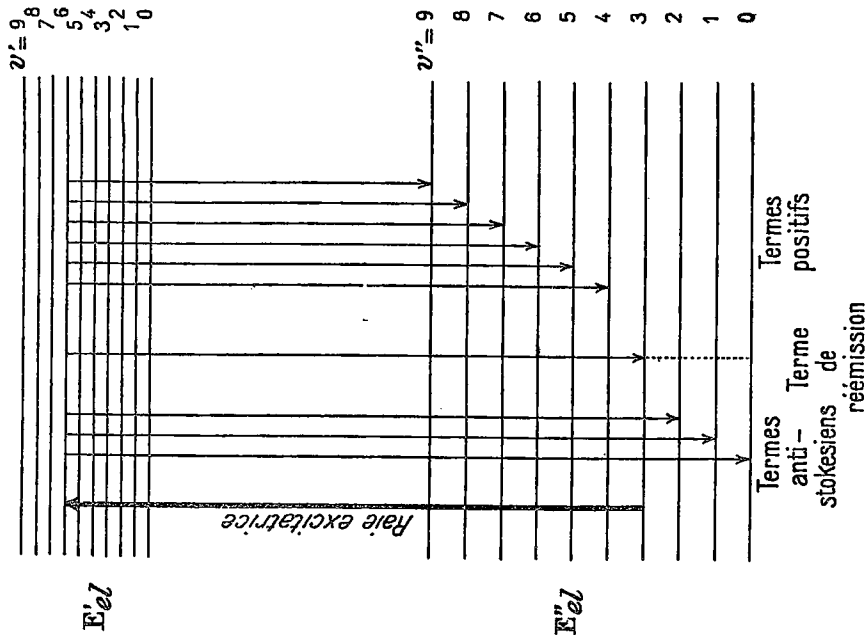


Fig. 15.

énergie  $h\nu$  est supérieure à l'énergie absorbée par la molécule, la différence ayant été prise à l'énergie cinétique des molécules.

1. Ne vérifiant pas la loi donnée par Stokes pour la fluorescence, savoir que la fréquence émise est toujours inférieure à la fréquence absorbée, c'est-à-dire excitatrice.

Remarquons encore que le spectre de résonance constitue une grande simplification par rapport au spectre de bandes complet [d'émission par décharge, d'absorption ou de fluorescence à bandes]. Le spectre de résonance fait en effet une sélection parmi les molécules; il permet d'examiner uniquement celles qui se trouvent dans un état excité ( $E_{m'}$ ,  $\nu'$ ,  $J'$ ).

Reprenons la formule (30'); elle peut encore s'écrire

$$(31) \quad \nu = \nu_0 - b\nu'' + c\nu'^2$$

moyennant les notations

$$\left\{ \begin{array}{l} \nu^0 = \nu_0 - \frac{\omega_e}{2} + \frac{x_e^2 \nu_0^2}{4} - B_e^2 \left[ J' + \frac{1}{2} \pm (1 \text{ ou } 0) \right]^2 + \frac{c_e^2}{2} \left[ J' + \frac{1}{2} \pm (1 \text{ ou } 0) \right]^2 \\ (31') \quad b = \omega_e - x_e^2 \nu_0^2 - c_e^2 \left[ J' + \frac{1}{2} \pm (1 \text{ ou } 0) \right]^2 \\ \quad \quad \quad c = x_e^2 \nu_0^2 \end{array} \right.$$

La valeur de  $c$  est la même pour les 3 ou 2 composantes; les valeurs de  $\nu_0$  pour les composantes P et R diffèrent de la quantité  $\Delta\nu$  indiquée dans la formule (28); quant aux valeurs de  $b$ , elles sont très sensiblement les mêmes pour les 3 ou 2 raies.

Si l'on fait abstraction du très petit terme en  $\alpha_e''$ , les coefficients  $b$  et  $c$  doivent être les mêmes pour des séries de résonance excitées par des radiations différentes. Lors de sa découverte du spectre de résonance de  $I_2$  en 1914, R. W. Wood avait été amené logiquement à attribuer à la raie excitatrice un rôle privilégié et il comptait les raies à partir de  $\nu_{exc}$  suivant une formule

$$(32) \quad \nu = \nu_{exc} - Bn + Cn^2;$$

mais alors B variait pour les différentes séries. Il était d'ailleurs nécessaire de donner à  $n$  des valeurs positives et négatives (à cause des termes anti-stokesiens)  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ . Depuis que les théories exposées dans les pages qui précèdent ont été mises au point, il n'y a évidemment plus aucune raison d'accorder à la fréquence excitatrice un rôle privilégié.

Il existe une relation immédiate entre les coefficients des formules (31) et (32). Supposons (voir fig. 16) que la raie excitatrice corresponde au passage ( $E', \nu_0') \leftarrow (E'', \nu_0'')$ . Les niveaux finaux des raies émises sont les nombres quantiques  $\nu'' = \nu_0'' + n$ . Dans (31) remplaçons  $\nu''$  par  $\nu_0'' + n$ . On obtient.

$$\nu = \text{const.} - (b - 2c\nu_0'')n + cn^2.$$

La constante est évidemment  $\nu_{em}$ . (faire  $n = 0$ ). On a donc entre les coefficients théoriques  $b$ ,  $c$  et les coefficients empiriques  $B$ ,  $C$ , les relations <sup>1)</sup>

$$(33) \begin{cases} B = b - 2c\nu_0 \\ C = c; \end{cases}$$

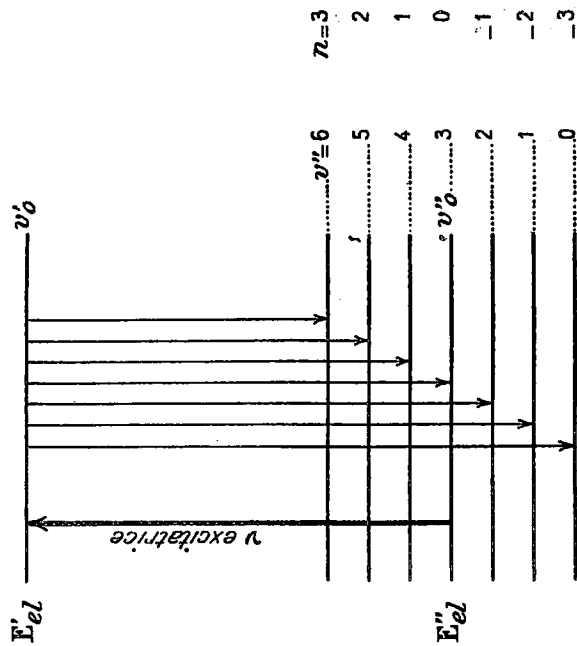


Fig. 46

autrement dit les coefficients  $B$  et  $C$  des formules empiriques valent

$$\begin{cases} B = \omega_e \nu_0' - x_e^2 \omega_e \nu_0'' - c_e \left[ J' + \frac{1}{2} \pm (4 \text{ ou } 0) \right]^2 - 2x_e^2 \omega_e \nu_0'' \\ C = x_e^2 \omega_e \nu_0'' \end{cases}$$

Remarquons pour terminer que selon que la raie excitatrice appartient à une branche R, Q, P, la position des 3 raies du terme de vibration  $\nu_0' \rightarrow \nu_0''$  pourra être différente par rapport à la raie excitatrice. De  $J_0''$  le quantique de rotation passera en effet

1. Ces relations très utiles n'ont été indiquées par C. Manneback, que je tiens à remercier vivement.

à  $J' = J_0'' \pm (1 \text{ ou } 0)$  (un seul cas) et de là à  $J'' = [J_0'' \pm (1 \text{ ou } 0)] \pm (1 \text{ ou } 0)$  (3, 2 ou 1 cas).

Si  $J' = J_0'' + 1$ ;  $J'' = J_0'' + 2$ ,  $J_0'' + 1$  et  $J_0''$   
 (2 (ou 1) raies du côté rouge de la raie excitatrice);  
 si  $J' = J_0''$ ;  $J'' = J_0'' \pm (1 \text{ ou } 0)$  (deux raies encadrant la raie excitatrice);  
 si  $J' = J_0'' - 1$ ;  $J'' = J_0''$ ,  $J_0'' - 1$  et  $J_0'' - 2$   
 (deux (ou 1) raies du côté violet de la raie excitatrice).

