

c1

RECU le

14 MARS 1972

Rép.....

UNIVERSITE LIBRE

DE BRUXELLES

FACULTE DES SCIENCES

**DETERMINATION DE LA VALEUR ABSOLUE DE
L'ABSORPTION DANS LES BANDES DU
SYSTEME DE SCHUMANN - RUNGE DE
L'OXYGENE MOLECULAIRE**

Thèse présentée pour l'obtention du grade

de Docteur en Sciences Chimiques

Grade Légal

BIAUME Freddy

MARS 1972



UNIVERSITE LIBRE DE BRUXELLES

FACULTE DES SCIENCES

**Proposition de thèse annexe présentée pour l'obtention du
grade de Docteur en Sciences Chimiques.**

Grade Légal

BIAUME Freddy. Mars 1972.

**La mesure de la concentration de l'ozone dans la stratosphère
inférieure pourrait être effectuée in situ par spectrométrie
d'absorption infra-rouge.**

RESUME

Ce travail consiste en une nouvelle étude de l'absorption spectrale par le système des bandes de Schumann-Runge de la molécule d'oxygène dont les résultats constituent un ensemble de données fondamentales applicables à la photochimie aéronomique.

La mesure de l'absorption de raies d'émission du silicium par l'oxygène moléculaire, exposée dans la première partie, fait apparaître l'influence du profil des raies de rotation sur les valeurs expérimentales des sections efficaces d'absorption.

En vue d'obtenir une interprétation exacte de ces nouvelles données, une analyse détaillée de la structure de rotation des bandes du système de Schumann-Runge a été effectuée. Elle a permis l'amélioration des valeurs des constantes des niveaux de vibration et de rotation de l'état $B \ ^3\Sigma_u^-$ de O_2 et une détermination de la largeur des raies de rotation en relation avec les phénomènes de prédissociation.

Ces derniers résultats conduisent à l'élaboration d'un modèle de spectre théorique basé sur le calcul à très haute résolution ($0,5 \text{ cm}^{-1}$) de la section efficace d'absorption de O_2 qui permet de rendre compte des données expérimentales à 300 °K. De plus, l'extension de ce modèle a été poursuivie aux basses températures jusqu'à 160 °K en vue de l'application aéronomique.

Enfin, une analyse de la pénétration du rayonnement ultraviolet dans l'atmosphère terrestre, effectuée à partir de l'ensemble de ces données spectrales ainsi que le calcul des coefficients de photodissociation de l'oxygène moléculaire et de la vapeur d'eau montrent le rôle important que jouent les bandes de Schumann-Runge dans la photochimie de la stratosphère et de la mésosphère.

DETERMINATION DE LA VALEUR ABSOLUE DE L'ABSORPTION DANS LES BANDESDU SYSTEME DE SCHUMANN-RUNGE DE L'OXYGENE MOLECULAIRE

par

F. BIAUME.TABLE DES MATIERES

	pages
INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE 1</u> : Etudes de l'absorption de l'oxygène moléculaire dans le système des bandes de Schumann-Runge	7
<u>CHAPITRE 2</u> : Instrumentation	12
2.1. Introduction	12
2.2. Description de l'appareil	14
2.2.1. Schéma	14
2.2.2. Source lumineuse	14
2.2.2.1. Remarques préliminaires	14
2.2.2.2. Description	17
2.2.2.3. Préparation	19
2.2.2.4. Cavité résonnante	21
2.2.2.5. Observation des spectres	23
2.2.2.6. Résultats expérimentaux concernant le spectre du silicium	29
2.2.3. Monochromateur	37
2.2.4. Tube d'absorption	39
2.2.5. Photomultiplicateur	45

	pages
<u>CHAPITRE 3</u> : Résultats expérimentaux	49
3.1. Introduction	49
3.2. Principe de la mesure	50
3.3. Résultats	52
3.4. Discussion	71
3.5. Conclusion	80
<u>CHAPITRE 4</u> : Nouvelle détermination de la structure de rotation	81
4.1. Introduction	81
4.2. Technique expérimentale et instrumentation	82
4.2.1. Spectrographe	82
4.2.2. Tube d'absorption	84
4.2.3. Sources lumineuses	85
4.3. Détermination des longueurs d'onde	87
4.4. Analyse spectrale	90
4.5. Détermination des constantes moléculaires	90
4.6. Discussion	151
4.7. Etudes des phénomènes de prédissociation	158
4.8. Conclusion	174
<u>CHAPITRE 5</u> : Sections efficaces d'absorption	175
5.1. Introduction	175
5.2. Calcul des sections efficaces d'absorption intégrées par bande	176
5.3. Nombres d'onde des raies de rotation	184
5.4. Profil des raies de rotation	194
5.5. Calcul du spectre théorique	215
5.6. Résultats et discussion	219
5.7. Conclusion	228

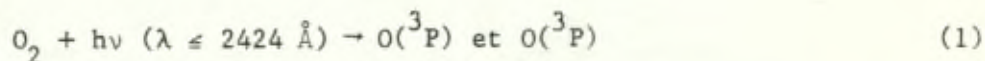
	pages
<u>CHAPITRE 6</u> : Absorption dans l'atmosphère terrestre	229
6.1. Introduction	229
6.2. Influence de la température sur les sections efficaces d'absorption	230
6.3. Epaisseur optique	233
6.4. Facteurs de réduction et pénétration du rayonnement solaire	242
6.5. Coefficients de photodissociation dans les bandes de Schumann-Runge	249
6.6. Sections efficaces d'absorption moyennes	256
6.7. Conclusions	261
<u>REFERENCES</u>	264

INTRODUCTION

Le problème de l'absorption du rayonnement ultraviolet par l'oxygène moléculaire a été l'objet de nombreuses études en raison de l'importance de ce constituant en photochimie aéronomique.

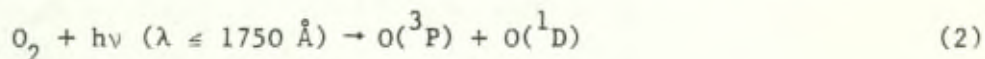
Dans le domaine spectral, qui s'étend de la première limite de dissociation de la molécule à 2424 Å jusqu'à son ionisation à 1026 Å, les systèmes (A $^3\Sigma_u^+$ - X $^3\Sigma_g^-$), (C $^1\Sigma_u^-$ - X $^3\Sigma_g^-$), (c $^3\Delta_u$ - X $^3\Sigma_g^-$) de Herzberg et (B $^3\Sigma_u^-$ - X $^3\Sigma_g^-$) de Schumann-Runge, représentés à la figure 1, jouent un rôle prépondérant dans l'atmosphère. En effet, par absorption du rayonnement solaire dans leurs continua respectifs, ces systèmes conduisent à la production de l'oxygène atomique dont la première conséquence aéronomique est la formation de l'ozone.

Dans le continuum de Herzberg, au-dessus de 5,115 eV, la photodissociation de l'oxygène moléculaire :



donne naissance à deux atomes d'oxygène dans l'état fondamental $O(^3P)$.

Dans le continuum de Schumann-Runge, le même type de réaction :



provoquée par un rayonnement d'énergie supérieure à 7,083 eV fournit deux atomes d'oxygène dont l'un se trouve à l'état excité $O(^1D)$.

De plus, dans le système de Schumann-Runge, la prédissociation de l'état B $^3\Sigma_u^-$ par l'état $^3\Pi_u$ (représenté à la figure 1 par une courbe discontinue) suggérée par Flory (1936) renforce l'importance atmosphérique de ce système de bandes qui constitue, par ce processus, une source addition-

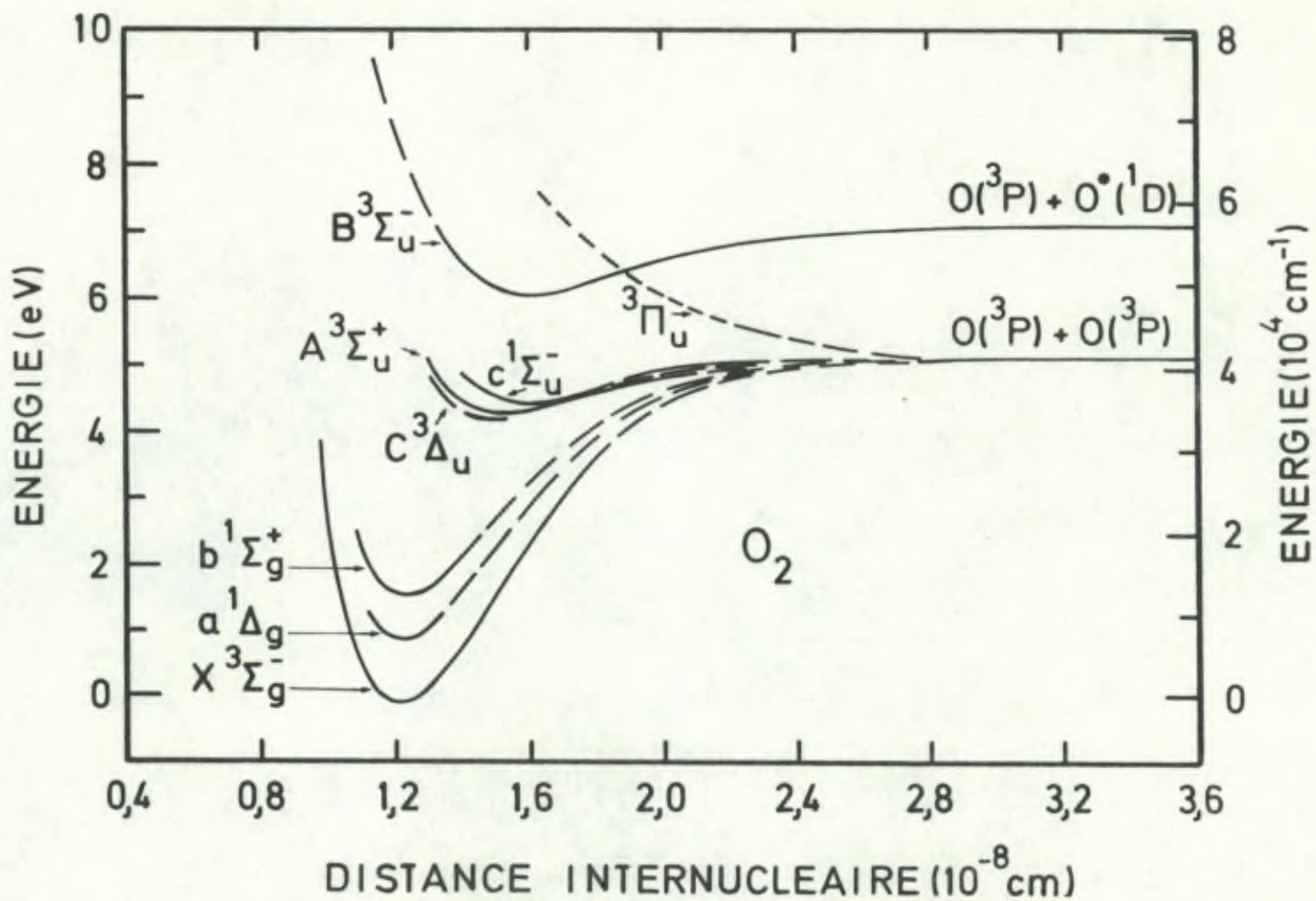


Fig. 1.- Diagramme des principaux états spectroscopiques de la molécule d'oxygène.

nelle d'atomes $O(^3P)$ produits dans le continuum de Herzberg.

Dès lors, comme l'ont montré Nicolet et Mange (1954), l'étude de la photodissociation de l'oxygène moléculaire atmosphérique requiert une connaissance précise de la section efficace d'absorption de O_2 pour tout le domaine spectral considéré et de nombreux chercheurs se sont attachés à la déterminer.

Cependant, la diversité des données expérimentales obtenues dans la région des bandes de Schumann-Runge, (voir Ackerman, 1970) n'a pas permis d'adopter des valeurs de la section efficace d'absorption qui puissent être appliquées à l'étude de la pénétration du rayonnement ultraviolet solaire et à ses conséquences photochimiques dans la stratosphère et dans la mésosphère. S'il est en effet bien connu que la section efficace d'absorption de O_2 croît de 10^{-23} cm^2 à $2 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ entre 2050 Å et 1750 Å, les résultats expérimentaux publiés dans la littérature ne permettent cependant pas de représenter la structure fine de l'absorption, suite au trop faible pouvoir résolvant des appareils utilisés pour les mesures et seules, des valeurs "moyennes" (Huffman 1969) ont été proposées.

C'est dans le but de remédier à cette déficience que nous avons entrepris ce travail dans lequel, l'obtention de valeurs précises de la section efficace d'absorption et l'étude spectroscopique approfondie de plusieurs bandes nous ont permis de déterminer exactement la structure détaillée du spectre d'absorption de O_2 entre 2050 Å et 1750 Å. L'analyse de la pénétration du rayonnement ultraviolet solaire effectuée à l'aide de ces nouvelles données est également présentée et le calcul des coefficients de photodissociation de l'oxygène moléculaire et de la vapeur d'eau qui en sont déduits, démontrent l'importance atmosphérique des bandes de Schumann-Runge.

En rappelant les études effectuées sur l'absorption de O_2 dans le Chapitre 1, nous dégageons avec un résumé succinct des principales publications

les éléments qui nous ont guidés dans l'élaboration de ce travail.

Au Chapitre 2, en nous référant plus particulièrement aux techniques expérimentales déjà utilisées, nous décrivons en détail l'instrumentation photométrique utilisée pour nos mesures, en accordant une attention particulière à la source lumineuse dont nous avons fait une étude approfondie du spectre.

Avec le Chapitre 3, nous fournissons les résultats expérimentaux qui font l'objet d'un commentaire et d'une première interprétation. Celle-ci étant en partie limitée par l'imprécision dans les valeurs des longueurs d'onde et de la largeur des raies de rotation de plusieurs bandes, nous avons dû effectuer l'analyse détaillée du spectre afin d'y apporter la rigueur souhaitée.

Le Chapitre 4 est consacré à cette étude spectroscopique, qui a permis, d'une part, d'améliorer les valeurs des constantes des niveaux de vibration et de rotation et, d'autre part, de déduire des informations précises concernant l'élargissement des raies par prédissociation.

Au Chapitre 5, nous présentons les résultats du calcul théorique d'un spectre d'absorption dans lequel interviennent le profil des raies dû à la prédissociation, les facteurs de Franck-Condon et la force d'oscillateur électronique d'absorption. Les variations de la section efficace d'absorption dans les bandes de Schumann-Runge γ sont déterminées avec une résolution spectrale de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ afin de reproduire les résultats expérimentaux obtenus au laboratoire. La distribution de la population moléculaire sur les niveaux de vibration et de rotation de l'état fondamental également prise en considération dans le calcul du spectre permet de mettre en évidence les effets de la température sur les sections efficaces d'absorption calculées dans chaque intervalle de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ entre 1750 \AA et 2050 \AA .

Une analyse de la répartition spectrale de l'épaisseur optique de l'atmosphère est ensuite effectuée à l'aide de ces nouvelles données tout en tenant compte de l'absorption par l'ozone. Elle est présentée au Chapitre 6 où le calcul détaillé de la profondeur de pénétration du rayonnement ultraviolet solaire et la détermination des coefficients de photodissociation de l'oxygène moléculaire et de la vapeur d'eau, en fonction de l'altitude, montrent qu'il n'est pas possible de fixer une série unique de sections efficaces d'absorption moyennes qui puisse être utilisée simultanément dans les calculs relatifs à l'absorption et à la photodissociation de l'oxygène moléculaire et à la photodissociation des constituants mineurs comme la vapeur d'eau.

En terminant, nous tenons à exprimer nos très sincères remerciements à Monsieur le Professeur M. Nicolet pour l'accueil qu'il nous a réservé dans son institution, pour le vif intérêt qu'il n'a cessé de témoigner à l'égard de ce travail et pour les précieux conseils qu'il nous a prodigués au cours de sa rédaction.

Toute notre gratitude s'adresse également au Docteur M. Ackerman sous l'impulsion et avec le soutien duquel ce travail a été réalisé. Nous le remercions tout particulièrement pour l'aide précieuse qu'il nous a apportée en nous faisant profiter de sa grande expérience dans ce domaine de recherches.

Nous remercions vivement aussi le Docteur G. Kockarts pour les fructueuses discussions que nous avons eues ensemble et nous lui adressons toute notre reconnaissance pour la réalisation des programmes de calculs effectués sur ordinateur.

Nous exprimons également toute notre gratitude envers le Professeur G. Herzberg pour l'intérêt particulier qu'il a manifesté à l'égard d'une importante partie de ce travail et pour les conseils judicieux qu'il nous a fournis. Que tout le personnel de la Division de Physique pure du Conseil

National de Recherches du Canada (Ottawa) trouve ici l'expression de toute notre reconnaissance pour l'accueil chaleureux qui nous fut réservé dans cette institution.

Les travaux effectués dans le cadre de l'Institut d'Aéronomie Spatiale de Belgique n'ont pu être réalisés sans la collaboration amicale de tous les membres du personnel scientifique et technique de l'institution ; nous leur en savons gré à tous.

Enfin, nos remerciements s'adressent encore aux membres du personnel administratif de l'Institut d'Aéronomie pour l'attention et le soin qu'ils ont apportés dans la dactylographie et l'impression de ce texte.

CHAPITRE 1.

ETUDES DE L'ABSORPTION DE L'OXYGENE MOLECULAIRE DANS LE SYSTEME DES

BANDES DE SCHUMANN-RUNGE

Les premières études de l'absorption de O_2 dans le domaine du continuum de Herzberg et des bandes de Schumann-Runge ont commencé il y a quelque 70 ans. Les premières recherches ayant permis de déduire des valeurs de la section efficace d'absorption dans ce domaine spectral, (Ackerman 1970) ont été effectuées en laboratoire ou à l'air libre. Elles sont dues à Kreusler (1901), Granath (1929) et Buisson, Jausseran et Rouard (1933). Leurs mesures d'absorption, analysées par densitométrie photographique d'un spectre d'arc ou d'étincelle, ont été entreprises alors que la structure des bandes n'était pas encore bien connue. D'ailleurs, leurs résultats sont restés sans possibilité d'interprétation valable à cause du manque d'informations précises concernant les longueurs d'onde des raies de référence utilisées pour les mesures.

Plus tard, la structure des bandes d'absorption fut étudiée par Curry et Herzberg (1934) et par Knauss et Ballard (1935) qui eurent recours à des instruments à haute dispersion et mirent en valeur l'emploi de sources lumineuses continues pour les observations spectroscopiques dans ce domaine de longueurs d'onde.

Ce moyen d'investigation fut d'ailleurs appliqué par Vassy (1941) qui, sans toutefois pouvoir étendre suffisamment loin ses recherches dans la région des bandes, reprit le travail de Buisson et al (1933) en utilisant la lampe à hydrogène pour la mesure de sections efficaces d'absorption dans le continuum de Herzberg.

En fait, dans la région des bandes, la première étude systématique de la variation de la section efficace d'absorption est due à Watanabe, Inn

et Zelikoff (1953) qui ont analysé le spectre d'absorption de O_2 entre 1050 \AA et 1900 \AA , en utilisant un monochromateur et un photomultiplicateur. Toutefois, le trop faible pouvoir résolvant ($1 \text{ à } 2 \text{ \AA}$) de l'instrumentation utilisée ne leur a pas permis d'analyser la structure fine de la section efficace d'absorption au sein même des bandes et leurs résultats, bien que confirmés par les travaux de Thompson, Harteck et Reeves (1963) et de Blacke, Carver et Haddad (1966), ne sont dès lors utilisables que pour des applications semi-quantitatives, comme le font d'ailleurs remarquer eux-mêmes Watanabe et al (1953). En réalité, l'intérêt primordial de leur travail réside dans la découverte des bandes 19-0 et 20-0 qui remet en question la valeur acceptée jusqu'alors pour la seconde limite de dissociation de la molécule d'oxygène dont la détermination spectroscopique précise fut obtenue un an plus tard par Brix et Herzberg (1954).

En utilisant une résolution spectrale sensiblement meilleure ($0,075 \text{ \AA}$) que celle de Watanabe et al (1953), Ditchburn et Heddle (1954) ont mesuré l'absorption des bandes de Schumann-Runge par densitométrie photographique et ont déterminé leur force d'oscillateur totale en admettant, pour les raies de rotation, une largeur équivalant à la largeur Doppler. Leurs résultats sont en désaccord avec ceux obtenus par Bethke (1959b) qui détermina les mêmes paramètres sans avoir à formuler d'hypothèse sur la largeur des raies. Il mesurait, en effet, les sections efficaces d'absorption intégrées des bandes de Schumann-Runge en rendant négligeable la largeur de la bande passante du monochromateur vis à vis de l'important élargissement des raies de rotation obtenu par processus de collisions en diluant de l'oxygène à basse pression dans de l'argon à très haute pression. Ces valeurs, dont Marr (1964) a montré qu'elles étaient les plus compatibles avec les mesures obtenues par Watanabe et al (1953) dans le continuum de Schumann, ont été récemment confirmées par Farmer, Fabian, Lewis, Lokan et Haddad (1968), par Hudson et Carter (1968b) et par Hasson, Hebert et Nicholls (1970). Ces derniers travaux analogues à celui de Ditchburn et Heddle (1954) indiquent une largeur de raie nettement supérieure à celle résultant d'un effet Doppler.

Cet élargissement des raies de rotation dans plusieurs bandes du système est dû à la prédissociation de l'état $B \ ^3\Sigma_u^-$ par l'état $\ ^3\Pi_u$ dont l'existence fut suggérée par Flory (1936). Il expliquait par ce phénomène, d'une part, l'absence en émission des bandes correspondant aux transitions issues des niveaux de vibration $v' > 2$ de l'état supérieur et d'autre part, les différents effets photochimiques observés par Smith et Kistiakowski (1935) et dus à l'irradiation de l'oxygène dans les domaines des bandes et du continuum de Schumann-Runge.

La vérification de l'hypothèse de Flory (1936) a par ailleurs été fournie par deux études expérimentales importantes. La première est due à Wilkinson et Mulliken (1957) qui, par l'observation d'un élargissement notable des raies de rotation dans la bande 12-0 et surtout par la mesure de sections efficaces d'absorption anormalement élevées dans les "fenêtres" de 1781 Å et 1796 Å, ont conclu à la présence d'un continuum d'absorption sous-jacent aux bandes de Schumann-Runge et qui trouverait son origine dans une transition entre l'état fondamental $X \ ^3\Sigma_g^-$ et l'état répulsif $\ ^3\Pi_u$ responsable de la prédissociation. La seconde étude est due à Carroll (1959) qui, observant un élargissement notable des raies de rotation dans plusieurs bandes, conclut à la prédissociation dans plusieurs niveaux de vibration avec un maximum pour le niveau $v' = 4$.

A la suite de ces travaux, Heddle (1960) parvint à la même conclusion et infirma l'hypothèse admise six ans plus tôt en évaluant la largeur des raies à partir de ses propres mesures (Ditchburn et Heddle, 1954) et de celles de Bethke (1959b).

Dès lors, il est évident que le présent travail, dont le but était de déterminer la structure fine de la section efficace d'absorption, devait tenir compte de la prédissociation qui affecte la largeur des raies et qui, comme l'ont montré récemment Murrell et Taylor (1969) et Riess et Ben Aryeh (1969), est très probablement due à l'effet de la seule courbe répulsive correspondant à l'état $\ ^3\Pi_u$.

Les différentes études dont il vient d'être question, et dont les principaux résultats sont représentés graphiquement à la figure 1.1, font apparaître le bon accord entre les valeurs expérimentales obtenues dans les deux domaines continus qui se situent de part et d'autre du système de bandes. En effet, dans le continuum de Herzberg ($2425 \text{ \AA} > \lambda > 2050 \text{ \AA}$), l'absorption semble suffisamment bien définie par les données de Buisson et al (1933) et de Vassy (1941) auxquelles s'ajoutent les mesures plus récentes de Ditchburn et Young (1962), de Shardanand (1969) et de Ogawa (1971) qui ont en plus déterminé l'influence de la pression sur la section efficace d'absorption dont ils attribuent l'accroissement au complexe moléculaire O_4 formé lors de l'introduction de l'oxygène dans la cellule de mesure. De même, dans le continuum de Schumann-Runge ($\lambda < 1750 \text{ \AA}$), le bon accord entre les données de Watanabe et al (1953) et de Hudson, Carter et Stein (1966) permet de déterminer correctement l'absorption de l'oxygène moléculaire dans cette autre région du spectre. Par contre, la dispersion importante des résultats expérimentaux obtenus dans le domaine couvert par les bandes ($2050 \text{ \AA} > \lambda > 1750 \text{ \AA}$), montre la nécessité d'une étude plus approfondie de la variation de la section efficace d'absorption.

Seules les données de Watanabe et al (1953), en bon accord avec les valeurs moyennes déduites des données de Bethke (1959b) fournissent l'allure générale de l'absorption dans le système de bandes, mais les résultats expérimentaux qu'ont obtenus ces auteurs ne peuvent représenter la structure fine de la section efficace d'absorption notamment si l'on considère les données de Ogawa (1971) dont les mesures à haute résolution ($0,075 \text{ \AA}$) ont été systématiquement effectuées dans les "fenêtres" situées entre les raies de rotation bien séparées des queues de bande.

Afin de mettre en évidence les multiples variations de la section efficace d'absorption de O_2 en fonction de la structure fine du spectre de bandes, nous avons entrepris des mesures à des longueurs d'onde parfaitement définies d'une source spectrale dont la finesse des raies correspond à une bande passante instrumentale de largeur pratiquement irréalisable même au moyen d'un monochromateur à très haut pouvoir résolvant.

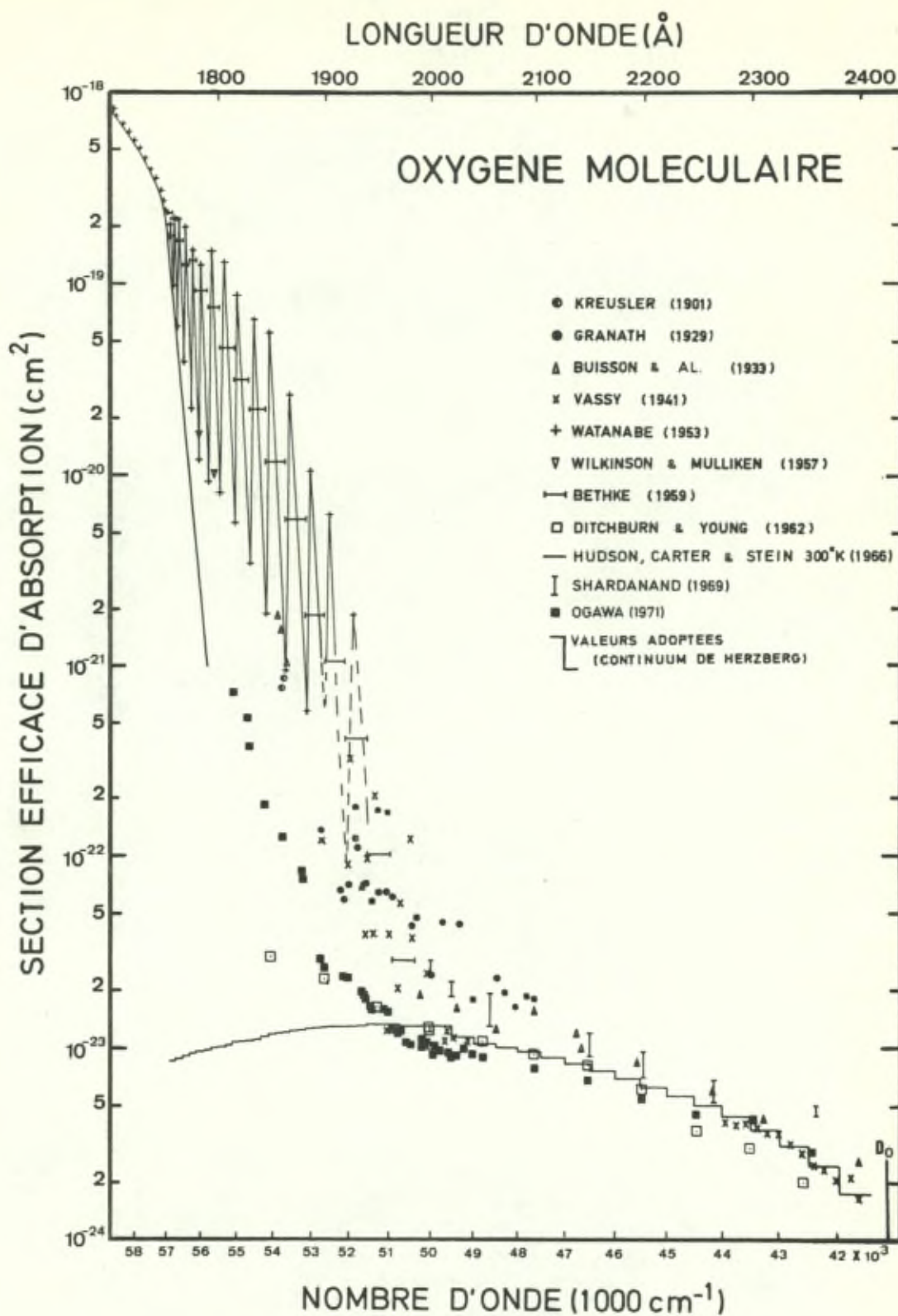


Fig. 1.1.- Section efficace d'absorption de l'oxygène dans les bandes de Schumann-Runge et dans le continuum de Herzberg en fonction de la longueur d'onde.

CHAPITRE 2.

INSTRUMENTATION

2.1. Introduction

Au premier Chapitre, nous avons fait essentiellement la synthèse de travaux antérieurs se rapportant à la mesure de l'absorption de l'oxygène moléculaire dans le système des bandes de Schumann-Runge. Il convient, dans ce chapitre consacré à l'instrumentation, de faire une brève description de l'instrumentation et des méthodes utilisées par les différents auteurs, avant de justifier la méthode que nous avons utilisée et de décrire l'appareil de mesure que nous avons construit au laboratoire.

Les mesures les plus anciennes, dues à Kreuzler (1901), Granath (1929) et Buisson et al (1933), ont été effectuées par procédé photographique à l'aide de sources lumineuses spectrales. Pour effectuer ces mesures, l'expérimentateur disposait sa cellule d'absorption entre la source et le spectrographe et déterminait les coefficients d'absorption aux longueurs d'onde des raies d'émission de la source, en mesurant, par densitométrie photographique, l'atténuation de leur intensité en fonction du nombre de particules absorbantes situées sur le trajet optique.

Ensuite, pour des mesures purement spectroscopiques, des expérimentateurs comme Curry et Herzberg (1934), Knauss et Ballard (1935) et, plus tard, Brix et Herzberg (1954) ont utilisé une source lumineuse continue (lampe à hydrogène ou tube à décharge de Lyman) pour étudier la structure fine des bandes d'absorption. Ils disposaient également leur cellule d'absorption entre la source lumineuse et le spectrographe avec lequel ils mesuraient les longueurs d'onde des raies de rotation.

Pour la détermination des coefficients d'absorption de l'oxygène, l'utilisation de la lampe à hydrogène dans le domaine de l'ultraviolet remonte au travail de Vassy (1941). Ses mesures, principalement effectuées dans le continuum de Herzberg, ont encore été faites en plaçant la cellule d'absorption entre la source lumineuse et le spectrographe et en mesurant l'absorption par densitométrie photographique.

Ces méthodes de mesure peuvent présenter deux inconvénients. D'une part, elles sont susceptibles de provoquer des réactions photochimiques au sein du gaz étudié, puisque toute l'énergie de la source lumineuse traverse la cellule d'absorption avant d'être analysée et, d'autre part, la mesure de l'absorption par densitométrie ne permet pas de déterminer les valeurs des sections efficaces avec très grande précision, car elle est toujours tributaire de l'étalonnage de plaques photographiques.

Le développement ultérieur des techniques photo-électriques et l'utilisation de monochromateurs appliqués à la mesure de spectres d'absorption ont permis d'éviter ces inconvénients. Watanabe et al (1953), Bethke (1959b), Blake et al (1966), Hudson et al (1966, 1968b) et Ogawa (1971) ont utilisé cette instrumentation leur permettant d'irradier le gaz étudié par un faisceau incident issu d'un monochromateur et d'en mesurer les coefficients d'absorption à l'aide d'un système de détection photo-électrique.

Cette méthode de mesure, quoique plus sensible que celles utilisées par les précédents auteurs, ne permet néanmoins pas d'obtenir un faisceau lumineux incident rigoureusement monochromatique. Ce dernier, dont la longueur d'onde ne peut être connue avec précision, a toujours une certaine largeur, liée à la résolution du monochromateur et les mesures elles-mêmes ne sont pas à l'abri d'erreurs dues à la lumière parasite dont l'importance est grande pour des instruments à haut pouvoir de résolution.

Dès lors, nous avons considéré d'associer aux techniques photo-électriques une source spectrale et un monochromateur, afin de bénéficier des

avantages que procure une telle association. Ainsi, les longueurs d'onde des raies d'émission de la source spectrale peuvent être connues avec grande précision et leur intensité lumineuse, concentrée dans un très étroit domaine de longueur d'onde, correspond ainsi à la plus haute résolution. Enfin, les mesures ne risquent pas d'être perturbées par la lumière parasite avec des raies utilisées n'émergeant pas d'un continuum intense.

2.2. Description de l'appareil

2.2.1. Schéma

L'appareil que nous avons construit au laboratoire pour la mesure de sections efficaces d'absorption est un spectrophotomètre ultraviolet à vide. Cet instrument dont le schéma est représenté à la figure 2.1. comporte quatre parties principales : une source lumineuse, un monochromateur, un tube d'absorption et un photomultiplicateur.

2.2.2. Source lumineuse

2.2.2.1. Remarques préliminaires

La mesure de sections efficaces d'absorption dans le système des bandes de Schumann-Runge requiert l'utilisation d'une source lumineuse intense dont le spectre comporte un grand nombre de raies fines dans ce domaine spectral. Pour sa richesse en raies dans la région de 1750 \AA à 2000 \AA , le spectre d'émission du silicium a retenu notre attention. Aussi, avant de l'utiliser pour la mesure de sections efficaces d'absorption, nous avons entrepris d'en faire une étude détaillée à l'aide d'une source lumineuse susceptible de nous fournir les raies les plus fines possibles.

Jusqu'en 1950, l'obtention de spectres d'émission destinés à l'étude de la structure électronique des atomes, se faisait généralement à l'aide d'arcs électriques pour les éléments de masse moyenne et les éléments lourds.

SCHEMA DE L'APPAREILLAGE DE MESURE

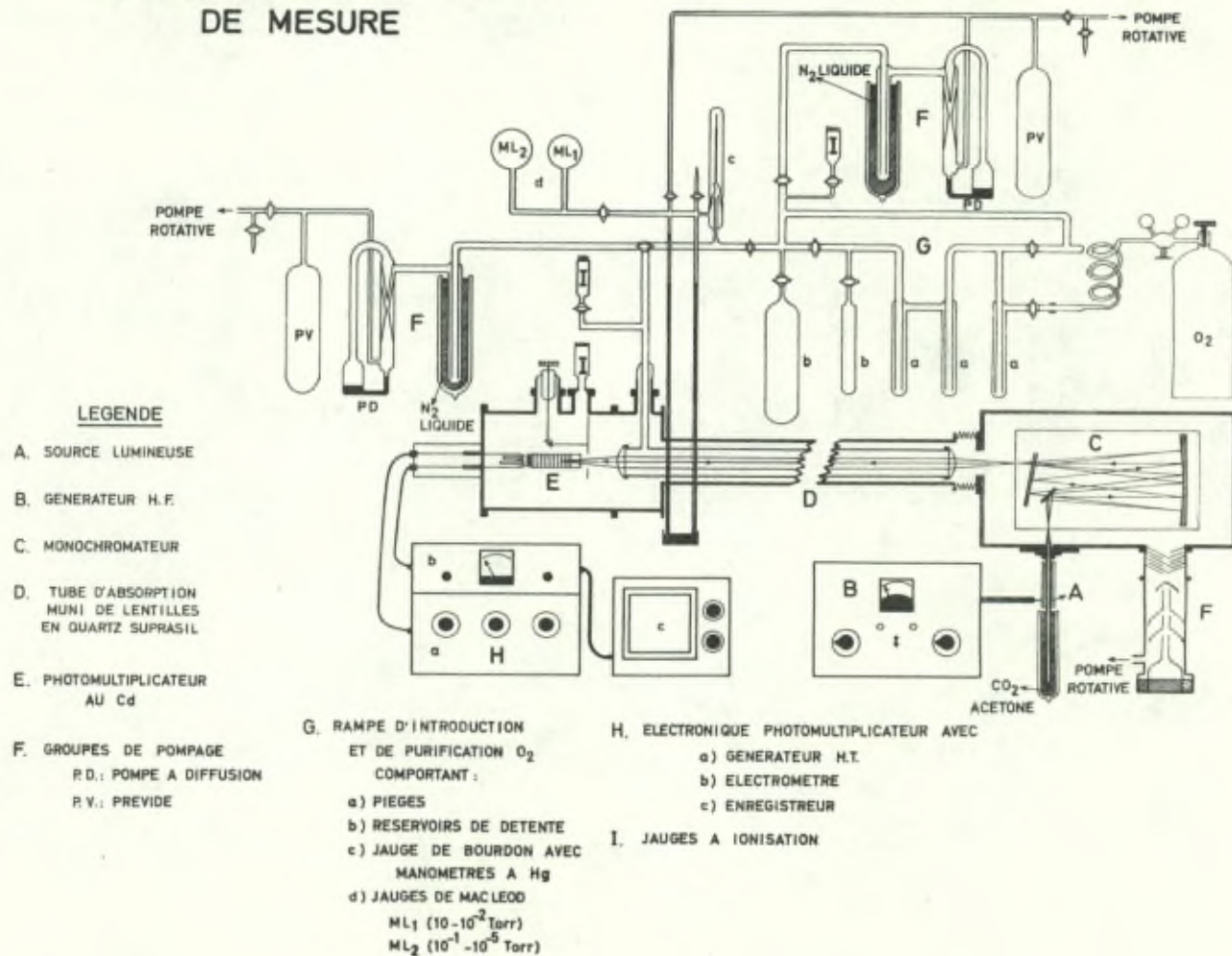


Fig. 2.1.- Schéma de l'appareillage de mesure.

Une telle méthode de travail présente deux inconvénients principaux : d'une part, elle nécessite l'utilisation de courants stables d'une grande intensité et, d'autre part, à cause des températures élevées auxquelles l'arc est produit, les spectres obtenus se composent souvent de raies très larges dont la longueur d'onde est par conséquent difficile à déterminer avec précision.

Dans le but d'éviter ces inconvénients, auxquels s'ajoute une détérioration des électrodes par oxydation, lorsque l'arc est produit dans une atmosphère non exempte d'oxygène, plusieurs auteurs ont élaboré différents moyens d'investigation leur permettant d'obtenir des raies fines. C'est ainsi que pour l'étude du spectre du silicium, Sawyer et al (1923), Fowler et al (1929) et Kiess (1938) ont utilisé l'étincelle à basse pression, l'arc électrique sous atmosphère d'azote ou l'arc sous azote à des pressions variant de 25 à 350 Torr.

Ces méthodes n'ont guère apporté d'amélioration dans la finesse des raies et, de plus, les spectres obtenus présentaient souvent de nombreuses raies étrangères appartenant aux substances constituant les supports des électrodes.

Dans le but d'étudier le spectre du mercure 198, Meggers et Westfall (1950) ont mis au point une source lumineuse d'un type nouveau : le tube à décharge sans électrode. Dans un tel tube, l'excitation de la vapeur de mercure à très basse pression est produite au moyen d'un générateur de micro-ondes. Les raies du spectre obtenu sont alors très fines et la détermination précise de leur longueur d'onde en est rendue beaucoup plus aisée. La présence de raies étrangères dans le spectre est fortement réduite, pour autant que l'élément introduit dans le tube soit chimiquement pur.

Quoique déjà bien connu par les divers auteurs que nous avons cités, le spectre de émission du silicium n'avait pas encore fait l'objet d'une étude au moyen d'un tube à décharge sans électrode, par suite de la trop faible tension de vapeur de cet élément aux températures accessibles dans de tels

tubes. Cependant, plusieurs auteurs tels Corliss et al (1953), Tomkins et al (1957) et Worden et al (1963) préconisaient dans ce cas l'utilisation d'halogénures volatils introduits dans la lampe avec un gaz rare comme gaz porteur de la décharge.

Nous avons alors recherché, parmi les halogénures du silicium, quel serait celui qui conviendrait le mieux pour la réalisation de telles sources. Notre choix s'est porté sur le tétrachlorure de silicium (SiCl_4) dont la tension de vapeur à -80°C (température d'un mélange réfrigérant acétone-neige carbonique) est de l'ordre de 0,1 Torr.

Au même moment, Radziemski et Andrew (1965) publiaient un premier article dans lequel ils mentionnent l'utilisation du même halogénure pour la réalisation de sources du même type. Ils donnent également une liste complète des raies du spectre obtenu et mentionnent les valeurs de 0,023 à $0,026 \pm 0,006 \text{ \AA}$ pour la largeur de six raies intenses situées entre 1976 \AA et 1988 \AA . Depuis, les mêmes auteurs, en collaboration avec Kaufman (1966), ont publié un second article dans lequel ils renseignent à nouveau l'utilisation du même type de source pour l'obtention des spectres du silicium et du germanium. Les longueurs d'onde de ce dernier, connues comme standards Ritz par le travail de Kaufman et Andrew (1962) ont d'ailleurs servi de référence aux auteurs précités pour déterminer avec précision les longueurs d'onde du silicium et pour les proposer à leur tour comme standards de Ritz dans le domaine de l'ultraviolet à vide (Radziemski, Andrew, Kaufman et Litzén, 1967).

2.2.2.2. Description

La lampe à décharge sans électrode que nous avons construite au laboratoire est représentée à la figure 2.2. Elle est constituée d'un cylindre en quartz de dimensions : 200 mm x 11 mm de diamètre intérieur. Une extrémité de ce tube est scellée par une fenêtre plane en "suprasil" de 1 mm d'épaisseur et dont la transmission est de 20 % à 1600 \AA . Son autre extrémité est raccordée, par l'intermédiaire d'un passage quartz pyrex, à un

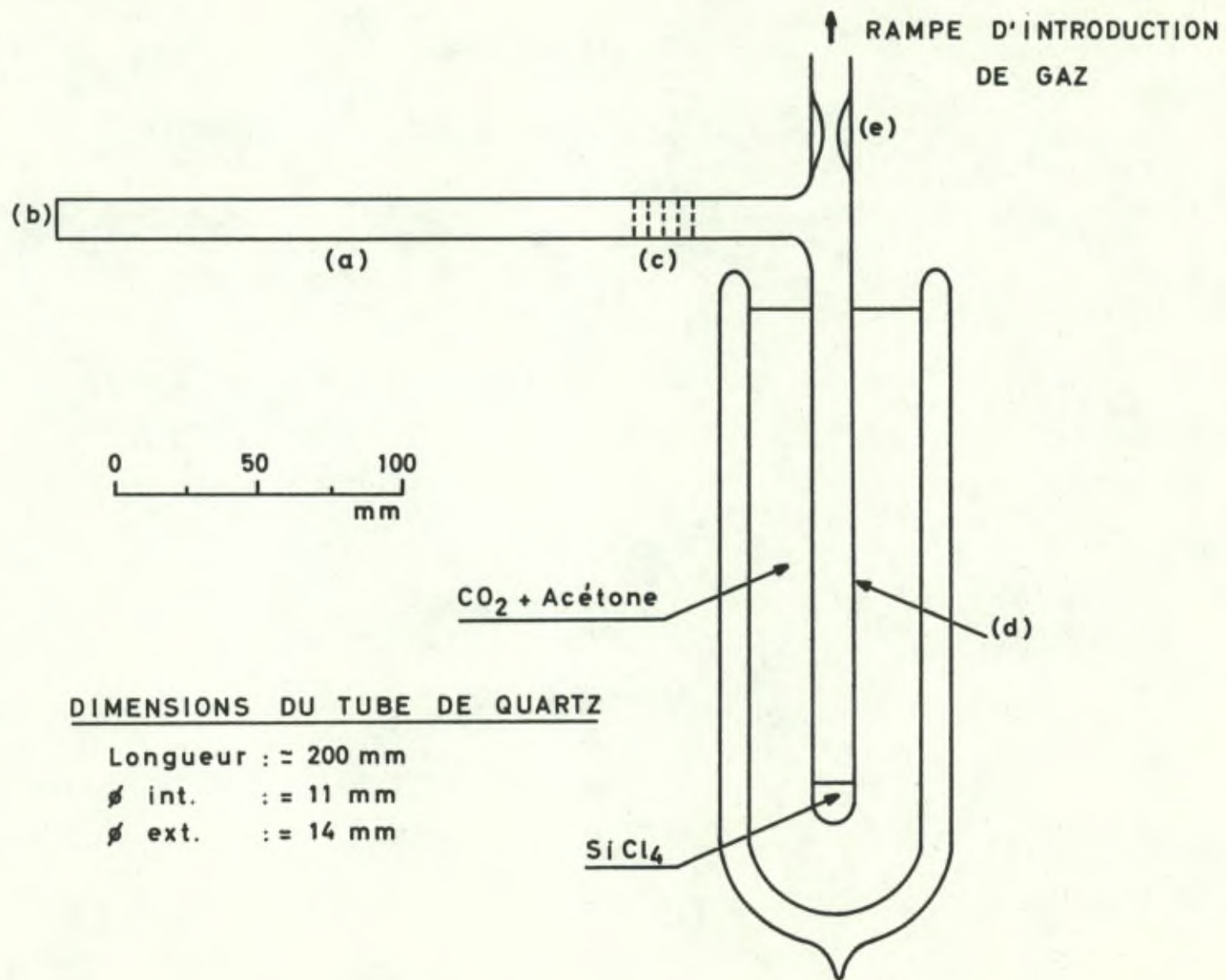


Fig. 2.2.- Tube à décharge sans électrode.
 (a) Tube de quartz, (b) Fenêtre en "Suprasil", (c) Passage quartz-pyrex
 (d) Diverticule de condensation, (e) Réduction de scellement.

diverticule de condensation destiné à recevoir la substance dont on veut produire le spectre d'émission. L'ensemble est soudé à une rampe d'évacuation et d'introduction de gaz, et une réduction permet de sceller la lampe sous vide.

La rampe d'évacuation et d'introduction de gaz est représentée à la figure 2.3., elle est construite en verre pyrex. Elle comporte plusieurs réserves de gaz rares, deux pièges destinés aux distillations sous vide, une réserve contenant SiCl_4 et trois jauges de pression. Une jauge de Penning est destinée à la mesure du vide poussé (10^{-3} à 10^{-6} Torr), une jauge de Pirani et une jauge de McLeod servent à mesurer des pressions dans la gamme de 10 à 10^{-3} Torr, lors de l'introduction des gaz dans le tube à décharge. Enfin, la rampe peut être évacuée jusqu'à 10^{-6} Torr au moyen d'un groupe de pompage comprenant une pompe rotative et une trompe à vapeur de mercure, raccordée à un piège refroidi à l'azote liquide.

2.2.2.3. Préparation

La lampe est préalablement dégazée avec soin, premièrement, par chauffage au chalumeau et ensuite, par décharge au sein d'un gaz noble (hélium la plupart du temps) que l'on introduit dans la lampe à une pression de 2 à 3 Torr. Ce processus de dégazage, suivi d'une évacuation de la lampe, est ainsi recommencé plusieurs fois, jusqu'à ce que plus aucune modification dans le spectre émis par le gaz ne soit observée au moyen d'un spectrographe à vision directe.

Une petite quantité de tétrachlorure de silicium pur à 99,9 % est alors distillée plusieurs fois dans les pièges que comporte la rampe d'introduction de gaz. Ces distillations successives sont effectuées sous vide poussé en utilisant l'azote liquide comme réfrigérant. Elles servent à éliminer de l'halogénure liquide, les gaz non condensables y existant à l'état dissous. Une dernière distillation sous vide est effectuée en remplaçant l'azote liquide par un mélange acétone-neige carbonique afin d'éliminer

SCHEMA DE LA RAMPE D'INTRODUCTION D'HALOGENURE
ET DE GAZ RARES DANS LE TUBE A DECHARGE

LEGENDE :

A. SOURCE LUMINEUSE: tube à décharge sans électrode à sceller sous vide

B. RAMPE D'INTRODUCTION comprenant :

1. réserves de gaz rares
2. réserve d'halogénure
3. pièges de distillation sous vide
4. robinets à vide
5. vanne à membrane en viton
6. jauge de MacLeod 10^{-2} mmHg
7. jauge de Pirani
8. jauge de Penning

C. GROUPE DE POMPAGE

- PD pompe à diffusion
PV prévide

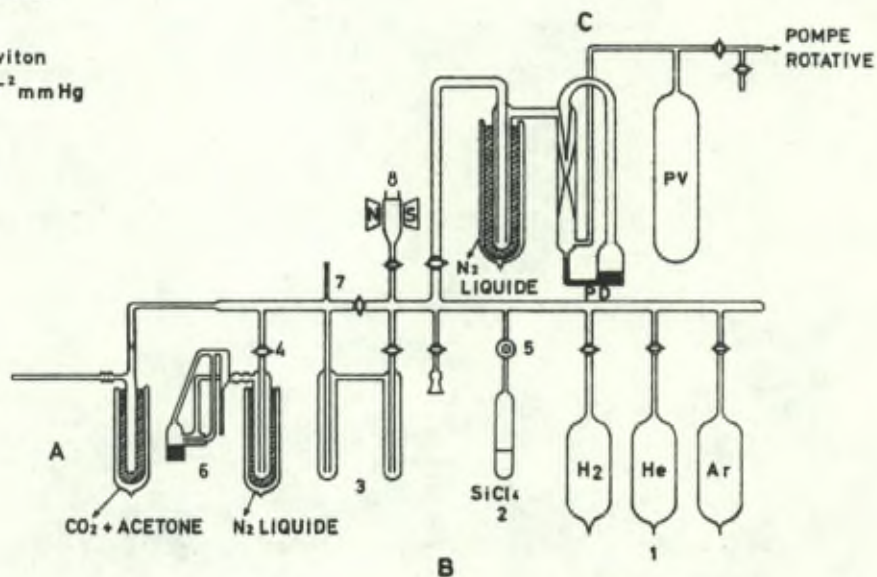


Fig. 2.3.- Rampe d'introduction de gaz dans le tube à décharge.

par pompage les traces d'acide chlorhydrique éventuellement présentes dans le tétrachlorure.

La quantité d'halogénure de silicium ainsi purifié est alors introduite par sublimation dans l'appendice de condensation de la lampe maintenu à la température de l'azote liquide dans un vase de Dewar. L'opération se termine par l'introduction du gaz porteur de la décharge (hélium) à une pression de 0,5 Torr mesurée à la jauge de Pirani et contrôlée au moyen de la jauge de MacLeod. La lampe alors prête à l'usage est scellée sous vide et installée devant la fente d'entrée du monochromateur qui servira à l'étude du spectre. Lors de l'utilisation, l'azote liquide, contenu dans le vase de Dewar dans lequel plonge l'appendice de condensation, est remplacé par un mélange acétone-neige carbonique à -80°C . La tension de vapeur de SiCl_4 de 0,1 Torr, à cette température, est parfaitement adéquate pour un bon fonctionnement de la source lumineuse.

2.2.2.4. Cavité résonnante

Les gaz contenus dans la lampe sont excités au moyen d'une cavité résonnante alimentée à 2450 Mc/sec par un générateur d'hyperfréquence "Raytheon Microtherm" d'une puissance maximum de 125 watts. La cavité résonnante du type décrit par Zelikoff et al (1952) et Peyron (1962) est représentée schématiquement à la figure 2.4. Ses principales caractéristiques sont les suivantes. Elle est conçue de manière à pouvoir être traversée par le tube qui constitue la lampe à décharge. Elle a la forme générale d'un câble coaxial dont le conducteur intérieur creux permet le passage du tube de quartz. Le rapport des rayons des deux tubes métalliques constituant la cavité est choisi de manière à conserver la même impédance que le câble coaxial qui la relie au générateur. Ces deux tubes doivent être rigoureusement centrés. La cavité résonnante est alimentée par un tube coaxial latéral de même impédance caractéristique. Ce tube est muni d'un adaptateur pour le câble coaxial et d'une tubulure pour la circulation d'air de refroidissement. Pour un rendement maximum, la cavité doit avoir une longueur λ

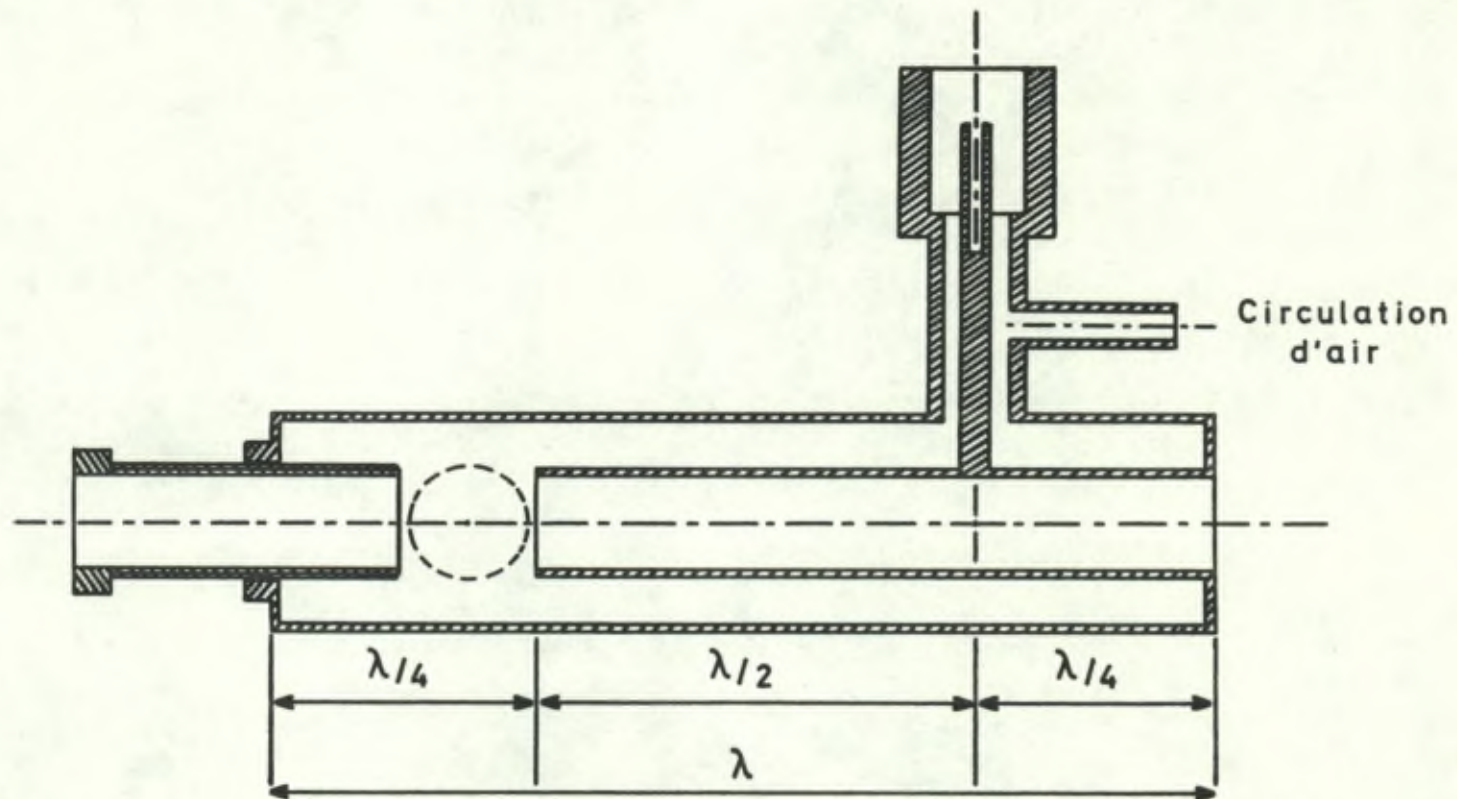


Fig. 2.4.- Coupe de la cavité résonante utilisée.

correspondant à la longueur d'onde rayonnée par le générateur (2450 Mc/sec soit $\lambda = 12,25$ cm), le tube intérieur doit être coupé à une distance $\lambda/4$ de l'une des extrémités de la cavité. Cette dernière est munie d'un prolongement vissé sur la flasque formant le fond du tube de manière à permettre son accord. Enfin, le tube coaxial latéral permettant l'entrée des hyperfréquences doit être relié à la cavité à une distance $\lambda/4$ du fond auquel est soudé le tube intérieur. L'ensemble est construit en laiton rigide de 1 mm d'épaisseur dont la surface a été dorée de manière à en augmenter la conductivité superficielle.

2.2.2.5. Observation des spectres

Le premier instrument utilisé pour l'analyse du spectre émis par la source est le spectrophotomètre que nous avons construit pour mesurer les sections efficaces d'absorption de l'oxygène.

Il s'agit d'un monochromateur Ebert (Bausch et Lomb) de 500 mm de distance focale initialement prévu pour l'étude du visible et du proche ultraviolet. Dans le but d'effectuer des mesures à des longueurs d'onde inférieures à 2000 Å, l'optique de cet instrument a été adaptée pour opérer dans ce domaine spectral et l'appareil lui-même a été monté dans une enceinte permettant de le manipuler sous vide.

Le récepteur utilisé pour l'observation du spectre est le photomultiplicateur E.M.I. 6255 Cd qui équipe le spectrophotomètre. Il est alimenté à - 2500 V par un générateur de haute tension et son courant de sortie est mesuré par un électromètre à lame vibrante. L'enregistrement des spectres est effectué sur enregistreur potentiométrique.

L'aspect du spectre du silicium observé à l'aide de cet appareillage est présenté à la figure 2.5. pour le domaine spectral de 1750 Å à 1950 Å.

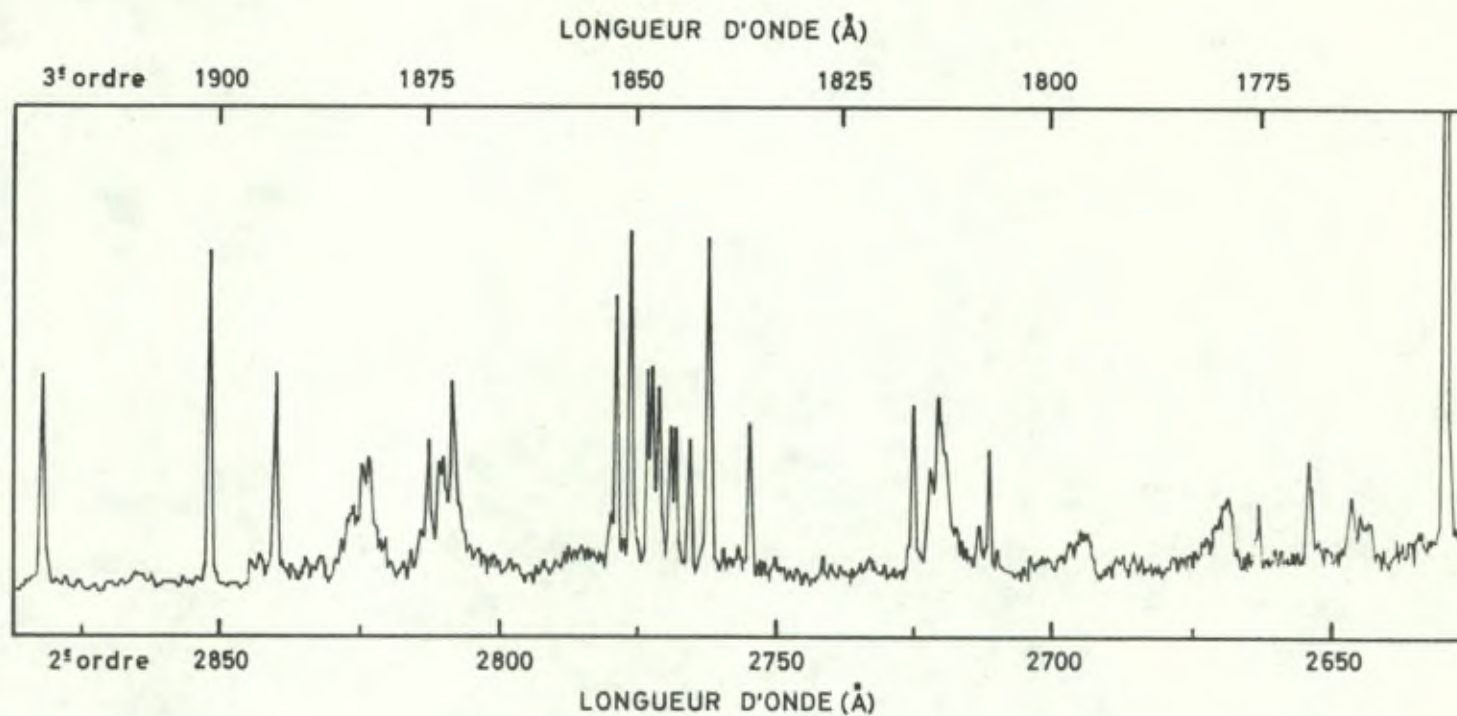


Fig. 2.5.- Aspect du spectre du silicium obtenu au moyen du monochromateur Bausch et Lomb entre 1750 Å et 1925 Å. Ce spectre a été observé dans le 3e ordre. Les premier et dernier pics à 2631,2819 Å et 2881,5792 Å appartiennent au 2e ordre.

Afin de fournir des valeurs précises de l'intensité relative des différentes raies constituant le spectre et de les comparer à celles de Kaufman et al (1966), un autre monochromateur de transmission connue en valeur relative et muni d'un détecteur de rendement quantique constant en fonction de la longueur d'onde a été utilisé pour analyser le spectre. Il s'agit d'un monochromateur à vide "Mac Pherson" Mod. 218, de 300 mm de distance focale dont la représentation schématique est donnée à la figure 2.6. Il est équipé d'un réseau plan de dimensions 50 mm x 50 mm dont la surface est gravée de 1200 traits par mm ; il permet de résoudre en lumière continue 0,6 Å à 2000 Å, dans le premier ordre, en utilisant des fentes de 10 µm x 4 mm. Toute l'optique de cet instrument, recouverte de Al + MgF₂, est prévue pour l'étude de l'ultraviolet lointain. Avec ce monochromateur, le récepteur qui a été utilisé est un photomultiplicateur à cathode au SbCs, E.M.I. type 6255 S, sensible au bleu, dont la fenêtre en quartz est placée derrière une lame de verre recouverte d'une couche de salicylate de sodium, préparée selon la méthode décrite par Allison et al (1964). Un tel récepteur a un rendement quantique unitaire dans le domaine de 900 Å à 3000 Å. Dès lors, la transmission en valeur relative du monochromateur "Mac Pherson" a pu être déterminée expérimentalement en comparant les intensités lumineuses mesurées au moyen de cette instrumentation avec celles obtenues, pour la même source, au moyen d'un monochromateur "Hilger" étalonné en valeur absolue et destiné à la mesure du rayonnement ultraviolet solaire à 40 km d'altitude (Frimout 1970). Les données expérimentales se rapportant à cet étalonnage sont fournies au Tableau 2.1. et les courbes de transmission des deux monochromateurs, représentées à la figure 2.7.

Le générateur de haute tension utilisé pour alimenter le photomultiplicateur E.M.I. 6255 S, était dans ce cas le "High Voltage Power Supply, Interstate, Mod 304" (Electronics Corporation Anaheim California) stable à 0,01 % jusque 2500 V. Le courant de sortie du photomultiplicateur a été mesuré à l'aide de l'électromètre à lame vibrante "Cary 31" auquel était raccordé un enregistreur potentiométrique "Goerz Servogor type RE 511".

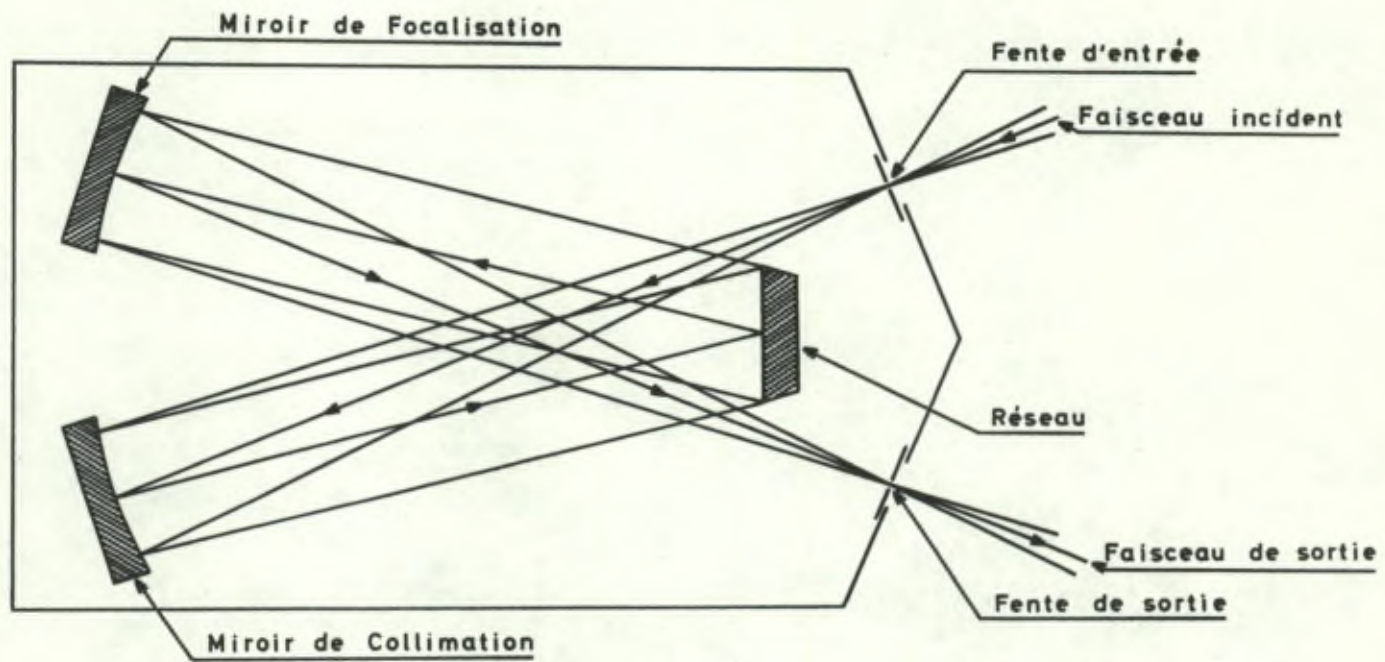


Fig. 2.6.- Schéma du monochromateur MacPherson.

TABLEAU 2.1. : Etalonnage du Monochromateur McPherson entre 2900 Å et 1750 Å

Longueur d'onde (Å)	a) Intensité mesurée Monochr. Hilger	b) Transmission normalisée à 2537 Å Monochr. Hilger	c) Intensité réelle $\times 10^{-1}$ $c = a/b$	d) Intensité mesurée Monochr. McPherson	e) Transmission en valeur relative Monochr. McPherson $e = d/c$
2900					
2850	5.400	0,180	3.000	6.345	2,12
2800	10.800	0,240	4.500	9.690	2,15
2750	1.700	0,330	515	1.430	2,78
2700	1.000	0,440	225	450	2,00
2650	1.400	0,565	240	665	2,77
2600	3.200	0,715	450	1.205	2,68
2550	5.800	0,880	660	1.935	2,93
2500	32.500	1,040	3.125	8.055	2,58
2450	8.600	1,205	715	2.325	3,25
2400	25.400	1,350	1.880	5.490	2,92
2350	8.500	1,495	570	1.880	3,30
2300	10.000	1,625	615	1.880	3,06
2250	12.700	1,745	730	2.180	2,99
2200	59.400	1,865	3.185	7.530	2,36
2150	7.400	1,980	375	1.200	3,20
2100	8.500	2,055	415	1.090	2,62
2050	5.800	2,095	275	795	2,89
2000	2.300	2,095	110	390	3,55
1950	12.900	2,040	630	1.445	2,29
1900	2.160	1,865	115	356	3,10
1850	5.130	1,595	320	809	2,53
1800	8.850	1,235	715	2.140	2,99
1750	1.140	0,880	130	814	6,26

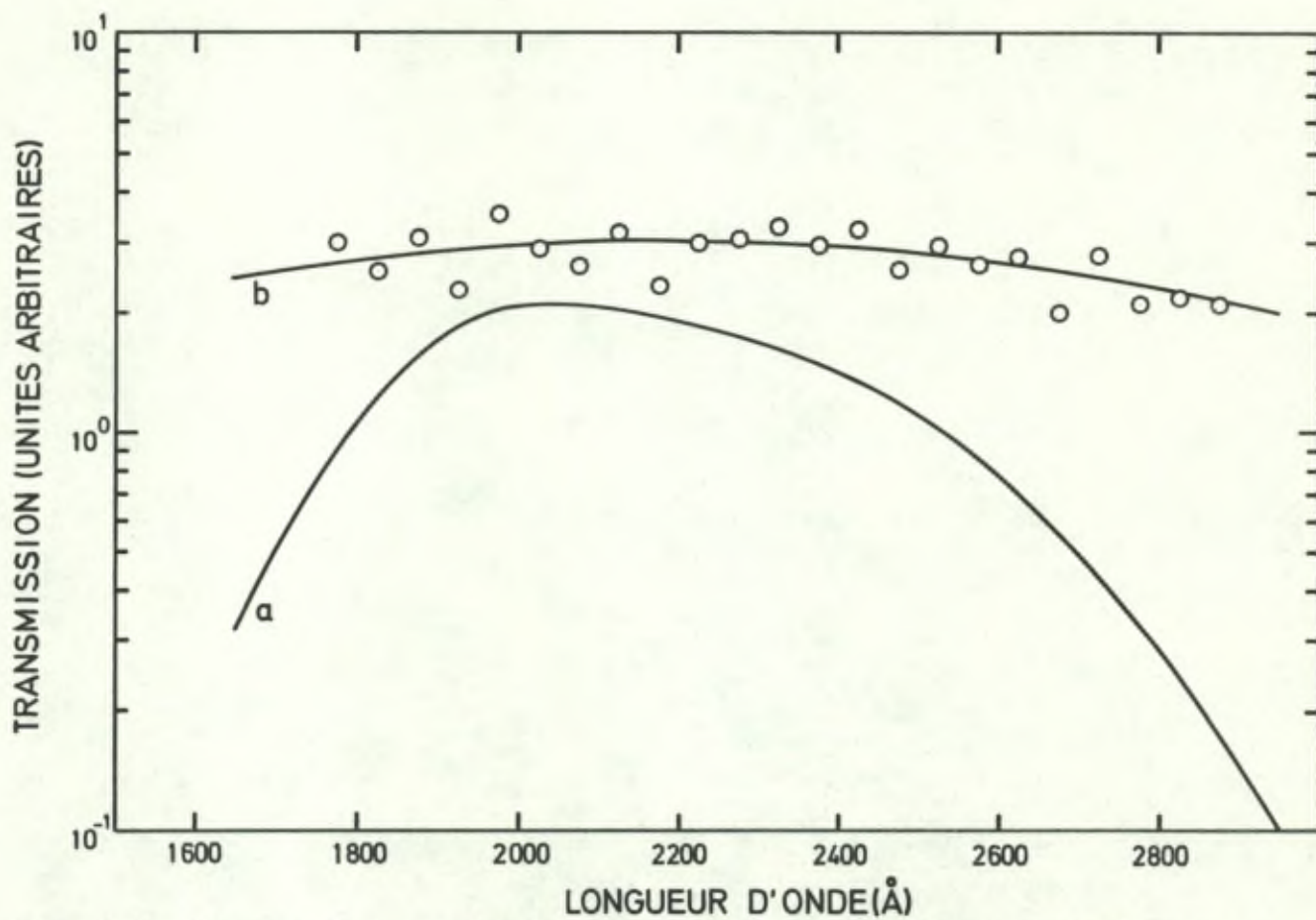


Fig. 2.7.- Courbes de transmission des monochromateurs Hilger et MacPherson en fonction de la longueur d'onde.

a : Monochromateur Hilger (Frimout, 1970), b : Monochromateur MacPherson.

Deux portions du spectre enregistré, dans le premier ordre du réseau, au moyen de cet appareillage sont présentées aux figures 2.8 et 2.9 pour les domaines spectraux de 1975 Å à 2125 Å et 1650 Å à 1800 Å.

2.2.2.6. Résultats expérimentaux concernant le spectre du silicium

La plupart des raies que nous avons observées sont les plus intenses parmi celles que renseignent Radziemski et al (1965-1967) et Kaufman et al (1966). Certaines d'entre elles n'ont pu être observées étant donné que l'analyse d'un spectre au moyen d'un monochromateur ne permet pas l'utilisation d'un temps d'exposition comparable à celui qu'offre l'emploi d'un spectrographe avec une plaque photographique comme récepteur. Néanmoins, l'enregistrement photo-électrique d'un spectre permet de fournir plus de précision en intensité ; c'est ce qui a été réalisé dans ce travail. Une liste complète des longueurs d'onde et des intensités correspondant aux raies observées est donnée au Tableau 2.2. où figurent également les intensités lumineuses fournies par les autres auteurs afin de permettre d'effectuer des comparaisons. Les longueurs d'onde des raies du silicium, utilisées pour la mesure de sections efficaces d'absorption, sont issues du travail de Radziemski et al (1967) et sont considérées aujourd'hui comme standards de Ritz dans le domaine de l'ultraviolet à vide. Leurs valeurs précises permettent donc de connaître exactement leur position relative par rapport aux raies de rotation de l'oxygène dans le système des bandes de Schumann-Runge, pour autant que les longueurs d'onde de ces dernières soient connues avec une précision suffisante. Ce point important sera étudié et commenté dans la suite du présent travail.

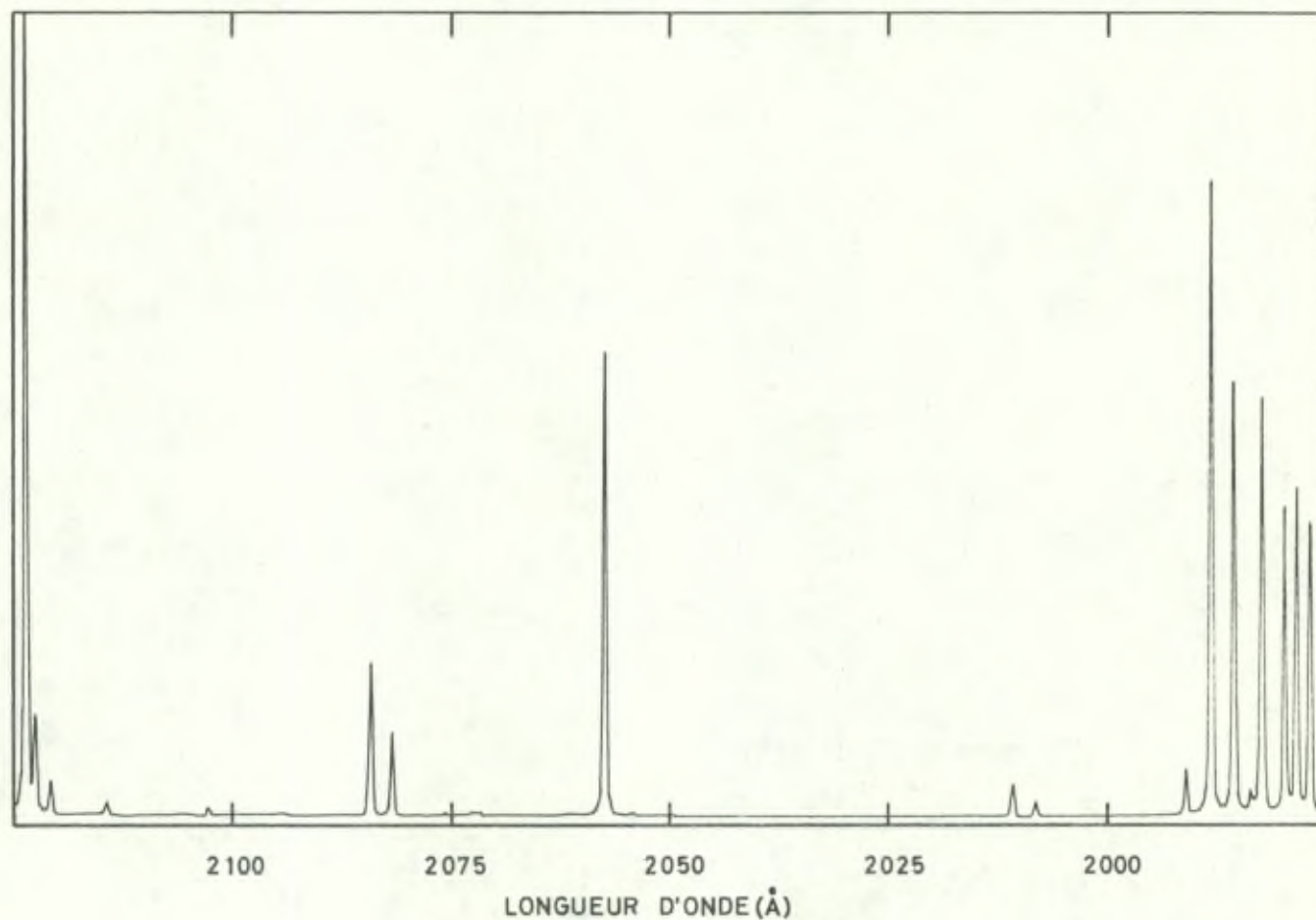


Fig. 2.8.- Aspect du spectre du silicium obtenu au moyen du monochromateur MacPherson entre 1975 Å et 2125 Å. Ce spectre a été observé dans le 1er ordre.

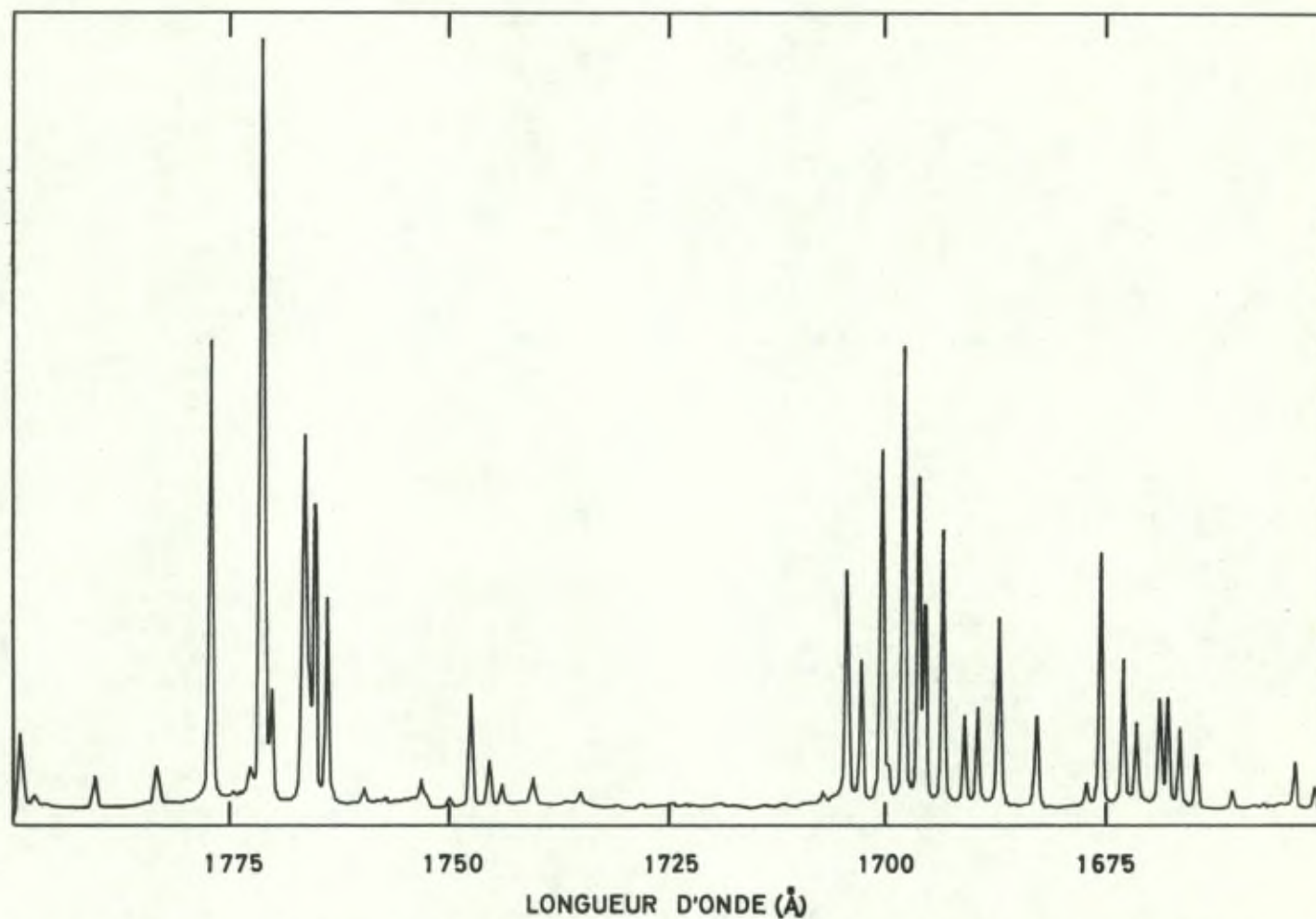


Fig. 2.9.- Aspect du spectre du silicium obtenu au moyen du monochromateur MacPerson
entre 1650 Å et 1800 Å. Ce spectre a été observé dans le 1er ordre.

TABLEAU 2.2. : Longueurs d'onde des raies du silicium observées au moyen du monochromateur MacPherson entre 1650 Å et 2900 Å.

(1)	(2)	$\lambda_{\text{vide}}^{\circ}$ (Å)	ν (cm ⁻¹)	Intensités relatives				
				(3) Radziemski <u>et al</u>	a.	b.	c.	d.
		1651,0279	60.568,33	25	3	4		
		1653,3760	60.482,31	40	7	8		
		1660,4748	60.223,74	15	4	5		
		1664,5111	60.077,70	35	10	12		
		1666,3762	60.010,46	60	20	25		
		1667,6288	59.965,38	70	30	35		
		1668,5204	59.933,34	70	30	35		
		1671,1169	59.840,22	40	20	25		
		1672,5960	59.787,30	80	45	50		
		1675,2052	59.694,18	200	80	95		
		1676,8207	59.636,67	15	8	9		
		1682,6734	59.429,24	70	30	35		
		1686,8185	59.283,20	100				
					70	80		
		1687,0923	59.273,58	20				
		1689,2902	59.196,46	60	35	40		
		1690,7889	59.143,99	60	35	40		
		1693,2934	59.056,51	125				
					100	115		
		1693,4681	59.050,42	60				
		1695,5075	58.979,39	90	85	95		
(M)		1696,2065	58.955,09	200	135	150		
(M)		1697,9409	58.894,86	250	190	215		
(M)		1700,4194	58.809,02	90				
					175	200		
		1700,6360	58.801,53	80				
		1702,8694	58.724,41	70	65	75		
		1704,4416	58.670,24	100	120	135		
		1707,1148	58.578,37	8	7	8		
(M)		1722,562	58.053,06	4	3	3		
(M)		1724,242	57.996,50	6	3	3		
(M)		1727,444	57.889,00	2	2	2		
(M)		1734,718	57.646,26	8	6	7		
(M)		1740,2988	57.461,40	20	15	17		
		1743,8941	57.342,93	20	10	11		
		1745,3475	57.295,18	25	20	22		

TABLEAU 2.2 : Longueurs d'onde des raies du silicium observées au moyen du monochromateur MacPherson entre 1650 Å et 2900 Å. (suite 1)

(1)	(2)	$\lambda_{\text{vide}}^{\circ}$ (Å)	ν (cm ⁻¹)	Intensités relatives			
				(3) Radziemski et al	a.	b.	c.
		1747,4141	57.227,42	40	50	55	
		1749,8076	57.149,14	3	6	7	
(M)		1752,634	57.056,98	3			
					10	11	
(M)		1753,101	57.041,78	15			
		1757,2827	56.906,04	3	4	4	
		1759,5832	58.831,64	10	8	9	
	*	1763,6607	56.700,25	80	100	110	
	*	1765,0296	56.656,27	90			
					150	165	
	*	1765,6215	56.637,28	50			
	*	1766,0627	56.623,13	100			
					200	220	
	*	1766,3541	56.613,79	50			
		1769,7859	56.504,01	70	50	55	
	*	1770,6295	56.477,09	125			
					425	465	
	*	1770,9223	56.467,75	300			
		1772,2254	56.426,23	12	20	22	
	*	1776,8241	56.280,19	150	250	275	
		1783,2315	56.077,97	25	20	22	
(M)		1784,0884	56.051,03	8	5	6	
		1790,2548	55.857,97	25	15	16	
		1797,3560	55.637,28	6	8	9	
		1799,1193	55.582,75	30	30	32	
(M)	*	1808,0117 Sill	55.309,38	-	1000	1070	
	*	1809,1047	55.275,96	100	125	135	
	*	1814,0794	55.124,38	250	175	195	
(M)	*	1816,9278 Sill	55.037,96	-	1500	1600	
		1822,4553	54.871,03	30	40	43	
		1829,8975	54.647,87	10	125	135	
	*	1836,5102	54.451,10	200	250	265	
		1838,0120	54.406,61	40	35	37	
	*	1841,1520	54.313,82	125			
					475	500	
	*	1841,4490	54.305,06	400			

TABLEAU 2.2. : Longueurs d'onde des raies du silicium observées au moyen du monochromateur MacPherson entre 1650 Å et 2900 Å. (suite 2)

(1)	(2)	$\lambda_{\text{vide}}^{\circ}(\text{Å})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	Intensités relatives				
				(3) Radziemski <u>et al.</u>	a.	b.	c.	d.
	*	1843,7700	54.236,70	200	250	265		
	*	1845,5203	54.185,26	200	200	210		
	*	1846,1118	54.167,90	200	250	265		
	*	1847,4737	54.127,97	300	275	290		
	*	1848,1504	54.108,15	200	225	235		
	*	1848,7480	54.090,66	250	325	245		
	*	1850,6719	54.034,43	400	425	445		
		1851,7829	54.002,01	70	75	80		
	*	1852,4717	53.981,93	250	300	315		
		1853,1521	53.962,11	35	100	105		
(M)		1861,7949	53.711,61	2	3	3		
		1865,0278	53.618,50	2	3	3		
	*	1873,1036	53.387,33	25	30	31		
	*	1874,8423	53.337,82	175	150	155		
	*	1875,8129	53.310,22	30	35	36		
	*	1881,8538	53.139,09	30	80	85		
	*	1887,6928	52.974,72	45	45	47		
(M)	*	1893,252	52.819,17	175	225	250		
	*	1901,3377	52.594,55	400	475	490		
	*	1904,6647	52.502,68	40	45	45		
	*	1954,9681	51.151,73	50	65	65		
	*	1977,5978	50.566,40	400	475	475		
(M)	*	1979,2056	50.525,32	400	525	525		
	*	1980,6185	50.489,28	300	500	500		
	*	1983,2330	50.422,72	300	650	650		
		1984,4400	50.392,05	20	40	40		
	*	1986,3640	50.343,24	500	725	725		
	*	1988,9937	50.276,68	1000	1000	1000		
	*	1991,8537	50.204,49	50	70	70		
		$\lambda_{\text{air}}^{\circ}(\text{Å})$ mesurées	$\nu(\text{cm}^{-1})$					
	*	2008,4432	49.773,71	45	25	25	4	3
	*	2010,9930	49.710,61	45	50	50	8	7
		2014,3560	49.627,63	3	3	3	1	1
		2054,8359	48.650,11	4	8	8	1	1
		2058,1323	48.572,20	600	700	685	120	92

TABLEAU 2.2. : Longueurs d'onde des raies du silicium observées au moyen du monochromateur MacPherson entre 1650 Å et 2900 Å. (suite 3)

(1)	(2)	$\lambda_{\text{Vide}} (\text{Å})$	$\nu (\text{cm}^{-1})$	Intensités relatives				
				(3) Radziemski et al.	a.	b.	c.	d.
		2067,386	48.354,82	S 3	4	4	1	1
		2082,0206	48.014,97	60	150	145	25	20
		2084,4628	47.958,73	50	200	195	35	25
		2087,612	47.886,39	1	3	3	1	1
		2094,211	47.735,52	S 10	5	5	1	1
		2103,205	47.531,40	1	15	14	2	2
		2114,631	47.274,62	S 30	20	19	3	3
		2121,1945	47.128,35	10	60	58	10	8
		2122,994	47.088,40	15	175	170	30	23
		2124,1225	47.063,39	100	1175	1135	200	150
		2150,46	46.487,05	2	11	11	2	1
		2163,773	46.201,06	7	30	29	5	4
		2167,6996	46.117,38	5	15	14	3	2
		2177,432	45.911,29	10	70	65	12	9
		2207,9783	45.276,18	110	2600	2480	450	330
		2210,8940	45.216,48	115	3725	3550	625	475
		2211,7441	45.199,10	110	3100	2960	525	395
		2216,6688	45.098,69	120	5500	5230	950	700
		2218,0569	45.070,47	120	4025	3825	700	510
		2218,9148	45.053,05	50	675	640	115	85
		2259,587	44.292,18	I 10	95	90	16	12
		2261,693	44.200,99	I 5	25	23	4	3
		2278,281	43.879,18	10	35	33	9	5
		2289,6074	43.662,15	20	100	95	17	13
		2291,034	43.634,96	35	600	570	100	75
		2295,401	43.551,95	10	45	40	8	6
		2303,0585	43.407,16	55	450	430	75	55
		2435,1545	41.052,71	300	10.600	10.385	1800	1400
		2438,7674	40.991,89	65	250	245	40	35
		2443,3643	40.914,78	65	200	200	35	25
		2452,1118	40.768,73	70	200	200	35	25
		2506,8973	39.877,93	425	3100	3110	525	415
		2514,3161	39.760,28	375	1900	1915	325	255
		2516,1125	39.731,89	500	4900	4935	850	660
		2519,2023	39.683,17	350	2100	2120	360	285
		2524,1079	39.606,05	425	2300	2325	400	310

TABLEAU 2.2. : Longueurs d'onde des raies du silicium observées au moyen du monochromateur MacPherson entre 1650 Å et 2900 Å. (suite 4)

(1)	(2)	$\lambda_{\text{Vide}}^{\circ}$ (Å)	μcm^{-1}	Intensités relatives				
				(3) Radziemski et al	a.	b.	c.	d.
		2528,5086	39,537,12	450	3000	3030	500	405
		2532,3814	39,476,66	110	500	505	85	70
		2568,6407	38,919,44	85	125	130	20	17
		2577,1514	38,790,92	45	30	31	5	4
		2631,2819	37,992,92	190	1250	1325	200	175
		2881,5792	34,693,02	1000	5850	7475	1000	1000

(1) Toutes les raies de $\lambda < 2000 \text{ \AA}$ sont des standards de Ritz excepté celles précédées de la lettre (M) = mesurées.

(2) Les longueurs d'onde comportant le signe * sont celles utilisées pour la mesure des sections efficaces d'absorption de l'oxygène.

(3) Radziemski *et al* : L.J. Radziemski, K.L. Andrew et V. Kaufman, J. Opt. Soc. Am. **55**, 474-491, (1965) et **56**, 911-915, (1966).

(4) Ce travail

a) Intensités mesurées sans tenir compte de la transmission du monochromateur en conférant la valeur 1000 à la raie 1988,9937 Å.

b) Intensités mesurées compte tenu de la transmission du monochromateur en conférant la valeur 1000 à la raie 1988,9937 Å.

c) Intensités mesurées sans tenir compte de la transmission du monochromateur en conférant la valeur 1000 à la raie 2881,5792 Å.

d) Intensités mesurées compte tenu de la transmission du monochromateur en conférant la valeur 1000 à la raie 2881,5792 Å.

REMARQUE :

Les intensités relatives des raies de $\lambda > 2103 \text{ \AA}$ renseignées par Radziemski et Andrew (1965) et reprises ici, se rapportent à l'utilisation d'un tube à décharge sans électrode ne comportant que du tétrachlorure de silicium et pas de gaz noble, de même que :

S : arc au silicium, tube à cathode creuse.

I : tube à décharge sans électrode au tétraiodure de silicium.

Ceci permet d'expliquer les différences d'intensité plus importantes entre ces mesures et les nôtres pour ce domaine de longueur d'onde. Remarquons également que le faible pouvoir résolvant de notre appareil (0,6 Å) ne nous a pas toujours permis de séparer certaines raies. Nous donnons alors une intensité globale pour les deux ou trois raies non séparées.

2.2.3. Monochromateur

Dans le cas de mesures de sections efficaces d'absorption, le rôle du monochromateur consiste à isoler les raies d'émission de la source lumineuse préalablement installée devant sa fente d'entrée. Le flux lumineux de ces raies, passant alors par sa fente de sortie, traverse le tube d'absorption pour être mesuré par le photomultiplicateur.

Ce monochromateur, représenté schématiquement à la figure 2.10, est un instrument de 500 mm de distance focale, de type Ebert construit par Bausch et Lomb. Il est équipé d'un réseau plan de dimensions 100 mm x 100 mm dont la surface aluminisée est gravée de 1200 traits par mm. Normalement prévu pour l'étude du visible et de l'ultraviolet proche, ce monochromateur a été transformé par nos soins, de manière à pouvoir être utilisé dans l'ultraviolet lointain. Il a été placé dans une enceinte à vide munie de passages rotatifs permettant de le manipuler à la pression de 10^{-5} Torr. La surface de son grand miroir de focalisation a été diaphragmée horizontalement sur une hauteur de 30 mm afin d'en réduire les aberrations de sphéricité et toute son optique a été remplacée par du matériel recouvert de MgF_2 dont le pouvoir réflecteur s'étend jusque 1100 Å environ.

Notons cependant que la fenêtre plane en quartz "suprasil" soudée à l'extrémité du tube à décharge ainsi que les lentilles de collimation montées sur le tube d'absorption ne nous ont pas permis d'effectuer des mesures à d'aussi courtes longueurs d'onde. Remarquons également que le photomultiplicateur E.M.I. 6255 Cd utilisé comme récepteur est sensible de 1600 Å à 3000 Å seulement. Néanmoins, le montage optique réalisé nous a permis d'effectuer, dans les bandes de Schumann-Runge, des mesures à des longueurs d'onde proches de la seconde limite de dissociation de la molécule d'oxygène à 1750 Å.

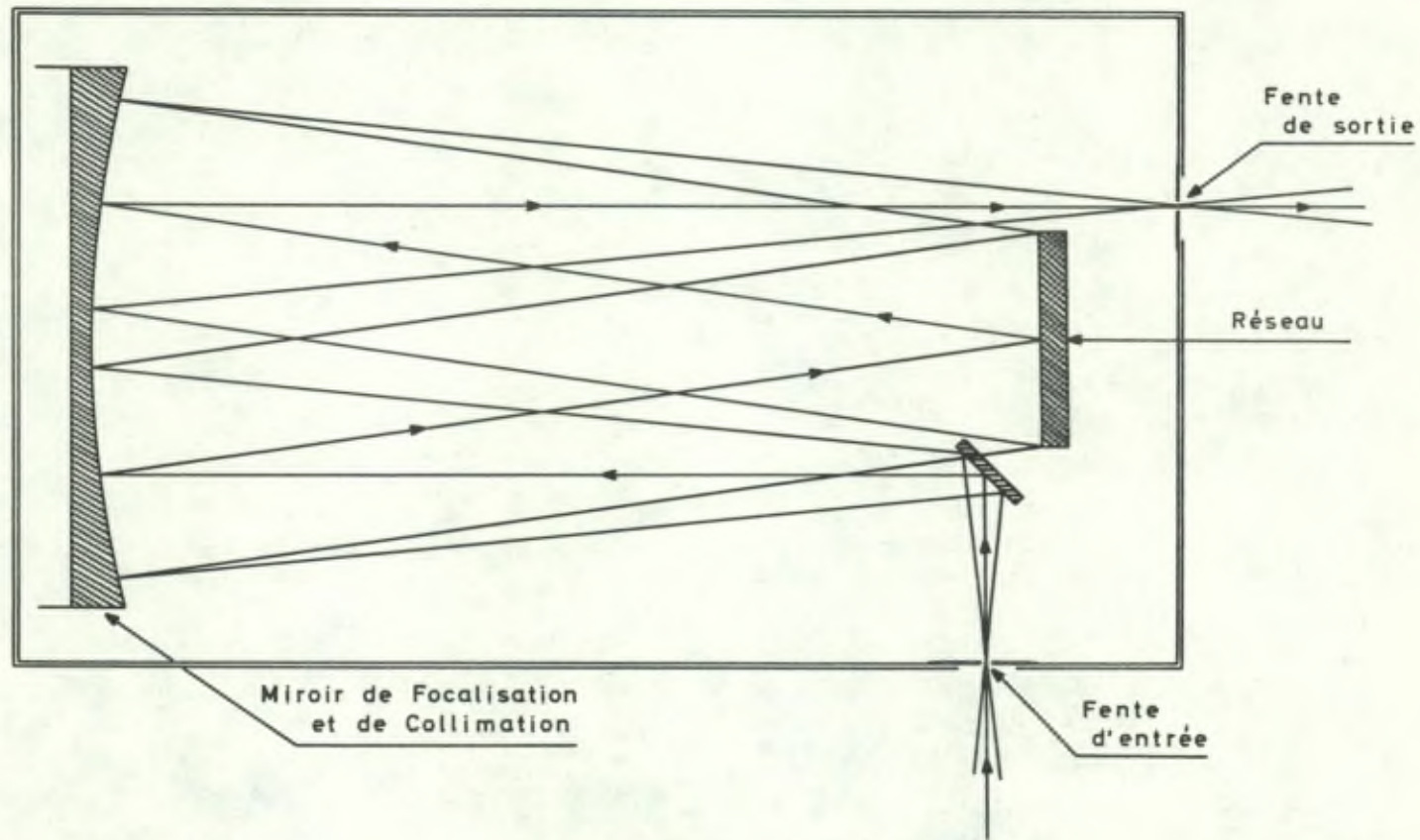


Fig. 2.10.- Schéma du monochromateur Bausch et Lomb (type Ebert).

Pour la mesure des sections efficaces d'absorption, le réseau du monochromateur a été utilisé le plus fréquemment dans le troisième ordre afin d'obtenir un meilleur pouvoir résolvant. Celui-ci correspond alors en lumière continue à $0,6 \text{ \AA}$ à 2000 \AA pour une ouverture de fente de $0,1 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$.

2.2.4. Tube d'absorption

Deux tubes d'absorption de longueurs différentes, l'un de $217,0 \text{ cm}$, l'autre de $400,5 \text{ cm}$ ont été utilisés lors des expériences afin de varier le trajet optique. Ce sont deux tubes en verre "pyrex" de 80 mm de diamètre intérieur dont les extrémités sont façonnées en collerettes planes, rodées perpendiculairement à l'axe du tube. Sur chaque collerette, une lentille plan convexe, de 100 mm de diamètre et de 200 mm de distance focale à $5460,7 \text{ \AA}$, ferme hermétiquement le tube par serrage de joints "O-RING" en viton, pressés mécaniquement entre les collerettes et les lentilles. Ces lentilles, dont l'épaisseur au centre est de 17 mm sont en quartz "suprasil" et leur transmission peut être assimilée à celle d'une fenêtre plane d'épaisseur analogue. Les courbes de transmission du quartz "suprasil" en fonction de la longueur d'onde sont données à la figure 2.11 pour trois épaisseurs de fenêtre à savoir : $1,10$ et 30 mm .

Le tube d'absorption est posé sur des berceaux à l'intérieur d'un cylindre en acier qui lui est concentrique. Par une tubulure latérale soudée à un passage verre-métal, ce tube est raccordé à un robinet à trois voies et à une jauge ionique branchée sur le même passage. Le robinet à trois voies permet d'évacuer le tube d'absorption ou de le remplir du gaz à étudier en le mettant en communication soit avec un groupe de pompage soit avec une rampe d'introduction de gaz.

Le groupe de pompage est destiné à évacuer le tube d'absorption, jusqu'à une pression de 10^{-6} Torr, mesurée à la jauge ionique. Il est

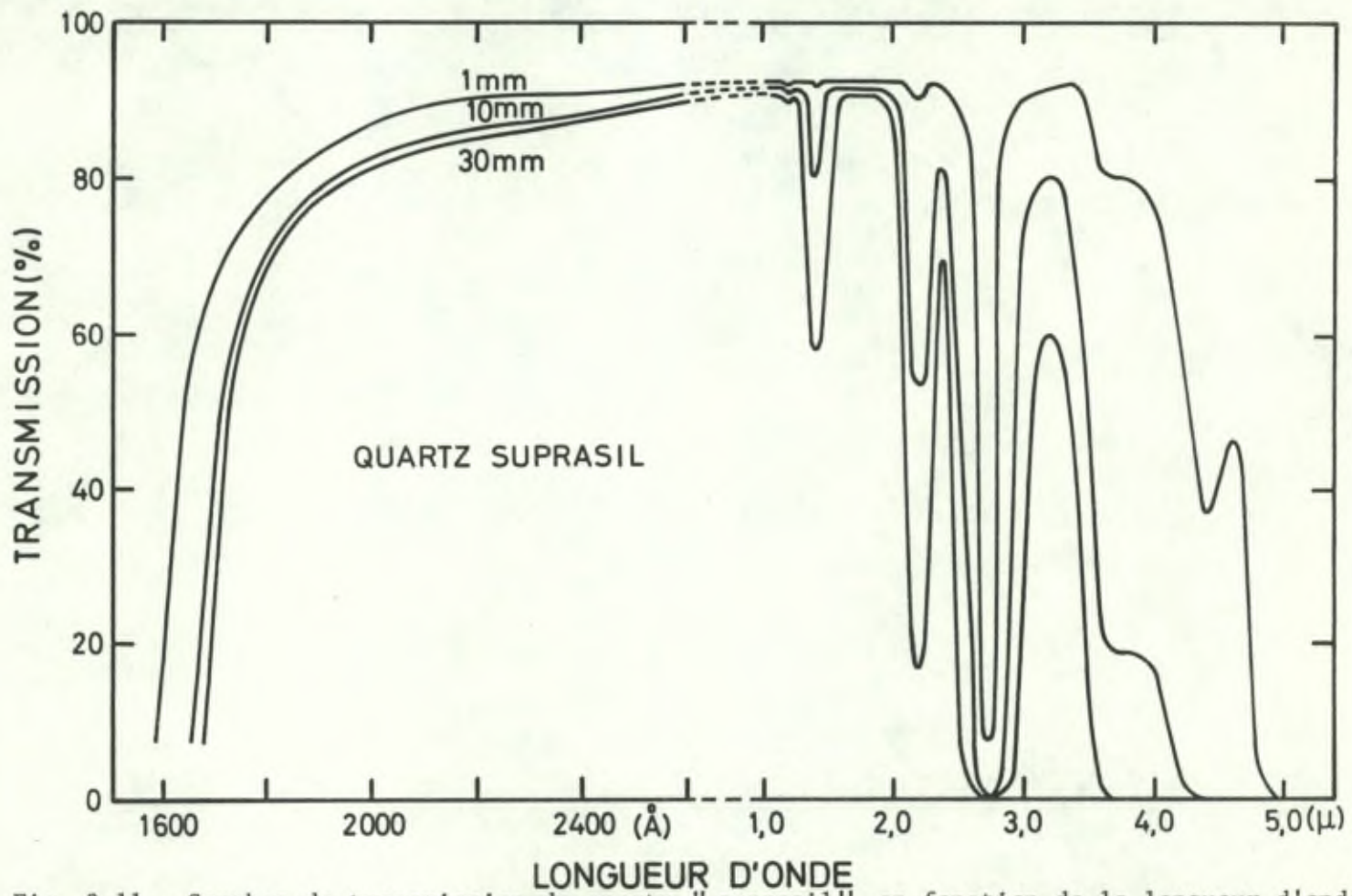


Fig. 2.11.- Courbes de transmission du quartz "suprasil" en fonction de la longueur d'onde.

constitué d'une trompe à vapeur de mercure raccordée au robinet à trois voies par l'intermédiaire d'un piège à azote liquide. L'évacuation primaire (10^{-1} Torr) du système (groupe de pompage et tube d'absorption) est réalisée au moyen d'une pompe rotative à deux étages et un ballon de prévide permet le fonctionnement autonome de la trompe à vapeur de mercure pendant une durée de 24 heures environ. Ce dispositif est prévu pour éviter les remontées d'huile de la pompe rotative dans la canalisation, en cas de coupure de courant.

La rampe d'introduction de gaz également évacuable jusqu'à 10^{-6} Torr au moyen d'un groupe de pompage identique, est construite en verre pyrex. Elle comporte trois pièges de condensation, montés en série et destinés à éliminer, lors de l'introduction du gaz à étudier, des impuretés telles que CO_2 et H_2O dont les tensions de vapeur sont respectivement de 10^{-8} Torr et 6×10^{-25} Torr à la température de l'azote liquide (77°K) et de 4×10^{-6} Torr et 6×10^{-20} Torr à la température de l'oxygène liquide (90°K). La rampe comporte également deux ballons de détente dont les rapports volumétriques avec le tube d'absorption ont été déterminés expérimentalement. Ces ballons servent à réaliser, par détentes successives, des pressions difficilement mesurables avec précision (10 à 10^{-2} Torr). La pression limite (10^{-6} Torr) réalisée dans la rampe et dans le tube d'absorption avant toute introduction de gaz est mesurée au moyen d'une jauge ionique. La pression du gaz introduit dans le tube d'absorption est mesurée à l'aide d'une jauge de Pirani (10 à 10^{-3} Torr) et d'une jauge de Bourdon couplée à un manomètre à mercure et à deux jauges de MacLeod ayant respectivement des échelles de mesures de 10 à 10^{-2} Torr et 10^{-1} à 10^{-5} Torr.

Le tube métallique, contenant le tube d'absorption, est fixé par l'intermédiaire d'un raccord à soufflet à l'enceinte à vide dans laquelle est monté le monochromateur. Ce raccord à soufflet permet de régler l'optique de l'instrument et de réaliser un faisceau lumineux parallèle à l'intérieur du tube d'absorption, en faisant coïncider le point focal de la lentille

d'entrée avec la fente de sortie du monochromateur. Cette mise au point optique a été effectuée dans le visible, en utilisant la raie du mercure à 4358,3 Å, pour laquelle la distance focale de la lentille est de 197,2 mm. Pour de plus courtes longueurs d'onde, et en particulier dans le domaine spectral (1750 Å à 2000 Å) que nous nous proposons d'étudier, cette distance focale, fonction inverse de l'indice de réfraction (voir figures 2.12 et 2.13), est plus petite et varie de 153,3 à 167,2 mm.

Dès lors, le montage optique fournissant un faisceau lumineux parallèle à 4358,3 Å n'est plus rigoureux pour des longueurs d'onde plus courtes. Dans ces conditions, le diamètre du tube d'absorption (80 mm) a été choisi en tenant compte, d'une part, de la divergence du faisceau lumineux issu du monochromateur et, d'autre part, des dimensions (40 mm x 20 mm) de l'image de la fente de sortie formée par ce faisceau au niveau de la lentille d'entrée. Ce choix a permis de réduire au maximum les possibilités de réflexions du faisceau sur les parois intérieures du tube d'absorption, étant donné que les lentilles utilisées ne sont pas dépourvues d'aberrations chromatiques et que le réglage optique n'a pu être effectué aisément qu'en lumière visible.

La deuxième lentille, fixée à l'autre extrémité du tube d'absorption concentre le faisceau lumineux sur la fenêtre du photomultiplicateur. Ce dernier, fixé sur la flasque de fermeture de l'ensemble est monté à l'intérieur d'un cylindre en acier de plus grand diamètre que le tube principal. Le raccord étanche de ces différentes pièces est assuré par des joints "O-RING" en viton. Tout l'ensemble métallique comprenant : l'enceinte du monochromateur, le tube concentrique au tube d'absorption et le cylindre contenant le photomultiplicateur, est évacué jusqu'à une pression de 10^{-5} Torr. Ce vide, réalisé au moyen d'un groupe de pompage situé sous le monochromateur, est mesuré à l'aide d'une jauge de Penning montée à l'autre extrémité du tube principal, sur le cylindre contenant le photomultiplicateur. Le groupe de pompage comprend : une pompe à diffusion d'huile d'une capacité de 1000 litres par seconde, surmontée d'un piège à chevrons refroidi par circulation d'eau et

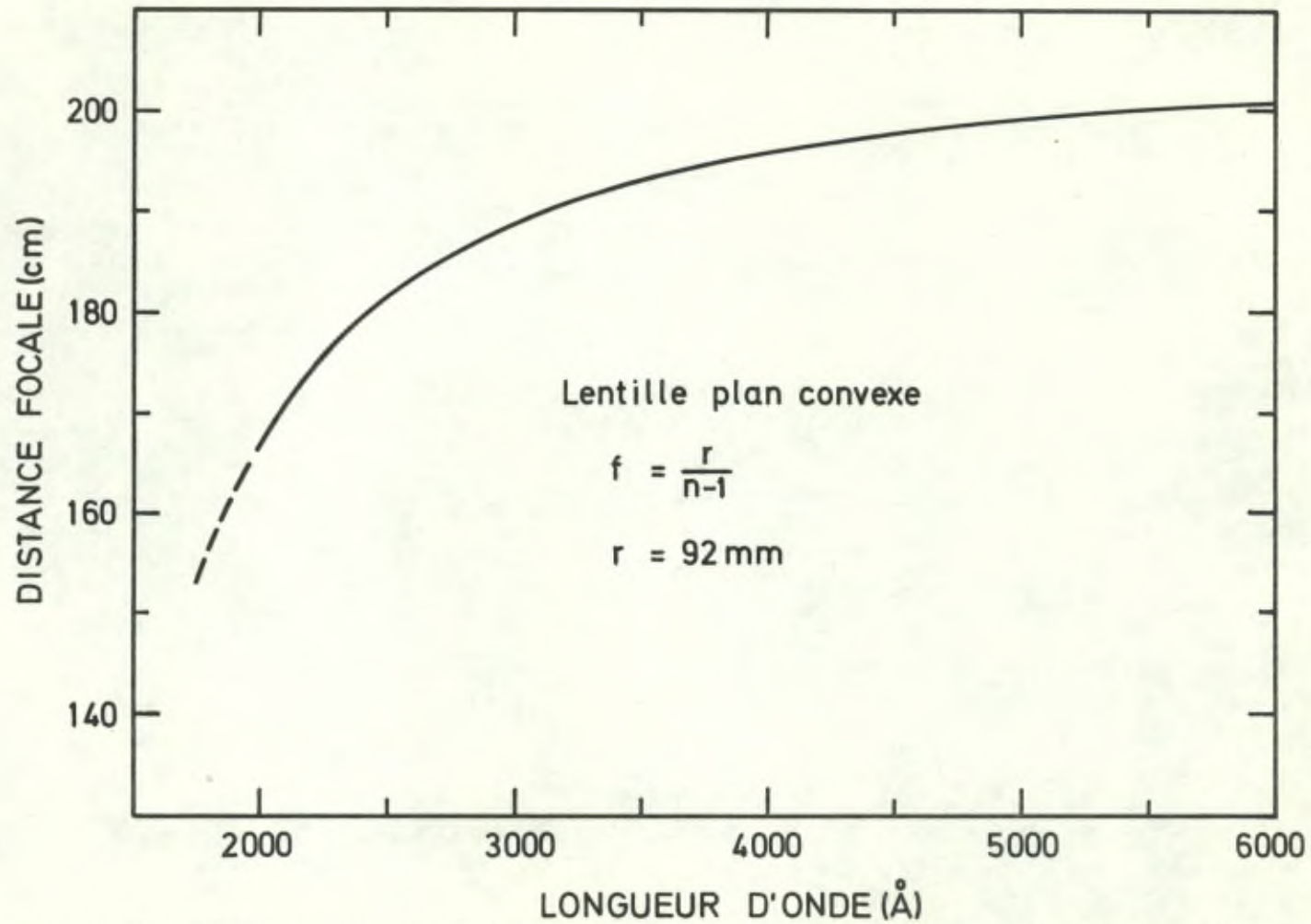


Fig. 2.12.- Variation de la distance focale d'une lentille plan convexe en fonction de la longueur d'onde.

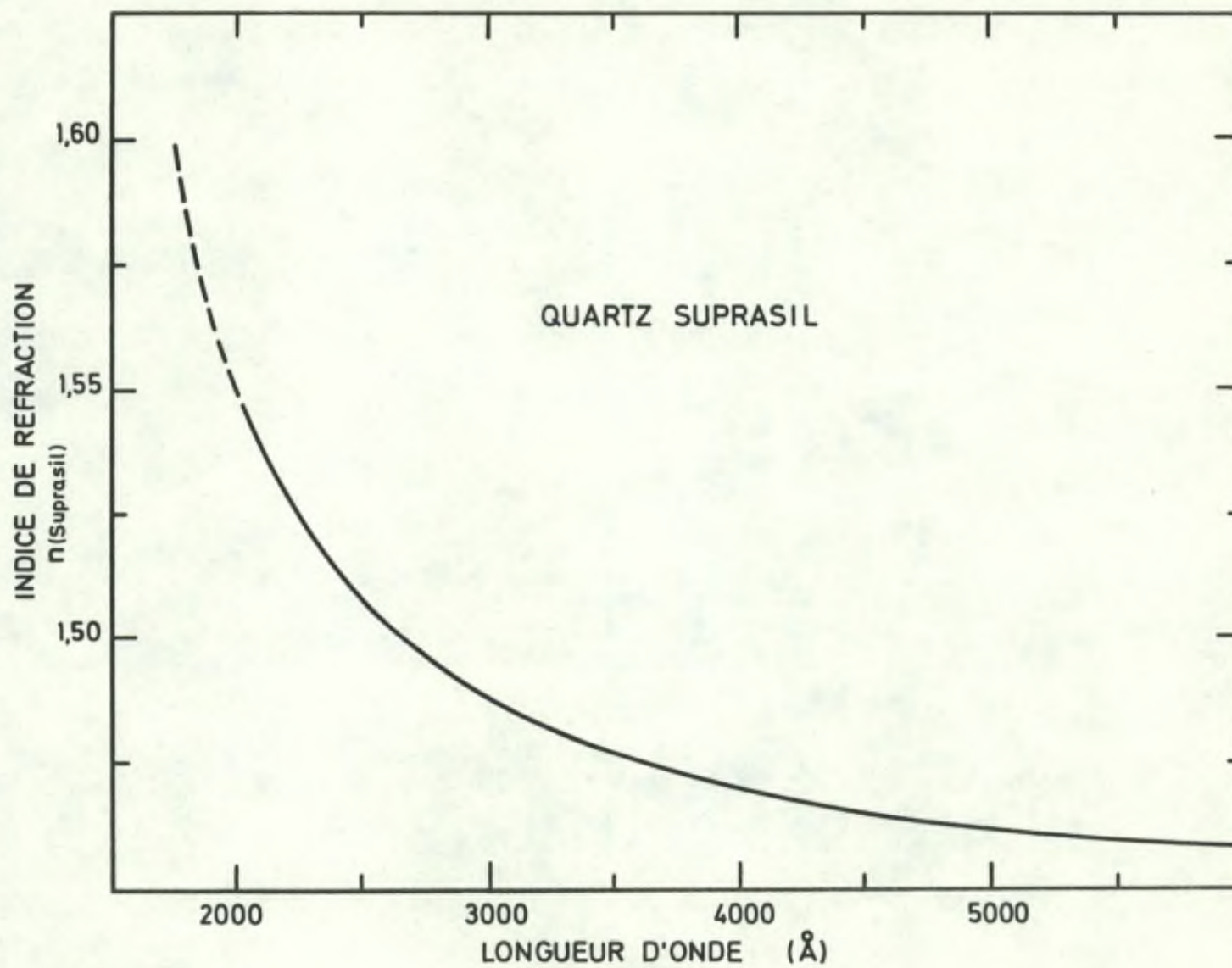


Fig. 2.13.- Variation de l'indice de réfraction du quartz "suprasil" en fonction de la longueur d'onde.

une pompe rotative d'une capacité de 12 m^3 par heure. Cette dernière est reliée à la pompe à diffusion au moyen d'un raccord souple destiné à éviter la transmission des vibrations.

Comme ce groupe de pompage n'est pas pourvu d'un récipient de prévide, la pompe rotative doit tourner en permanence et une vanne électromagnétique située dans la canalisation, se ferme automatiquement en cas de coupure de courant.

2.2.5. Photomultiplicateur

L'analyseur spectral utilisé pour mesurer l'intensité lumineuse transmise par le tube d'absorption aux longueurs d'onde des raies d'émission isolées par le monochromateur est un tube photomultiplicateur E.M.I. type 6255 Cd. Son schéma est donné à la figure 2.14. Il comporte une photocathode, une série de 13 dynodes et une anode. La photocathode, dont la courbe de réponse, en fonction de la longueur d'onde, est donnée à la figure 2.15, est constituée de cadmium déposé par évaporation sur la face arrière d'une fenêtre plane en silice fondue de 50 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur. Cette photocathode, sensible de 1600 \AA à 3000 \AA , est alimentée par un générateur de haute tension stabilisée à 0,1 %. Les 13 dynodes, disposées à l'arrière, sont du type "venetian blind"; elles sont alimentées par un diviseur de tension constitué de 14 résistances de $1 \text{ M}\Omega$ à $\pm 2 \%$ qui sont montées en série entre la masse et la haute tension appliquée à la photocathode. Enfin, l'anode fournit avec un gain de l'ordre de 10^6 , un courant électrique proportionnel à l'intensité lumineuse reçue par la photocathode.

Lors des expériences, ce photomultiplicateur était alimenté par une tension de -2500 V appliquée à la photocathode. Cette tension était fournie par le générateur de haute tension "Power Supply type B 570", stable à 0,1 % entre | 500 V et 3000 V |. Quant au courant d'anode, proportionnel à l'intensité lumineuse, il a été mesuré au moyen d'un électromètre à lame

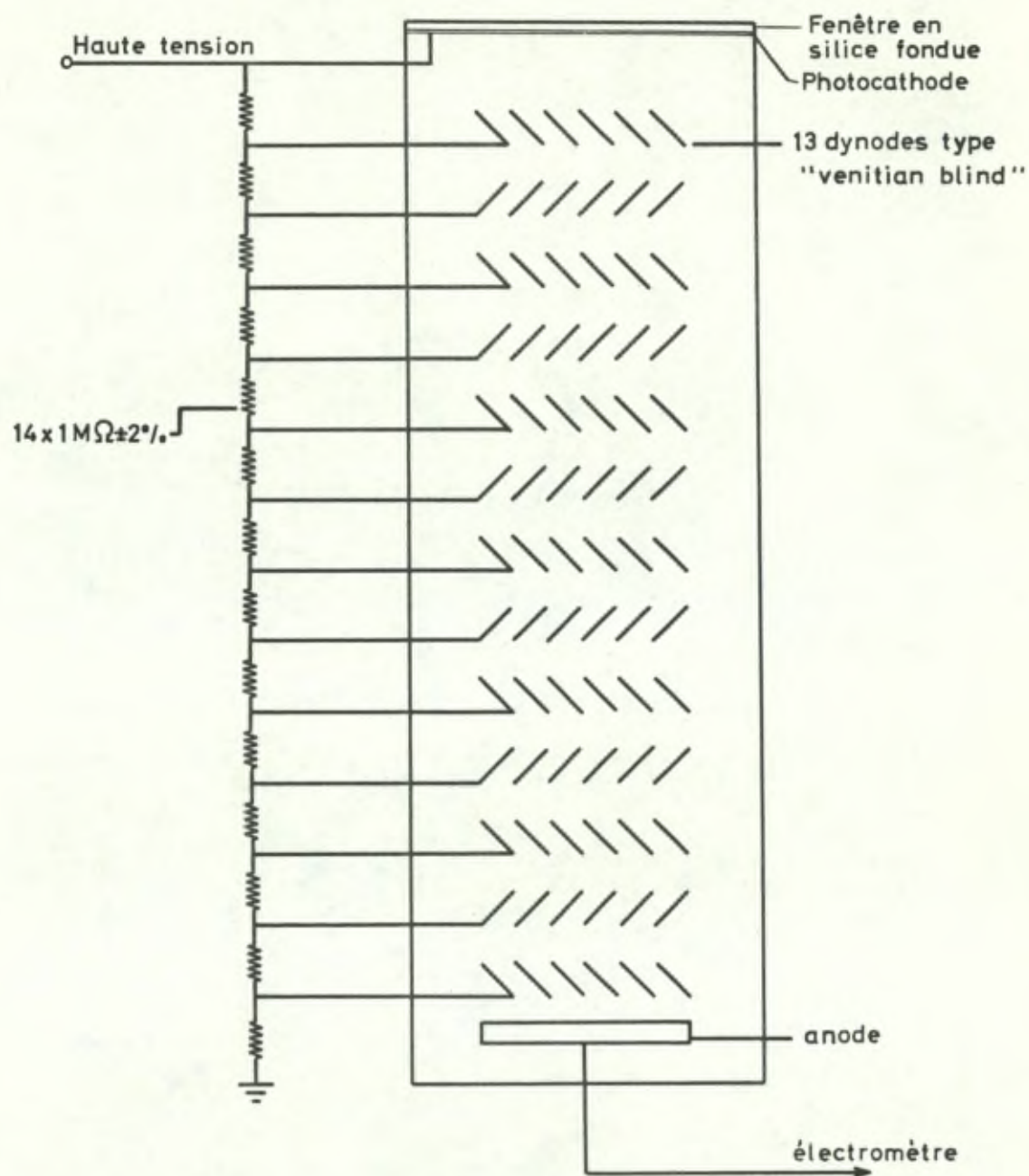


Fig. 2.14.- Schéma du photomultiplicateur E.M.I. 6255 Cd.

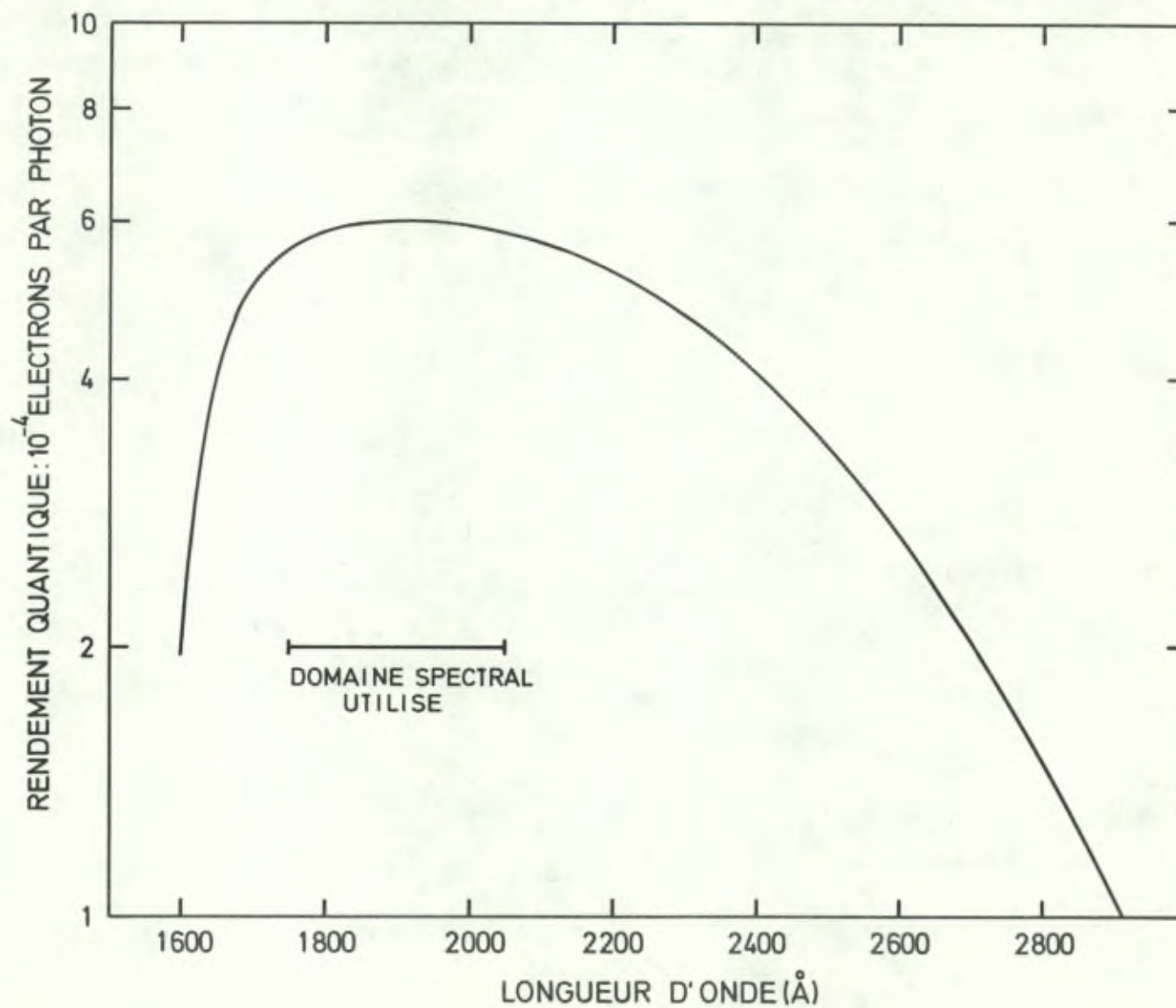


Fig.2.15.- Courbe de réponse du photomultiplicateur E.M.I. 6255 Cd en fonction de la longueur d'onde.

vibrante "Cary 31 Vibrating reed Electrometer". Avec une résistance d'entrée de $10^{11} \Omega$ généralement utilisée, cet appareil permet de mesurer des courants de 10^{-15} A et son temps de réponse (1 sec.) est ainsi adéquat pour nos mesures. La valeur de 10^{-15} A correspond environ au bruit de fond du photomultiplicateur dont les plus faibles courants mesurés lors des expériences étaient de 10^{-13} A. Enfin, la variation du courant d'anode, soit en fonction du déplacement du réseau du monochromateur, soit en fonction de la pression de l'oxygène introduit dans le tube d'absorption, a été analysée au moyen d'un enregistreur potentiométrique "T.O.A. Electronic Polyrecorder Mod. EPR 2T" raccordé à la sortie de l'électromètre.

CHAPITRE 3.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

3.1. Introduction

La mesure des sections efficaces d'absorption d'un gaz pur, aux longueurs d'onde spécifiques des raies d'un spectre d'émission, est basée sur la loi de Beer-Lambert dont l'expression générale est donnée par la relation :

$$\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \exp - [\sigma(\lambda) nd] \quad (3.1)$$

où $I_0(\lambda)$ et $I(\lambda)$ sont respectivement l'intensité lumineuse incidente et l'intensité lumineuse transmise à la longueur d'onde λ , $\sigma(\lambda)$ (cm^2) est la section efficace d'absorption du gaz à la même longueur d'onde, d (cm) est l'épaisseur traversée par le rayonnement et n (cm^{-3}) est le nombre de particules absorbantes par unité de volume. Cette dernière grandeur est directement liée à la pression et à la température du gaz par la relation :

$$n = n_0 \cdot \frac{T_0}{T} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (3.2)$$

où n_0 est le nombre de Loschmidt ($2,6872 \pm 0,0001 \times 10^{19}$ part. cm^{-3}), P_0 et T_0 sont la pression et la température dans les conditions standards ($P_0 = 760$ Torr et $T_0 = 273,16^\circ\text{K}$) et P et T sont la pression (Torr) et la température ($^\circ\text{K}$) auxquelles sont effectuées les mesures. Dès lors, la relation (3.1) peut s'écrire sous la forme :

$$- \sigma(\lambda) = \left[n_0 \frac{T_0}{T} \cdot \frac{P}{P_0} d \right]^{-1} \cdot 2,303 \log \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (3.3)$$

où les symboles représentent des grandeurs directement mesurables et d'où la valeur de $\sigma(\lambda)$ peut être obtenue immédiatement.

3.2. Principe de la mesure

Dans le cas particulier de nos mesures, effectuées aux longueurs d'onde des raies du spectre du silicium, chaque raie d'émission suffisamment intense (voir Tableau 2.2.) est isolée par le monochromateur et son intensité, transmise par le tube d'absorption évacué au préalable à 10^{-6} Torr, est mesurée par le photomultiplicateur. Cette grandeur, mesurée en l'absence de gaz absorbant (O_2), est définie comme $I_0(\lambda)$: intensité lumineuse incidente à la longueur d'onde de la raie considérée.

De l'oxygène commercial, d'un degré de pureté de 99,99 % (Société Air Liquide - Belgique), dépourvu des gaz condensables CO_2 et H_2O , éliminés par passage au travers de pièges, est alors introduit progressivement dans le tube d'absorption et une diminution exponentielle de l'intensité lumineuse est observée en fonction de l'augmentation de la pression.

Ce phénomène, en relation directe avec la loi de Beer-Lambert, est illustré par la figure 3.1 pour la raie du silicium à $1901,3377 \text{ \AA}$.

En pratique, l'introduction de l'oxygène dans le tube d'absorption se fait par paliers de pression successifs, pour lesquels on effectue une mesure de l'intensité lumineuse transmise $I(\lambda)$ et on calcule la transmission $Tr(\lambda) = I(\lambda)/I_0(\lambda)$. Lorsque la pression devient telle qu'une mesure d'intensité n'est plus significative ($I(\lambda)/I_0(\lambda) \leq 0,1$) le tube d'absorption est évacué et l'intensité lumineuse est ramenée de ce fait à sa valeur initiale $I_0(\lambda)$.

Les valeurs de la transmission $Tr(\lambda)$ sont alors portées en graphique semi-logarithmique en fonction de la pression P et une droite est tracée au travers des points expérimentaux.

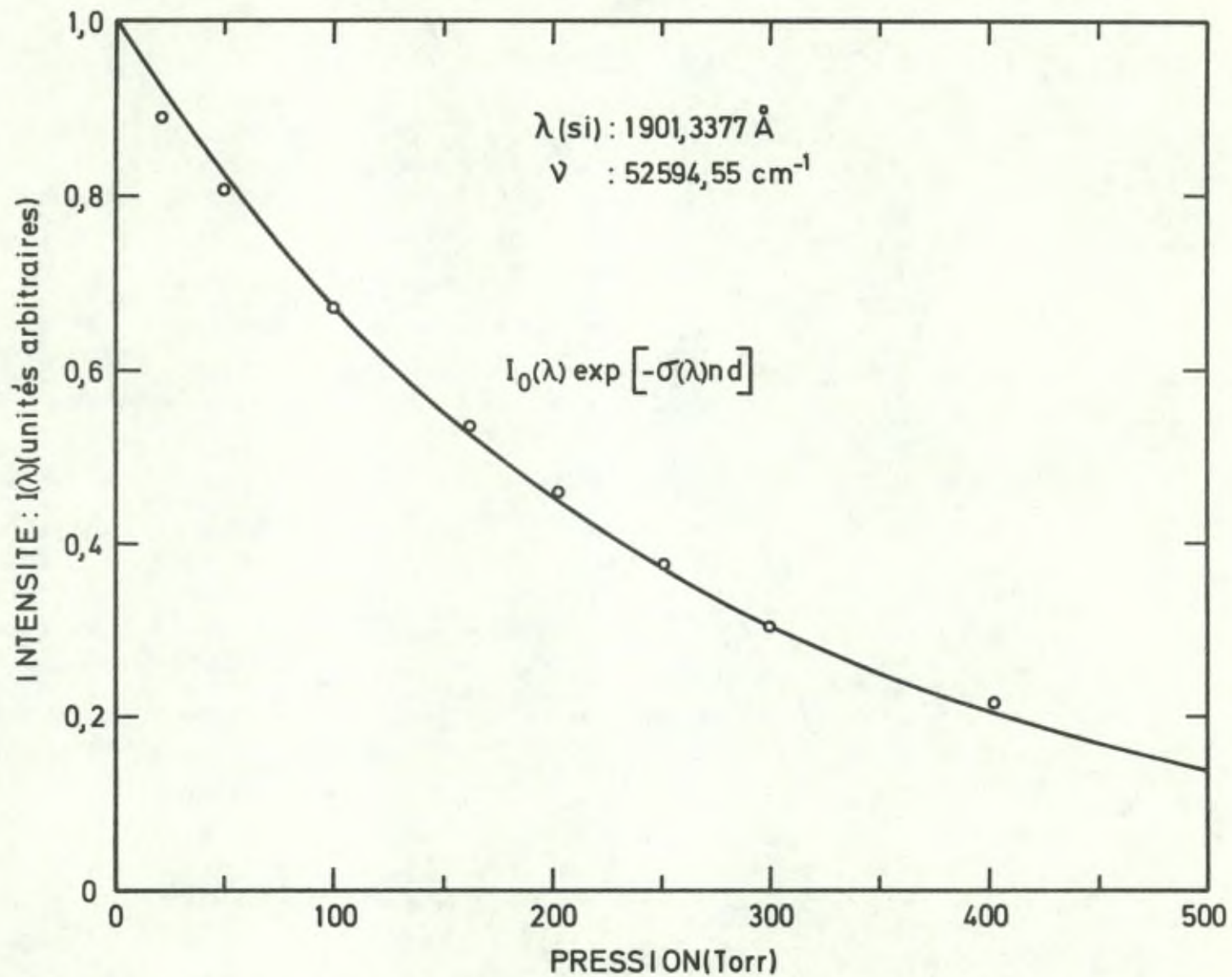


Fig. 3.1.- Décroissance exponentielle de l'intensité lumineuse de la raie du silicium à 1901,3377Å en fonction de la pression de l'oxygène introduit dans le tube d'absorption.

Cette droite, à laquelle correspond l'équation :

$$\log \text{Tr}(\lambda) = \frac{\alpha \cdot P}{2,303} \quad (3.4)$$

a le facteur α pour coefficient angulaire qui, comme l'explique la relation suivante

$$\alpha = \sigma(\lambda) \left[n_o \frac{T_o}{T} \cdot \frac{1}{P_o} d \right] \quad (3.5)$$

est, en vertu de la relation (3.3), proportionnel à $\sigma(\lambda)$.

Dans cette relation, en considérant la température du laboratoire $T = 300^\circ\text{K}$, le coefficient de proportionnalité entre crochets prend respectivement les valeurs de $7,00 \times 10^{18}$ et $1,29 \times 10^{19} \text{ cm}^2 \text{ Torr}^{-1}$, pour les tubes d'absorption de 217 et 400,5 cm.

3.3. Résultats

L'ensemble des valeurs expérimentales des sections efficaces d'absorption de la molécule d'oxygène, dans le système des bandes de Schumann-Runge est présenté au Tableau 3.1. Ces valeurs sont les résultats des mesures effectuées à des longueurs d'onde bien définies par 41 raies d'émission du silicium, entre 2011,6429 Å et 1763,6612 Å.

Pour la plupart de ces mesures, étant donné que l'intensité lumineuse de chacune des raies d'émission est concentrée dans un domaine spectral très étroit ($\Delta\lambda$) pour lequel la section efficace d'absorption de O_2 peut être considérée comme constante, la loi de Beer-Lambert a été vérifiée. Comme le montre le graphique de la figure 3.2, établi pour la raie du silicium à 1901,3377 Å, à chaque longueur d'onde spécifique d'une raie d'émission, la valeur de $\sigma(\lambda)$ de O_2 a alors été calculée à partir du coefficient angulaire ($\frac{\alpha}{2,303}$) de la droite expérimentale représentant la relation (3.4).

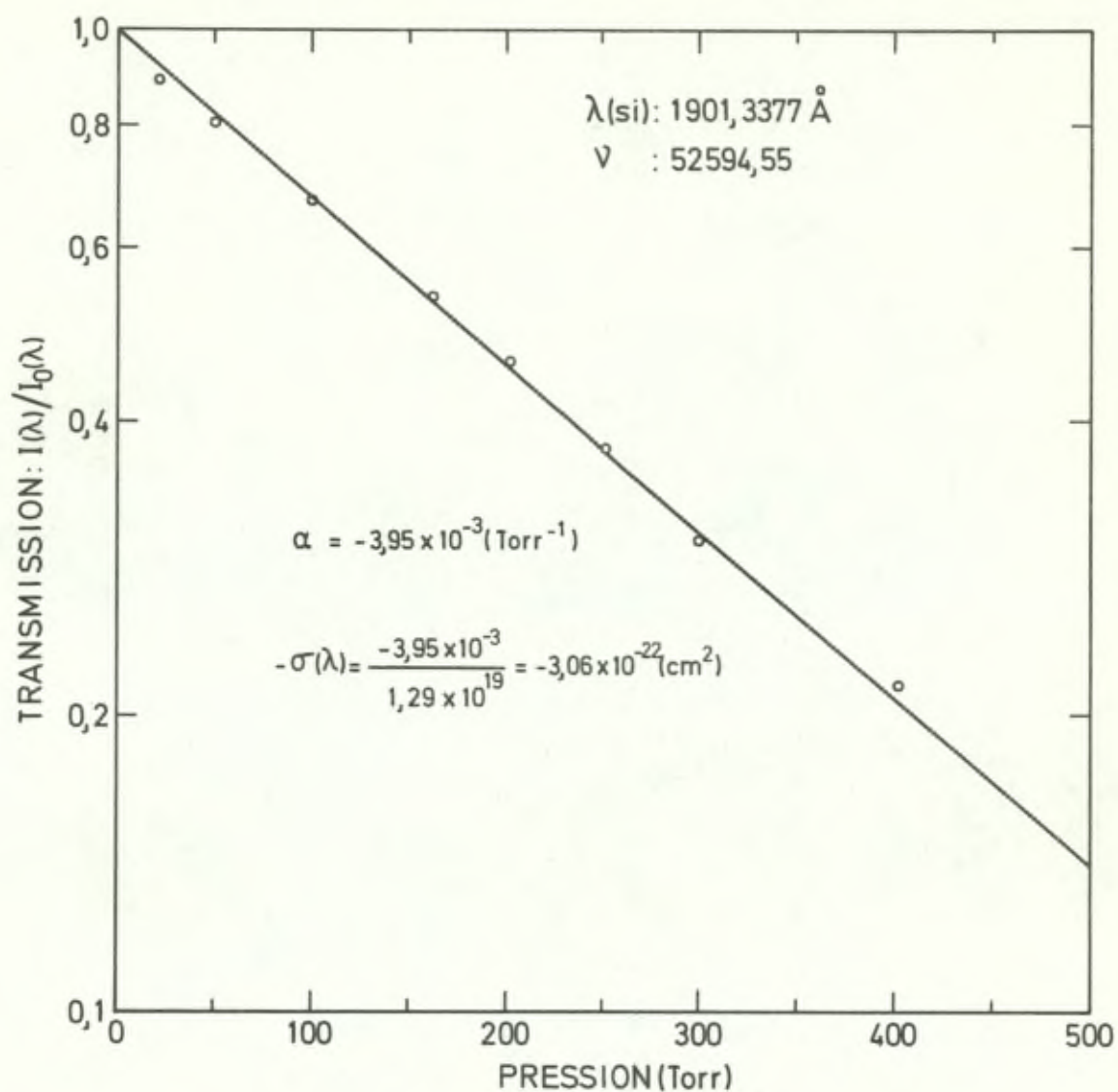


Fig. 3.2.- Variation linéaire de la transmission de O_2 en fonction de la pression, pour la raie du silicium à $\lambda = 1901,3377 \text{ \AA}$.

TABLEAU 3.1. : Valeur expérimentales de la section efficace d'absorption de O₂, dans les bandes de Schumann-Runge à T = 300⁰ K.

$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{Å})$	$\sigma(\text{cm}^2)$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{Å})$	$\sigma(\text{cm}^2)$
56700,25	1763,6607	$9,25 \times 10^{-19} (-)$	54034,43	1850,6719	$1,31 \times 10^{-20}$
56656,27	1765,0296	$1,00 \times 10^{-18}$	53981,93	1852,4717	$1,11 \times 10^{-21}$
56637,28	1765,6215	$1,42 \times 10^{-19}$	53387,33	1873,1036	$3,14 \times 10^{-22}$
56623,13	1766,0627	$2,65 \times 10^{-20}$	53337,82	1874,8423	$4,28 \times 10^{-22}$
56613,79	1766,3541	$3,46 \times 10^{-19} (-)$	53310,22	1875,8129	$1,50 \times 10^{-22}$
56477,09	1770,6295	$1,23 \times 10^{-20} (*)$	53139,09	1881,8538	$8,28 \times 10^{-22}$
56467,75	1770,9223	$4,24 \times 10^{-20} (*)$	52974,72	1887,6928	$1,71 \times 10^{-20}$
56280,19	1776,8241	$1,58 \times 10^{-18} (-)$	52819,17	1893,2520	$1,23 \times 10^{-21}$
55309,38	1808,0117	$1,21 \times 10^{-20}$	52594,55	1901,3377	$3,06 \times 10^{-22}$
55275,96	1809,1047	$1,15 \times 10^{-20}$	52502,68	1904,6647	$5,26 \times 10^{-22}$
55124,38	1814,0794	$1,90 \times 10^{-21}$	51151,73	1954,9681	$2,40 \times 10^{-23} (+)$
55037,96	1816,9278	$1,60 \times 10^{-19}$	50566,40	1977,5978	$1,90 \times 10^{-23} (+)$
54451,10	1836,5102	$4,24 \times 10^{-21}$	50525,32	1979,2056	$1,80 \times 10^{-23} (+)$
54313,82	1841,1520	$2,87 \times 10^{-22} (*)$	50489,28	1980,6185	$2,50 \times 10^{-23} (+)$
54305,06	1841,4490	$7,54 \times 10^{-21} (*)$	50422,72	1983,2330	$2,30 \times 10^{-23} (+)$
54236,70	1843,7700	$2,11 \times 10^{-21}$	50343,24	1986,3640	$4,60 \times 10^{-23} (+)$
54185,26	1845,5203	$5,12 \times 10^{-22}$	50276,68	1988,9937	$2,00 \times 10^{-23} (+)$
54167,90	1846,1118	$1,85 \times 10^{-21}$	50204,49	1991,8537	$1,50 \times 10^{-23} (+)$
54127,97	1847,4737	$3,83 \times 10^{-20}$	49773,71	2009,0927	$4,00 \times 10^{-23} (+)$
54108,15	1848,1504	$7,71 \times 10^{-21}$	49710,61	2011,6429	$1,60 \times 10^{-23} (+)$
54090,66	1848,7480	$3,39 \times 10^{-21}$			

Les valeurs marquées du signe (-) indiquent un effet de pression entraînant une diminution de $\sigma(\text{cm}^2)$.

Les valeurs marquées du signe (+) indiquent un effet de pression entraînant une augmentation de $\sigma(\text{cm}^2)$.

Les valeurs marquées du signe (*) indiquent un effet de pression lié à la résolution de l'instrument de mesure.

Pour quelques longueurs d'onde cependant, un effet de pression entraînant soit une augmentation, soit une diminution de la section efficace d'absorption, a été observé lors des mesures. Les valeurs de $\sigma(\lambda)$ n'ont alors pas été déterminées en application directe de la loi de Beer-Lambert et sont marquées d'un signe dans le Tableau 3.1.

Ces dernières mesures, pour lesquelles un écart à la loi de Beer-Lambert a été enregistré, appartiennent à trois catégories qui ont été classées suivant la nature du phénomène physique responsable de l'effet de pression observé.

Première catégorie : Augmentation de $\sigma(\lambda)$ en fonction de la pression.

Aux longueurs d'onde voisines de 2000 Å, où la détermination de sections efficaces d'absorption de faible valeur ($\sigma(\lambda) \simeq 10^{-23} \text{ cm}^2$) requiert l'utilisation de pressions d'oxygène élevées, un effet de pression entraînant une augmentation linéaire de $\sigma(\lambda)$ a été observé.

Ce phénomène, déjà étudié par Heilpern (1941), à la longueur d'onde de la raie du cadmium à 2144,3 Å, a été analysé pour tout le domaine du continuum de Herzberg (2424 Å - 2000 Å) par Ditchburn et Young (1962). Ils l'ont attribué à l'absorption due au complexe moléculaire O_4 formé à haute pression dans leur tube d'absorption et ont déterminé les valeurs de $\sigma(\lambda)$ de O_2 en utilisant l'expression

$$\sigma(P, \lambda) = \sigma_0(\lambda) + P\rho(\lambda) \quad (3.6)$$

leur permettant d'extrapoler linéairement leurs mesures à pression nulle. Dans cette expression, les symboles $\sigma(P, \lambda)$, $\sigma_0(\lambda)$ et $P\rho(\lambda)$ représentent respectivement : la section efficace d'absorption mesurée en fonction de la pression P , la valeur de la section efficace d'absorption de O_2 déterminée par extrapolation à pression nulle et la pente de la droite tracée au travers des points expérimentaux.

Lors d'un travail récent, se rapportant à l'étude du même phénomène, Shardanand (1969) a déterminé à la fois des sections efficaces d'absorption de la molécule O_2 et du complexe moléculaire O_4 , en considérant comme seule possible dans son système, la réaction d'association



dont la constante d'équilibre

$$K = \frac{n(O_4)}{n^2(O_2)} \quad (3.8)$$

correspond au signe près au second coefficient du viriel, si on considère la similitude entre les équations d'état du système exprimées d'une part (3.9), en fonction de la constante d'équilibre K et d'autre part (3.10), en fonction du second coefficient du viriel B .

$$PV = NkT (1 - KN/V) \quad (3.9)$$

$$PV = NkT (1 + BN/V + \dots) \quad (3.10)$$

Dans ces équations, N représente le nombre total de molécules O_2 introduites dans le volume V du tube d'absorption avant l'association moléculaire (3.7) et les autres symboles ont leur signification habituelle.

Dès lors, ses valeurs de $\sigma(\lambda)$ de O_2 ont été déterminées également par extrapolation linéaire à pression nulle, en utilisant l'expression :

$$\sigma_{\text{eff}}(\lambda) = \sigma_1(\lambda) + \sigma_2(\lambda) K n \quad (3.11)$$

où, à la longueur d'onde λ , la section efficace d'absorption $\sigma_{\text{eff}}(\lambda)$ mesurée pour chaque valeur de la pression, est assimilée à une somme de deux termes.

Le premier, $\sigma_1(\lambda)$, représente la section efficace d'absorption de O_2 obtenue par extrapolation à pression nulle et le deuxième, contient la section efficace d'absorption $\sigma_2(\lambda)$ du complexe O_4 multipliée par le produit de la constante d'équilibre K de la réaction (3.7) et du nombre n de particules par unité de volume. Les valeurs des sections efficaces d'absorption $\sigma_2(\lambda)$ du complexe moléculaire O_4 s'obtiennent immédiatement à partir de la pente des droites expérimentales représentant la relation (3.11).

N'ayant pas utilisé un domaine de pression suffisamment large, et d'autant plus que nos mesures de $\sigma(\lambda)$, au voisinage de 2000 \AA , se situent déjà dans les premières bandes d'absorption de Schumann-Runge, l'effet de pression enregistré dans ces conditions ne nous a pas permis de déduire les sections efficaces d'absorption du complexe moléculaire O_4 . Néanmoins, dans la région spectrale de 1950 \AA à 2000 \AA , où le continuum de Herzberg, sous-jacent aux bandes de Schumann-Runge, joue encore un rôle important en absorption, nos valeurs des sections efficaces d'absorption de O_2 ont été déterminées par extrapolation linéaire à pression nulle afin d'en éliminer l'effet additionnel dû à l'absorption du complexe moléculaire O_4 .

La même méthode de détermination de $\sigma(\lambda)$ à $P = 0$ a été récemment utilisée par Ogawa (1971) tant pour les mesures dans le continuum de Herzberg que pour celles qu'il a effectuées dans les "fenêtres" situées entre les raies de rotation bien séparées en queue de bande. Quoiqu'il attribue les valeurs obtenues en-dessous de 1850 \AA à divers continua provenant de transitions entre l'état fondamental $X \text{ } ^3\Sigma_g^-$ et plusieurs états répulsifs situés au-dessous de l'état excité $B \text{ } ^3\Sigma_u^-$, nous montrerons par la suite que ses résultats peuvent être interprétés par le recouvrement des ailes des raies de rotation qui s'étendent jusqu'à des distances importantes de leur centre.

Les figures 3.3 et 3.4 se rapportant à la raie du silicium à $1977,5978 \text{ \AA}$ montrent l'effet de pression observé à cette longueur d'onde et illustrent la méthode d'extrapolation utilisée dans ce travail pour toutes

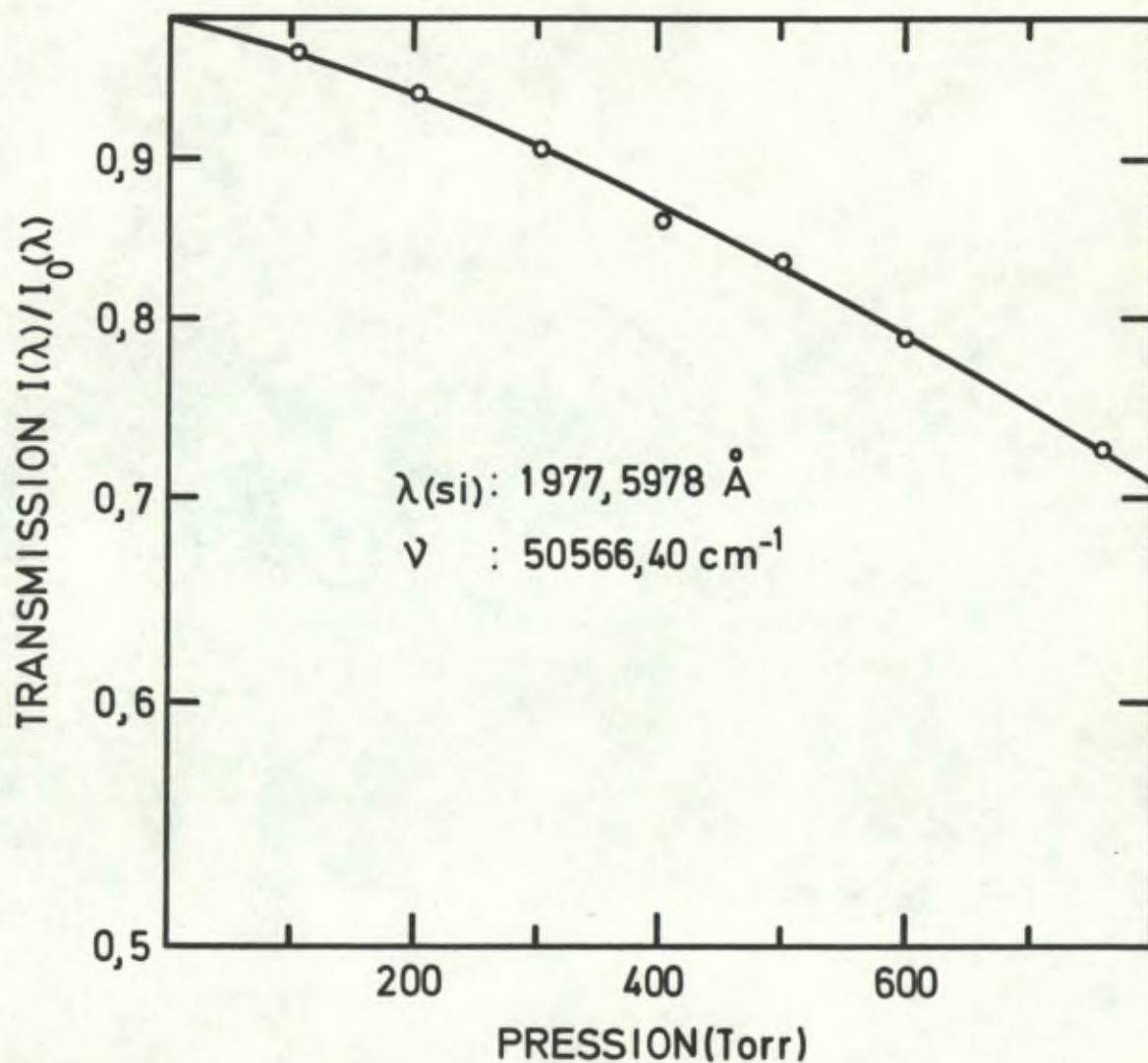


Fig. 3.3.- Variation non linéaire de la transmission de O_2 en fonction de la pression pour la raie du silicium à $\lambda = 1977,5978 \text{ \AA}$.

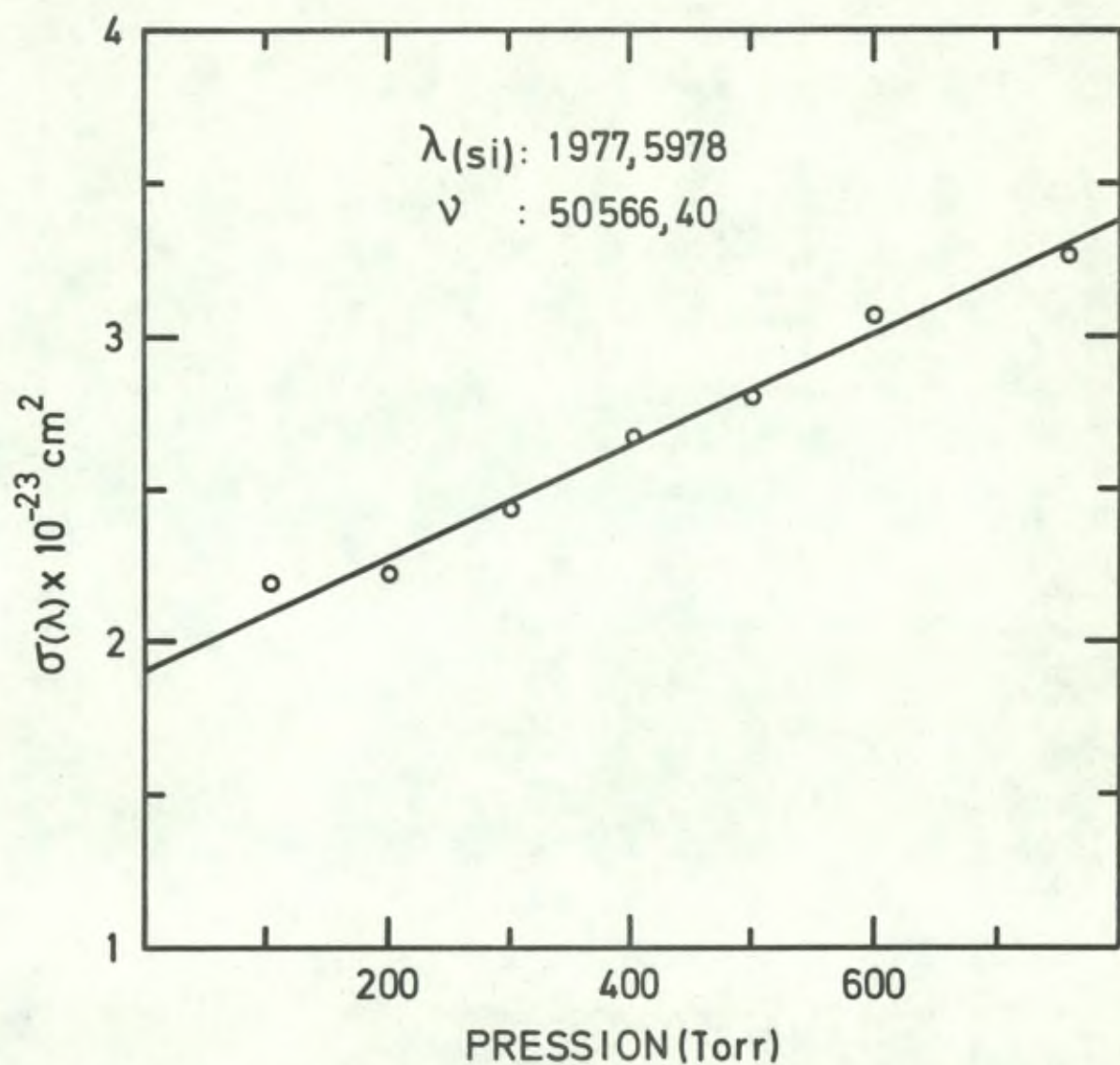


Fig. 3.4.- Augmentation linéaire de la section efficace d'absorption de O_2 en fonction de la pression et extrapolation de cette grandeur à pression nulle pour la raie du silicium à $\lambda = 1977,5978 \text{ \AA}$.

les mesures effectuées entre 2011,6429 Å et 1954,9681 Å.

Les valeurs de $\sigma(\lambda)$ obtenues par cette méthode sont marquées du signe (+) dans le tableau 3.1

Deuxième catégorie : Diminution de $\sigma(\lambda)$ en fonction de la pression

Lors des mesures effectuées à l'aide de raies du silicium dont la longueur d'onde est très voisine de celle d'une raie ou de plusieurs raies de rotation de l'oxygène, un effet de pression entraînant une diminution de $\sigma(\lambda)$ a été observé.

Dans ce cas, la section efficace d'absorption de O_2 ne peut plus être considérée comme constante dans l'étroit domaine $\Delta\lambda$ couvert par la raie d'émission et la loi de Beer-Lambert ne peut par conséquent être appliquée. Cette variation non linéaire est fournie à titre d'exemple à la figure 3.5, pour la raie du silicium à 1763,6607 Å. La longueur d'onde de cette dernière diffère seulement de 0,004 Å de celle des raies de rotation en superposition, $3P_1$ et $11P_2$, appartenant respectivement aux bandes 16-0 et 17-0 du spectre d'absorption de O_2 .

Ce phénomène, lié à l'absorption de l'aile de la raie d'émission par l'aile de la ou des raies de rotation a été observé également lors des mesures effectuées à l'aide des raies du silicium à 1766,3541 Å et 1776,8241 Å dont les différences de longueur d'onde avec les raies de rotation 16-0, $9P_1$ et 14-0, $7P_{2,3}$ sont respectivement de 0,013 Å et 0,006 Å. Les valeurs des sections efficaces d'absorption de O_2 ont alors été déterminées par extrapolation linéaire à pression nulle, comme le montre la figure 3.6 pour la raie à 1763,6607 Å et sont marquées du signe (-) dans le Tableau 3.1.

Une variation analogue de la section efficace d'absorption a été observée en fonction de la pression par les divers auteurs qui utilisaient

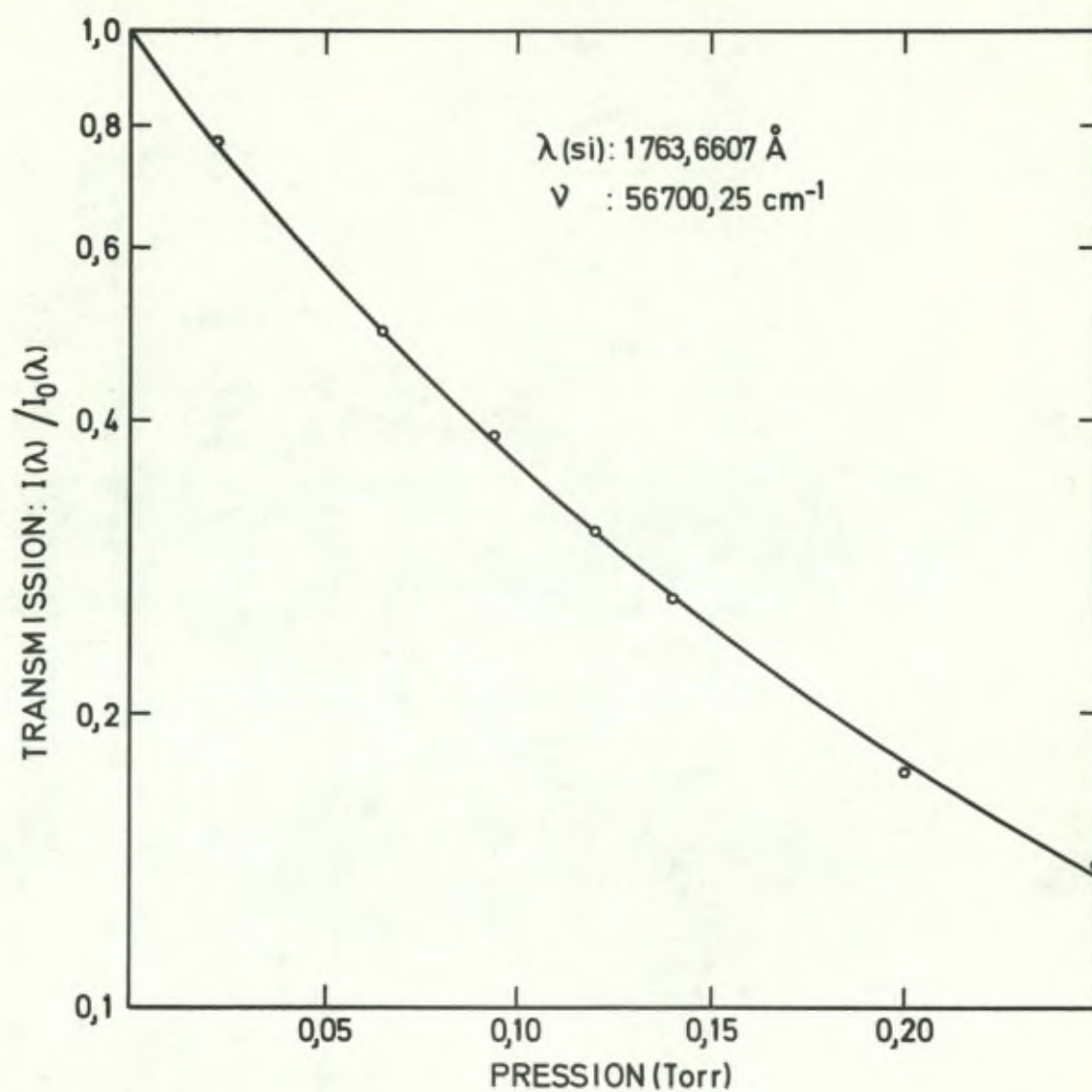


Fig. 3.5.- Variation non linéaire de la transmission de O_2 en fonction de la pression, pour la raie du silicium à $\lambda = 1763,6607 \text{ \AA}$.

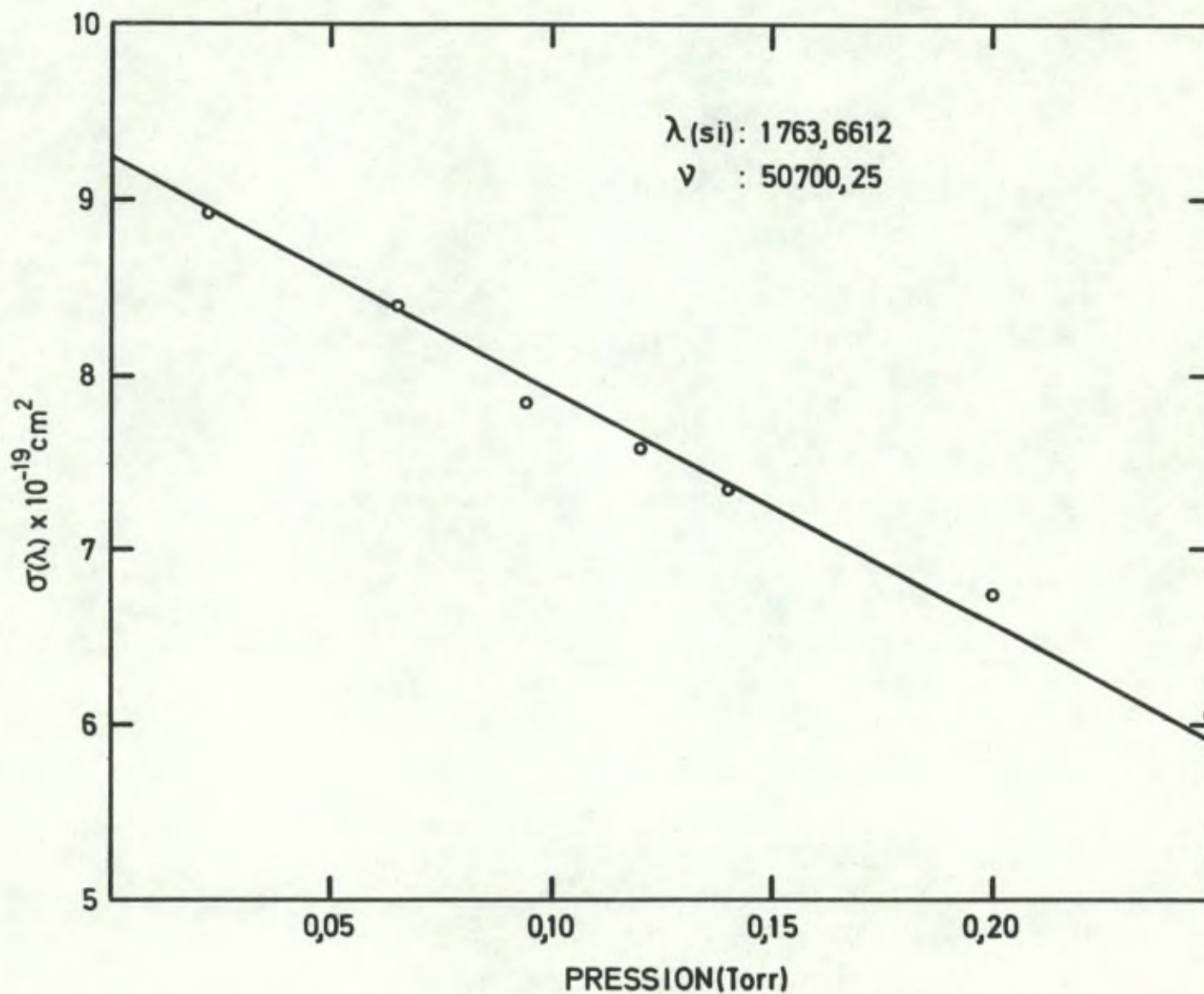


Fig. 3.6.- Diminution linéaire de la section efficace d'absorption de O_2 en fonction de la pression et extrapolation à pression nulle pour la raie du silicium à $\lambda = 1763,6607 \text{ \AA}$.

pour leurs mesures, une source lumineuse continue avec un monochromateur ayant une bande passante instrumentale de largeur finie $\Delta\lambda$. C'est le cas des mesures de Watanabe et al (1953), Blake et al (1966) et Hudson et Carter (1968b) qui ont interprété leurs résultats expérimentaux en y appliquant la théorie de Nielsen, Thornton et Dale (1944) et Hudson et Carter (1968a) reliant la mesure des sections efficaces d'absorption dans un spectre de raies à la largeur de la bande passante instrumentale.

Dans le cas particulier de nos mesures à 1763,6607 Å, 1766,3541 Å et 1776,8241 Å, auxquelles la loi de Beer-Lambert ne peut être appliquée pour les raisons que nous venons d'expliquer, nous avons tenté de représenter la variation de $I(\lambda)/I_0(\lambda)$ observée lors des expériences en utilisant la relation proposée par Hudson et Carter (1968a).

$$\frac{I(\lambda', \Delta\lambda)}{I_0(\lambda', \Delta\lambda)} = \frac{\int_{\lambda' - \Delta\lambda}^{\lambda' + \Delta\lambda} S(\lambda) G(\lambda) \exp \left[- \sigma(\lambda) nd \right] d\lambda}{\int_{\lambda' - \Delta\lambda}^{\lambda' + \Delta\lambda} S(\lambda) G(\lambda) d\lambda} \quad (3.12)$$

Dans cette relation, $I_0(\lambda', \Delta\lambda)$ et $I(\lambda', \Delta\lambda)$ représentent les intensités lumineuses mesurées à la longueur d'onde λ' , respectivement en l'absence et en présence d'oxygène dans le tube d'absorption et intégrées dans l'intervalle de longueur d'onde $\Delta\lambda$ correspondant à la largeur de la bande passante instrumentale. $S(\lambda)$ représente l'intensité de la source lumineuse éclairant la fente d'entrée et $G(\lambda)$ est la fonction de fente du monochromateur. Dans le cas d'une source lumineuse continue, $S(\lambda)$ varie extrêmement peu dans l'intervalle d'intégration et peut dès lors, être négligé dans la relation (3.12). L'exponentielle du numérateur est l'expression même de la loi de Beer-Lambert (voir relation 3.1) où $\sigma(\lambda)$ varie suivant la fonction représentant le profil de la raie ou du groupe de raies du spectre d'absorption, présentes dans l'intervalle de mesure $\Delta\lambda$.

On remarquera que cette relation se réduit à l'expression simple de la loi de Beer-Lambert si la résolution de l'instrument de mesure est telle que la section efficace d'absorption puisse être considérée comme une constante dans l'intervalle d'intégration. C'est pourquoi nous avons pu l'appliquer pour la plupart de nos mesures, étant donné la haute résolution que nous a procurée l'utilisation d'une source spectrale. L'association d'une telle source et d'un monochromateur à faible pouvoir résolvant ($0,6 \text{ \AA}$ à 2000 \AA ; voir 2.2.3.) permet de considérer que toute l'énergie lumineuse de la raie du silicium à $1763,6607 \text{ \AA}$ par exemple, passe par la fente de sortie du monochromateur et est proportionnelle à l'intensité lumineuse mesurée à cette longueur d'onde, en l'absence d'oxygène dans le tube d'absorption.

En admettant par hypothèse un profil de Doppler pour les raies d'émission, en raison de la faible pression qui règne dans le tube à décharge, l'intensité lumineuse incidente $I_o(\nu', \Delta D)$ mesurée par le photomultiplicateur peut être valablement représentée par la relation :

$$I_o(\nu', \Delta D) = \int_{\nu' - \Delta D}^{\nu' + \Delta D} I_{\nu'}^* \cdot \exp - \left[[2(\nu - \nu') / \Delta D]^2 \ln 2 \right] d\nu \quad (3.13)$$

où, pour des raisons de calcul, les nombres d'onde ν et ν' (cm^{-1}) ont été utilisés au lieu des longueurs d'onde correspondantes λ et λ' (\AA) et où $I_{\nu'}^*$ et $\Delta D (\text{cm}^{-1})$ représentent respectivement l'intensité au maximum et la largeur de Doppler, à mi-hauteur de la raie considérée.

Dès lors, la relation (3.12) peut s'écrire :

$$\frac{I(\nu', \Delta D)}{I_o(\nu', \Delta D)} = \frac{\int_{\nu' - \Delta D}^{\nu' + \Delta D} I_{\nu'}^* \cdot \exp - \left[[2(\nu - \nu') / \Delta D]^2 \ln 2 + \frac{\sigma_i n d}{1 + [2(\nu - \nu_i) / \Delta L]^2} \right] d\nu}{\int_{\nu' - \Delta D}^{\nu' + \Delta D} I_{\nu'}^* \cdot \exp - \left[[2(\nu - \nu') / \Delta D]^2 \ln 2 \right] d\nu} \quad (3.14)$$

où le second terme de l'exponentielle du numérateur est fonction du nombre ($nd:cm^{-2}$) de particules absorbantes situées sur le trajet optique et contient au voisinage du maximum σ_i , la variation de la section efficace d'absorption de l'oxygène pour une raie de nombre d'ondes ν_i dont le profil de Lorentz a une largeur à mi-hauteur représentée par $\Delta L(cm^{-1})$. Le nombre d'onde ν' , très proche de ν_i est celui de la raie d'émission dont l'intensité maximum I_{ν}^* , est une constante qui se simplifie dans la relation (3.14).

Le choix d'un profil de Lorentz pour les raies de rotation du spectre d'absorption de la molécule d'oxygène est en accord avec le travail de Hudson et Carter (1968b) et, puisque la plupart des bandes du système de Schumann-Runge présentent des indices de prédissociation (Flory, 1936), on peut alors admettre un profil de raie Lorentzien (Rice, 1930) dont la largeur à mi-hauteur dépend de la probabilité de prédissociation pour les différents niveaux de vibration concernés (Carroll, 1959 ; Murrel et Taylor, 1969 ; Riess et Ben Aryeh, 1969).

Afin d'illustrer la validité des hypothèses formulées, nous présentons à la figure 3.7 le résultat du calcul de la transmission $I(\nu',\Delta D)/I_0(\nu',\Delta D)$ de la raie du silicium à $\nu' = 56700,25 \text{ cm}^{-1}$ ($1763,6607 \text{ \AA}$) par les deux raies de rotation de l'oxygène, 16-0, $3P_1$ et 17-0, $11P_2$, en superposition à $\nu_i = 56700,37 \text{ cm}^{-1}$ ($1763,6569 \text{ \AA}$).

Dans ce graphique, où figurent également les valeurs expérimentales, chaque courbe calculée théoriquement, représente pour différentes valeurs de la largeur de Lorentz ΔL attribuée aux raies de l'oxygène, la variation de $I(\nu',\Delta D)/I_0(\nu',\Delta D)$ en fonction de nd .

La largeur de Doppler ΔD , attribuée dans le calcul à la raie du silicium est de $0,6 \text{ cm}^{-1}$. Si cette valeur peut paraître élevée, étant donné qu'elle correspond à une température d'émission de l'ordre de 8000 à 9000°K, elle est néanmoins en accord avec le travail de Radziemski et Andrew (1965)

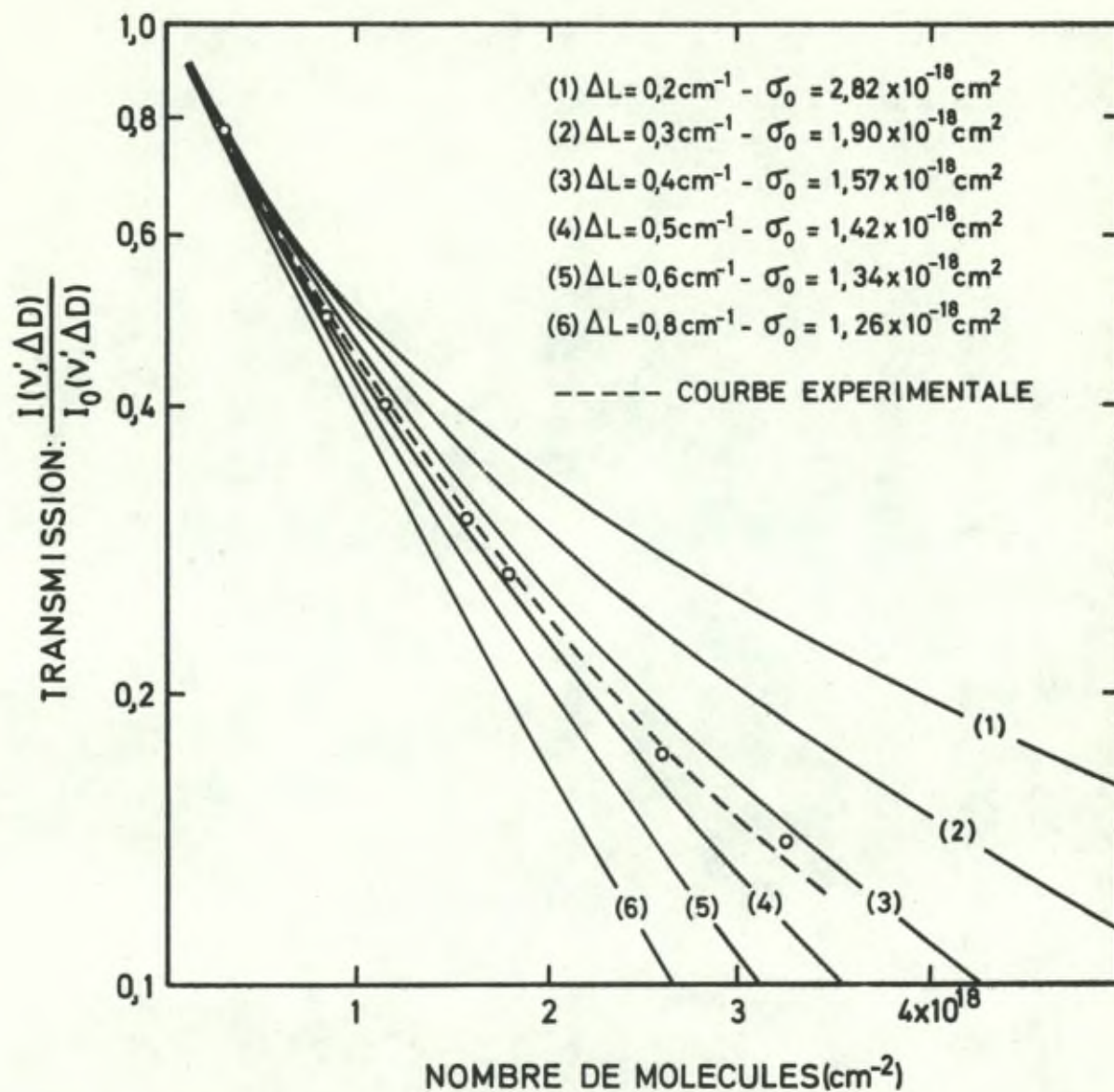


Fig. 3.7.- Représentation théorique de $\frac{I(v',\Delta D)}{I_0(v',\Delta D)}$ en fonction du nombre des molécules (cm^{-2}). Ce graphique a été établi à partir de la relation (3.14) en attribuant une largeur $\Delta D = 0,6 \text{ cm}^{-1}$ à la raie silicium à $56700,37 \text{ cm}^{-1}$.

qui, pour six raies intenses situées entre 1976 et 1988 Å (voir 2.2.2.1.) fournissent les valeurs de 0,023 à 0,026 \pm 0,006 Å, mesurées à partir d'enregistrements microphotométriques de spectres obtenus à très haute résolution (0,006 Å).

Bien qu'elle ne doive être considérée que comme une approximation du phénomène réel par une représentation théorique, la figure 3.7 montre notamment que les valeurs expérimentales de la transmission reprises de la figure 3.5 peuvent être valablement représentées par les courbes calculées, si on attribue une largeur de Lorentz de 0,4 à 0,5 cm^{-1} aux raies de l'oxygène et, en fonction de cette largeur, une section efficace d'absorption maximum (σ_1) située entre $1,58 \times 10^{-18}$ et $1,43 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$. Ces valeurs ne sont pas en désaccord avec la valeur de $9,25 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ mesurée expérimentalement dans l'intervalle $\Delta D = 0,6 \text{ cm}^{-1}$ de la raie du silicium située à $0,12 \text{ cm}^{-1}$ des raies de l'oxygène en superposition à $56700,37 \text{ cm}^{-1}$, puisque les valeurs de $\sigma(v')$ extrapolées à $nd = 0$ à partir des courbes calculées pour $\Delta L = 0,4$ et $0,5 \text{ cm}^{-1}$ sont respectivement de $8,8 \times 10^{-19}$ et $8,9 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$.

La largeur de Lorentz, estimée de cette manière, pour les raies de rotation de l'oxygène ne peut être expliquée par un effet de collisions dues à la pression qui, dans le cas de cette mesure n'a pas excédé 0,3 Torr. Dès lors, le seul phénomène responsable d'un tel élargissement des raies doit être la prédissociation qui, comme le mentionnent Hudson et Carter (1968b), affecte les niveaux de vibration $3 \leq v' \leq 17$ de l'état $B^3\Sigma_u^-$.

Troisième catégorie : Diminution de $\sigma(\lambda)$ en fonction de la pression pour deux raies du silicium non séparées par le monochromateur.

L'effet de pression apparent, observé lors des expériences classées dans cette troisième catégorie peut être qualifié d'instrumental. Il est en relation avec celui des expériences appartenant à la deuxième catégorie et

s'est manifesté lors de mesures effectuées aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 de deux raies d'émission du silicium trop proches l'une de l'autre que pour être séparées par le monochromateur. Néanmoins, ces deux raies d'émission se situent à des distances différentes d'une ou de plusieurs raies de rotation du spectre de O_2 , à proximité desquelles la section efficace d'absorption varie d'une manière significative et a par conséquent des valeurs différentes pour les deux longueurs d'onde considérées.

La corrélation entre les effets de pression observés dans les deuxième et troisième catégories d'expériences, découle du fait qu'au voisinage d'une ou de plusieurs raies de rotation, la variation de la section efficace d'absorption de O_2 est liée au profil Lorentzien de ces raies, dont la pente des ailes, extrêmement abrupte tout près du maximum diminue progressivement au fur et à mesure qu'on s'en écarte. Dans la deuxième catégorie, la variation de $\sigma(\lambda)$ est significative pour le domaine $\Delta\lambda$ correspondant à la largeur d'une seule raie du silicium, tandis que dans la troisième, la variation de $\sigma(\lambda)$ est significative pour tout le domaine $\Delta\lambda'$ équivalant à la distance qui sépare les deux raies du silicium de longueur d'onde λ_1 et λ_2 .

En conséquence, les valeurs expérimentales de la transmission qui, dans la deuxième catégorie, s'alignent sur une courbe continue (voir figure 3.5) présentent dans la troisième deux portions de droites différentes séparées par une discontinuité nette.

Comme le montre le graphique de la figure 3.8, établi à partir des données expérimentales obtenues pour les raies du silicium à 1841,4490 et 1841,1520 Å, la représentation de la fonction $I(\lambda_1, \lambda_2)/I_0(\lambda_1, \lambda_2) = f(P)$ en graphique semi-logarithmique, présente deux portions de droites, d'ordonnée à l'origine et de coefficient angulaire différents, reliées entre elles par une courte zone de transition. La différence entre les valeurs de l'ordonnée à l'origine de ces droites, représente approximativement la différence entre les intensités lumineuses $I_0(\lambda_1)$ et $I_0(\lambda_2)$ des deux raies considérées et

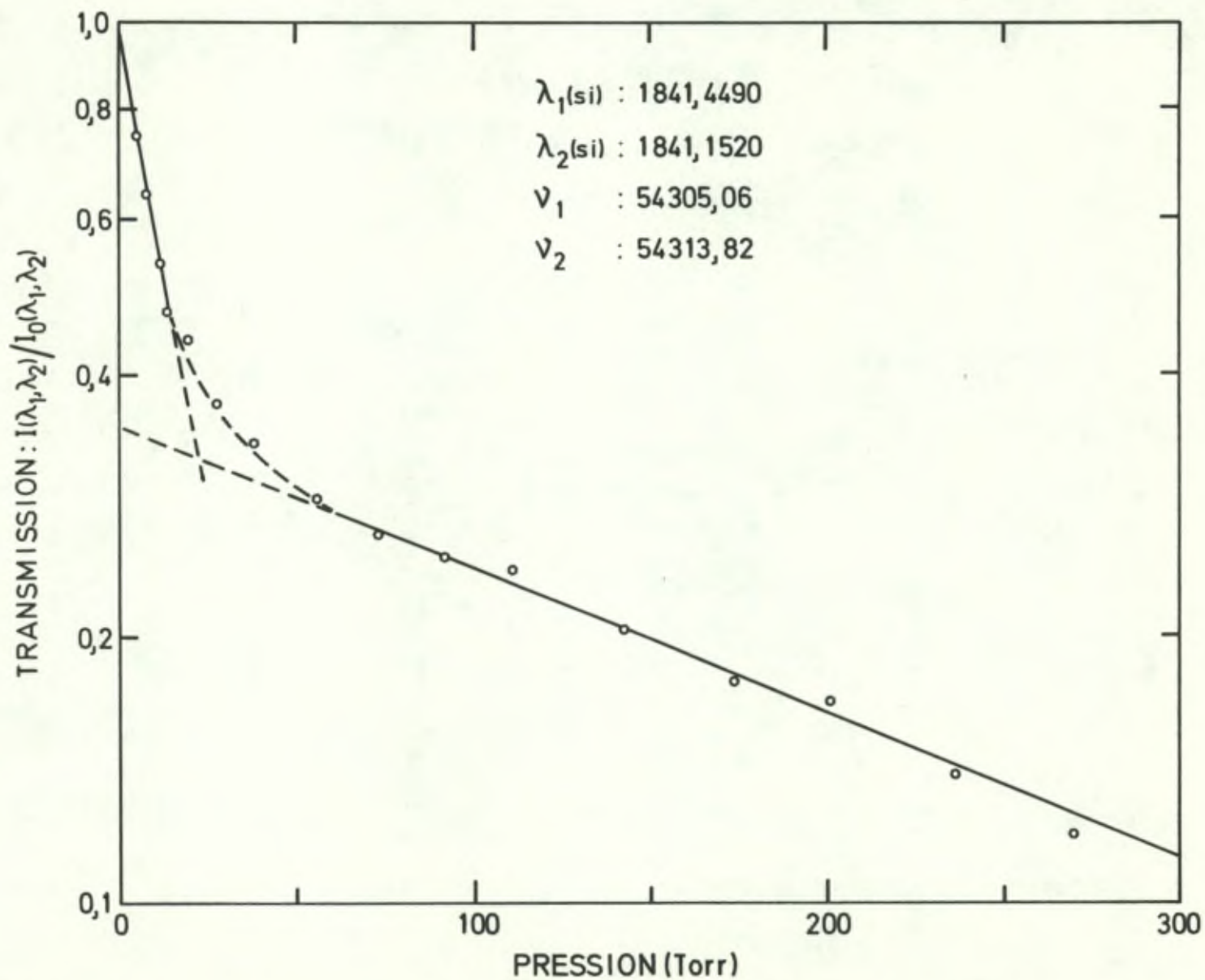


Fig. 3.8.- Variation discontinue de la transmission de O_2 en fonction de la pression pour les raies du silicium non séparées par le monochromateur à $\lambda = 1841,1520 \text{ \AA}$ et $1841,4490 \text{ \AA}$.

leur coefficient angulaire correspond à peu près aux sections efficaces d'absorption de O_2 mesurées à ces longueurs d'onde.

La différence des valeurs de l'ordonnée à l'origine des deux droites ne représente qu'approximativement la différence des intensités lumineuses $I_o(\lambda_1)$ et $I_o(\lambda_2)$ étant donné que la valeur mesurée de $I_o(\lambda_1, \lambda_2)$ représente la contribution de l'intensité lumineuse de ces deux raies, à la longueur d'onde moyenne de λ_1 et λ_2 . Quant aux deux droites obtenues, celle au coefficient angulaire le plus faible correspond exactement à l'absorption de l'oxygène à la longueur d'onde de la raie la moins absorbée. En effet, l'intensité lumineuse de cette raie diminue seulement d'une manière sensible pour des valeurs élevées de la pression auxquelles l'intensité de la raie la plus absorbée peut être pratiquement considérée comme nulle. En ce qui concerne la droite au coefficient angulaire le plus grand, elle ne représente pas exactement l'absorption de l'oxygène à la longueur d'onde de la raie la plus absorbée. Dans le domaine de pression correspondant à cette droite, chaque mesure de l'intensité lumineuse transmise $I(\lambda_1, \lambda_2)$ représente la contribution des deux termes $I(\lambda_1)$ et $I(\lambda_2)$. La vraie valeur de la section efficace d'absorption de O_2 , à la longueur d'onde de la raie la plus absorbée, ne peut dès lors être obtenue qu'en soustrayant à chaque valeur mesurée de $I(\lambda_1, \lambda_2)$ les valeurs de l'intensité lumineuse transmise à la longueur d'onde de la raie la moins absorbée. Celles-ci sont obtenues, en chaque point de mesure de $I(\lambda_1, \lambda_2)$, par extrapolation de la portion de droite au coefficient angulaire le plus faible.

En résumé, la valeur de la section efficace d'absorption de O_2 à la longueur d'onde de la raie la moins absorbée, est calculée directement à partir du coefficient angulaire de la droite de plus faible pente. La valeur de la section efficace d'absorption de O_2 à la longueur d'onde de la raie la plus absorbée, est calculée à partir du coefficient angulaire de la droite obtenue en soustrayant en chaque point de la droite de plus forte pente, les valeurs extrapolées correspondantes de la droite de plus faible pente.

Dans le Tableau 3.1. les valeurs de $\sigma(\lambda)$ déterminées par cette méthode sont marquées du signe (*).

3.4. Discussion

L'examen des données fournies au Tableau 3.1. fait apparaître une augmentation graduelle des valeurs expérimentales de la section efficace d'absorption, au fur et à mesure qu'on se rapproche de la limite de dissociation du système de bandes à 1750 Å, ainsi qu'une dispersion importante de ces valeurs en fonction de la longueur d'onde. Si l'augmentation graduelle s'explique aisément à la lumière des travaux antérieurs (Watanabe et al., 1953; Bethke, 1959b ; Blake et al., 1966 et Hudson et al. 1968b), la dispersion des valeurs expérimentales ne peut être éclaircie qu'après confrontation de nos mesures de $\sigma(\lambda)$ avec les données spectroscopiques de la littérature (Curry et Herzberg, 1934 ; Knauss et Ballard, 1935 ; Brix et Herzberg, 1954). Comme nous l'avons déjà fait remarquer lors de l'étude des deuxième et troisième catégories particulières, une relation apparaît alors entre les valeurs mesurées de la section efficace d'absorption et les différences de longueur d'onde séparant les raies de rotation de l'oxygène et les raies du silicium aux longueurs d'onde desquelles les mesures ont été effectuées. Cette relation entre la différence de longueur d'onde $|\lambda(O_2) - \lambda(Si)|$ et les valeurs de $\sigma(\lambda)$, est particulièrement bien observable aux longueurs d'onde inférieures à 1900 Å pour lesquelles l'absorption due au continuum de Herzberg devient comparativement négligeable par rapport aux bandes qui le recouvrent (Ditchburn et Young, 1962 ; Jarman et Nicholls, 1967).

Dans le but de faire apparaître cette relation d'une manière explicite, nous avons fourni une interprétation partielle de nos résultats (Ackerman, Biaumé, Nicolet, 1969) qui tendait à montrer l'influence d'une raie de rotation sur la section efficace d'absorption mesurée, même à des distances relativement grandes de son centre. Nous en reprenons à présent l'essentiel, afin de présenter la conclusion établie alors et qui constitue la base des parties ultérieures de ce travail.

A partir des données expérimentales de Bethke (1959b) relatives aux valeurs des sections efficaces d'absorption intégrées par bande, la même grandeur a été calculée pour chacune des raies de rotation de l'oxygène, à proximité desquelles la section efficace d'absorption a été mesurée à l'aide d'une raie du silicium. Ce calcul a été effectué en considérant la distribution des intensités relatives des raies de rotation dans une bande. Pour un spectre d'absorption, cette distribution s'exprime en tenant compte de la population des différents niveaux de rotation dans le niveau de vibration considéré de l'état électronique fondamental, (Herzberg, 1950) et se calcule par la relation :

$$I_{\text{abs}} = C_{\text{abs}} \cdot \nu_i \cdot \frac{hc}{kT} B_{\nu''} (N' + N'' + 1) \exp - \left[\frac{hc}{kT} B_{\nu''} N'' (N'' + 1) \right] \quad (3.15)$$

Dans cette relation où les symboles h , c , k et T ont leur signification habituelle, I_{abs} représente l'intensité lumineuse absorbée par raie et $B_{\nu''} = 1,437770 \text{ cm}^{-1}$ (Babcock et Herzberg, L.1948) est la constante de rotation du niveau de vibration initial ν'' . N' et N'' sont respectivement les nombres quantiques des niveaux de rotation supérieur et inférieur intervenant dans la transition. Dans un système $\Sigma - \Sigma$ pour lequel le changement du moment angulaire orbital $\Delta\Lambda = 0$ (cas du système de Schumann-Runge), la règle de sélection est $\Delta N = \pm 1$. De plus, dans le cas d'une molécule homonucléaire telle O_2 , seules les valeurs impaires de N'' et à fortiori paires de N' interviennent dans la relation. C_{abs} est une constante dépendant du nombre total de molécules dans le niveau de vibration initial et du changement de moment dipolaire. ν_i est le nombre d'onde correspondant à chaque transition et peut être pratiquement considéré comme constant pour toute une bande. Dès lors, n'étant intéressés que par la distribution des intensités relatives des raies de rotation, nous avons posé le produit $C_{\text{abs}} \times \nu_i$ égal à l'unité. Chaque valeur de I_{abs} ainsi obtenue est multipliée ensuite par les données de Bethke (1959b) et fournit, dans chacune des bandes, la section efficace d'absorption intégrée

par raie κ_i dont la valeur numérique correspond à la section efficace d'absorption du maximum σ_i , si on admet que la raie peut être assimilée à un rectangle de 1 cm^{-1} de largeur. Cette valeur n'est pas en désaccord avec celles fournies par Wilkinson et Mulliken (1957), Carroll (1959), Heddle (1960) et Hudson et Carter (1968b), dont les études se rapportent à l'élargissement des raies par prédissociation, et peut être considérée comme valable pour les bandes concernées par nos mesures. Dès lors, nous avons adopté comme valeurs des sections efficaces d'absorption au maximum des raies, les valeurs des sections efficaces d'absorption intégrées correspondantes et calculées pour les raies de rotation proches des raies du silicium. Nous avons ensuite porté en graphique le rapport des valeurs mesurées $\sigma(\nu, \text{Si})$ aux valeurs calculées $\sigma_i = \sigma(\nu_i, \text{O}_2)$ en fonction de la distance moyenne $\overline{\Delta\nu}(\text{cm}^{-1})$ séparant la raie ou le groupe de raies de l'oxygène, susceptibles d'avoir une réelle influence sur la valeur mesurée de la section efficace d'absorption, et la raie du silicium utilisée pour cette mesure. Cette distance moyenne a été calculée à partir de la relation :

$$\overline{\Delta\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{\sum \Delta\nu_i \sigma_i}{\sum \sigma_i} \quad (3.16)$$

où $\Delta\nu_i$ est la distance séparant la raie du silicium de chacune des raies du groupe appartenant à l'oxygène.

Le graphique de la figure 3.9, établi à partir des données fournies au tableau 3.2, montre que la présence d'une raie ou d'un groupe de raies a une réelle influence sur la valeur de la section efficace d'absorption mesurée jusqu'à des distances de l'ordre de 35 cm^{-1} (1 \AA à 1800 \AA). Les barres d'erreur indiquent seulement l'incertitude (10 %) sur les sections efficaces d'absorption mesurées. La dispersion des points doit être attribuée, d'abord à l'hypothèse faite sur la largeur constante (1 cm^{-1}) des raies de rotation, ensuite au recouvrement partiel des bandes qui affecte les valeurs des sections efficaces d'absorption intégrées de Bethke (1959b) et enfin à

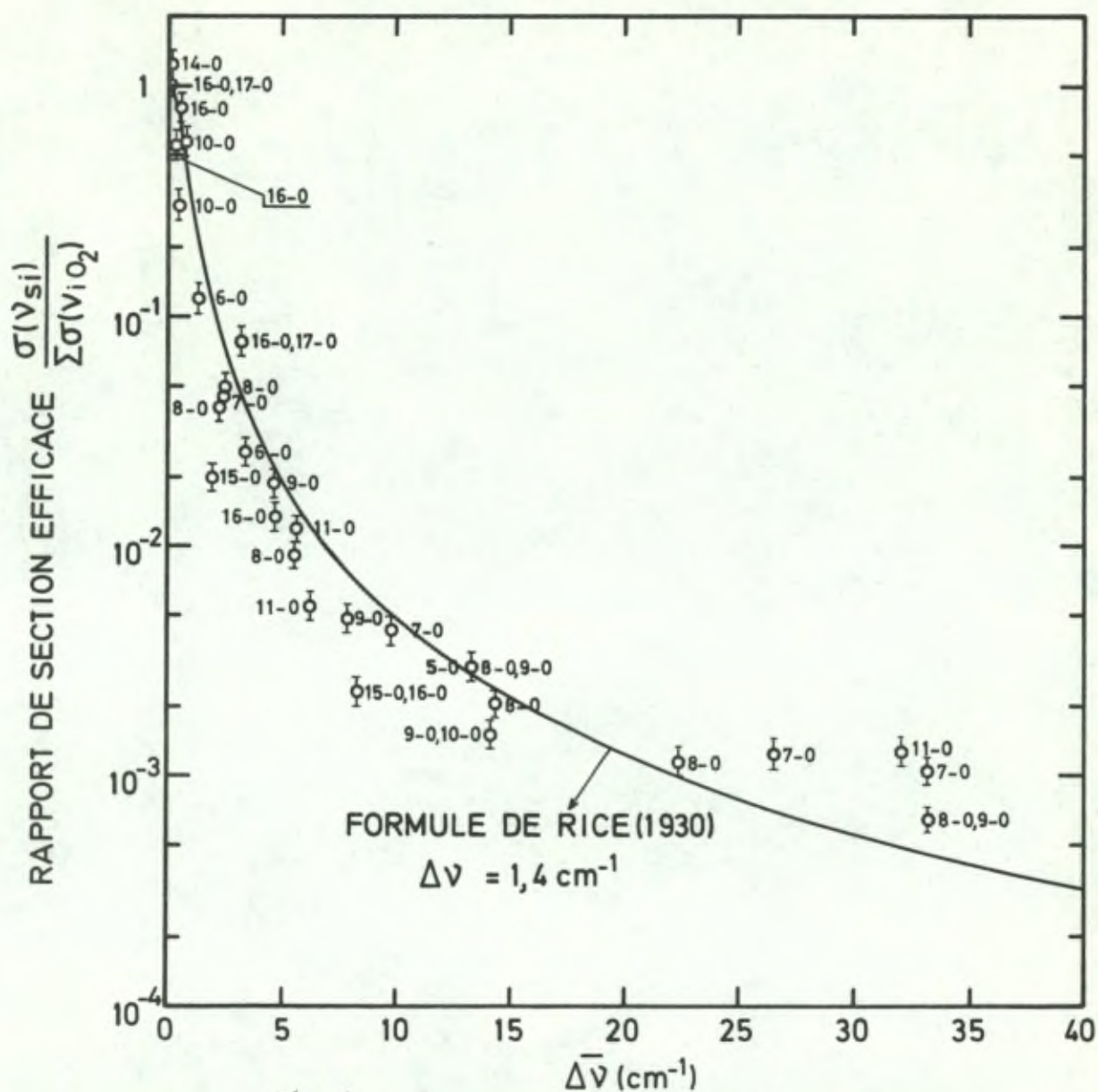


Fig. 3.9.- Rapports $\frac{\sigma(v_{Si})}{\Sigma\sigma(v_{1O_2})}$ des sections efficaces d'absorption mesurées $\sigma(v_{Si})$ aux sections efficaces d'absorption calculées au maximum des raies de rotation $\sigma(v_{1O_2})$, en fonction de la distance moyenne $\Delta\bar{\nu}$ séparant les raies du silicium et les raies de l'oxygène.

TABLEAU 3.2 : Traitement des données expérimentales du tableau 3.1.

Bande	Raie	ν_{iO_2} (cm ⁻¹)	ν_{Si} (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	$\overline{\Delta\nu}$ (cm ⁻¹)	K(v',v'')Bethke (cm)	l_{abs}	$\sigma(\nu_{iO_2})$ (cm ²)	$\sigma(\nu_{Si})$ (cm ²)	$\frac{\sigma(\nu_{Si})}{\Sigma\sigma(\nu_{iO_2})}$	
5 - 0	9R	52513,16	52502,68	10,48	13,32	$6,44 \times 10^{-19}$	0,07434	$4,79 \times 10^{-20}$	$5,26 \times 10^{-22}$	$2,99 \times 10^{-3}$	
	7P	52511,79		9,11				0,06589			$4,24 \times 10^{-20}$
	11R	52486,42		16,26				0,06664			$4,29 \times 10^{-20}$
	9R	52484,98		17,70				0,06690			$4,31 \times 10^{-20}$
6 - 0	19P	52822,55	52,819,17	3,38	3,38	$1,53 \times 10^{-18}$	0,01886	$2,89 \times 10^{-20}$	$(1,31 \times 10^{-21})$	$2,57 \times 10^{-2}$	
	21R							0,01236	$1,89 \times 10^{-20}$		$1,23 \times 10^{-21}$
6 - 0	13P	52973,36	52974,72	1,36	1,36	$1,53 \times 10^{-18}$	0,05102	$7,81 \times 10^{-20}$	$(1,79 \times 10^{-20})$	$1,20 \times 10^{-1}$	
	15R							0,04198	$6,42 \times 10^{-20}$		$1,71 \times 10^{-20}$
7 - 0	25P	53140,96	53139,09	1,87	2,41	$3,15 \times 10^{-18}$	0,00380	$1,20 \times 10^{-20}$	$8,28 \times 10^{-22}$	$4,49 \times 10^{-2}$	
	27R			4,16				0,00204			$6,43 \times 10^{-21}$
7 - 0	19P	53310,22	53310,22	38,83	33,19	$3,15 \times 10^{-18}$	0,01886	$5,94 \times 10^{-20}$	$1,50 \times 10^{-22}$	$1,05 \times 10^{-3}$	
	21R			35,26				0,01236			$3,89 \times 10^{-20}$
	21P			24,68				0,01180			$3,72 \times 10^{-20}$
	23R			28,86				0,00722			$2,27 \times 10^{-20}$
7 - 0	19P	53337,82	53337,82	11,23	9,81	$3,15 \times 10^{-18}$	0,01886	$5,94 \times 10^{-20}$	$(4,06 \times 10^{-22})$	$4,35 \times 10^{-3}$	
	21R			7,66				0,01236	$3,89 \times 10^{-20}$		$4,28 \times 10^{-22}$

TABLEAU 3.2 : Traitement des données expérimentales du tableau 3.1. (suite 1)

Bande	Raie	$\nu_{iO_2}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{Si}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$	$\bar{\Delta\nu}(\text{cm}^{-1})$	K(v',v'')Bethke (cm)	l_{abs}	$\sigma(\nu_{iO_2})$ (cm^2)	$\sigma(\nu_{Si})$ (cm^2)	$\frac{\sigma(\nu_{Si})}{\Sigma\sigma(\nu_{iO_2})}$	
7 - 0	17P	53406,61	53387,33	19,28	26,53	$3,15 \times 10^{-18}$	0,02821	$8,89 \times 10^{-20}$	$3,14 \times 10^{-22}$	$1,26 \times 10^{-3}$	
	19R	53403,52		16,19				0,01986			$6,26 \times 10^{-20}$
	19P	53349,05		38,28				0,01886			$5,94 \times 10^{-20}$
	21R	53345,48		41,85				0,01236			$3,89 \times 10^{-20}$
8 - 0	13P	54000,15	53981,93	18,22	22,40	$5,98 \times 10^{-18}$	0,05102	$3,05 \times 10^{-19}$	$(1,19 \times 10^{-21})$	$1,14 \times 10^{-3}$	
	15R	53995,18		13,25				0,04198			$2,51 \times 10^{-19}$
	15P	53953,38		28,55				0,03936			$2,35 \times 10^{-19}$
	17R	53947,66		34,27				0,02987			$1,79 \times 10^{-19}$
8 - 0	13R	54036,76	54034,43	2,33	2,33	$5,98 \times 10^{-18}$	0,05494	$3,29 \times 10^{-19}$	$(1,40 \times 10^{-20})$ $1,31 \times 10^{-20}$	$3,98 \times 10^{-2}$	
8 - 0	7P	54104,03	54090,66	13,37	14,36	$5,98 \times 10^{-18}$	0,06589	$3,94 \times 10^{-19}$	$(2,96 \times 10^{-21})$	$2,07 \times 10^{-3}$	
	9R	54101,45		10,79				0,07434			$4,45 \times 10^{-19}$
	9P	54075,53		15,13				0,06690			$4,00 \times 10^{-19}$
	11R	54072,13		18,53				0,06664			$3,99 \times 10^{-19}$
8 - 0	7P	54104,03	54108,15	4,12	5,49	$5,98 \times 10^{-18}$	0,06589	$3,94 \times 10^{-19}$	$(6,95 \times 10^{-21})$	$9,19 \times 10^{-3}$	
	9R	54101,45		6,70				0,07434	$4,45 \times 10^{-19}$		$7,71 \times 10^{-21}$
8 - 0	5P	54126,62	54127,97	1,35	2,52	$5,98 \times 10^{-18}$	0,05637	$3,37 \times 10^{-19}$	$(3,20 \times 10^{-20})$	$4,87 \times 10^{-2}$	
	7R	54124,58		3,39				0,07530	$4,50 \times 10^{-19}$		$3,83 \times 10^{-20}$

TABLEAU 3.2. : Traitement des données expérimentales du tableau 3.1. (suite 2)

Bande	Raie	ν_{iO_2} (cm ⁻¹)	ν_{Si} (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	$\overline{\Delta\nu}$ (cm ⁻¹)	K(v',v'')Bethke (cm)	l_{abs}	$\sigma(\nu_{iO_2})$ (cm ²)	$\sigma(\nu_{Si})$ (cm ²)	$\frac{\sigma(\nu_{Si})}{\Sigma\sigma(\nu_{iO_2})}$	
8 - 0 9 - 0	1R 1P 3R	54157,56	54167,90	10,34	13,33	$5,98 \times 10^{-18}$	{	$1,63 \times 10^{-19}$	$(1,71 \times 10^{-21})$ $1,85 \times 10^{-21}$	$3,01 \times 10^{-3}$	
		54152,63		15,27				$8,15 \times 10^{-20}$			
	23P _{2,3} 23P ₁	54158,95	8,95	$3,05 \times 10^{-19}$							
		54157,91	9,99	$4,38 \times 10^{-20}$ $2,19 \times 10^{-20}$							
8 - 0 9 - 0	1R 1P 3R	54157,56	54185,26	27,70	33,23	$5,98 \times 10^{-18}$	{	$1,63 \times 10^{-19}$	$(5,50 \times 10^{-22})$ $5,12 \times 10^{-22}$	$6,43 \times 10^{-4}$	
		54152,63		32,63				$8,15 \times 10^{-20}$			
	23P _{2,3} 23P ₁	54158,95		26,31		$3,05 \times 10^{-19}$					
		54157,91		17,35		$4,38 \times 10^{-20}$ $2,19 \times 10^{-20}$					
	23R _{2,3} 23R ₁	54219,46		34,20		$0,00462$ $0,00231$	$9,49 \times 10^{-18}$	{			$4,57 \times 10^{-20}$
		54218,63		33,37		$2,29 \times 10^{-20}$					
	21R _{2,3} 21P ₁	54232,31		47,05		$0,00482$ $0,00241$	$9,49 \times 10^{-18}$	{			$7,46 \times 10^{-20}$
		54231,54		46,28		$3,73 \times 10^{-20}$					
9 - 0	21P _{2,3} 21P ₁	54232,31	54236,70	4,39	4,65	$9,49 \times 10^{-18}$	{	$7,46 \times 10^{-20}$	$(2,06 \times 10^{-21})$ $(2,11 \times 10^{-21})$	$1,88 \times 10^{-2}$	
		54231,54		5,16				$3,73 \times 10^{-20}$			
10 - 0	29P _{2,3} 29P ₁	54306,24	54305,06	1,18	0,81	$1,38 \times 10^{-17}$	{	$8,80 \times 10^{-21}$	$(6,57 \times 10^{-21})$ $7,54 \times 10^{-21}$	$5,71 \times 10^{-1}$	
		54304,99		0,07				$4,40 \times 10^{-21}$			
9 - 0 10 - 0	19P _{2,3} 19P ₁	54299,41	54313,82	14,41	14,15	$9,49 \times 10^{-18}$	{	$1,19 \times 10^{-19}$	$(2,95 \times 10^{-22})$ $2,87 \times 10^{-22}$	$1,49 \times 10^{-3}$	
		54298,82		15,00				$5,97 \times 10^{-20}$			
	29P _{2,3} 29P ₁	54306,24		7,58		$0,01258$ $0,00629$	$1,38 \times 10^{-17}$	{			$8,83 \times 10^{-21}$
		54304,99		8,83		$0,00064$ $0,00032$					$4,42 \times 10^{-21}$

TABLEAU 3.2 : Traitement des données expérimentales du tableau 3.1. (suite 3)

Bande	Raie	$\nu_{iO_2} (cm^{-1})$	$\nu_{Si} (cm^{-1})$	$\Delta\nu (cm^{-1})$	$\overline{\Delta\nu} (cm^{-1})$	$K(v',v'')\text{Bethke}$ (cm)	I_{abs}	$\sigma(\nu_{iO_2})$ (cm^2)	$\sigma(\nu_{Si})$ (cm^2)	$\frac{\sigma(\nu_{Si})}{\Sigma\sigma(\nu_{iO_2})}$
9 - 0	13P _{2,3} 13P ₁ 15R _{2,3} 15R ₁	54462,62 54462,35 54454,76 54454,46	54451,10	11,52 11,25 3,66 3,36	7,87	$9,49 \times 10^{-18}$	{ 0,03400 0,01700 0,02798 0,01399	$3,23 \times 10^{-19}$ $1,61 \times 10^{-19}$ $2,66 \times 10^{-19}$ $1,33 \times 10^{-19}$	($5,27 \times 10^{-21}$) $4,24 \times 10^{-21}$	$4,80 \times 10^{-3}$
10 - 0	3P	55037,46	55037,96	0,50	0,50	$1,38 \times 10^{-17}$	0,03883	$5,29 \times 10^{-19}$	$1,60 \times 10^{-19}$	$3,02 \times 10^{-1}$
11 - 0	17P _{2,3} 17P ₁ 19R _{2,3} 19R ₁ 19P _{2,3} 19P ₁ 21R _{2,3} 21R ₁	55161,60 55160,43 55142,60 55141,44 55096,74 55095,69 55074,86 55072,41	55124,38	37,22 36,05 18,22 17,06 27,64 28,69 49,52 51,97	32,07	$1,91 \times 10^{-17}$	{ 0,01881 0,00940 0,01324 0,00662 0,01257 0,00629 0,00824 0,00412	$3,59 \times 10^{-19}$ $1,80 \times 10^{-19}$ $2,53 \times 10^{-19}$ $1,26 \times 10^{-19}$ $2,40 \times 10^{-19}$ $1,20 \times 10^{-19}$ $1,57 \times 10^{-19}$ $7,87 \times 10^{-20}$	($1,51 \times 10^{-21}$) $1,90 \times 10^{-21}$	$1,25 \times 10^{-3}$
11 - 0	13P	55270,31	55275,96	5,65	5,65	$1,91 \times 10^{-17}$	0,05102	$9,74 \times 10^{-19}$	$1,15 \times 10^{-20}$	$1,18 \times 10^{-2}$
11 - 0	11P 13R	55314,84 55302,35	55309,38	5,46 7,08	6,23	$1,91 \times 10^{-17}$	{ 0,06109 0,05494	$1,17 \times 10^{-18}$ $1,05 \times 10^{-18}$	$1,21 \times 10^{-20}$	$5,45 \times 10^{-3}$
14 - 0	7P _{2,3}	55280,37	56280,19	0,18	0,18	$2,87 \times 10^{-17}$	0,04392	$1,26 \times 10^{-18}$	$1,58 \times 10^{-18}$	1,25
15 - 0	9R ₃ 9R ₂ 9R ₁	56470,00 56469,41 56465,75	56467,75	2,25 1,66 2,01	1,97	$2,89 \times 10^{-17}$	{ 0,02478 0,02478 0,02478	$7,14 \times 10^{-19}$ $7,14 \times 10^{-19}$ $7,14 \times 10^{-19}$	$4,24 \times 10^{-20}$	$1,98 \times 10^{-2}$

TABLEAU 3.2. : Traitement des données expérimentales du tableau 3.1. (suite 4)

Bande	Raie	$\nu_{iO_2}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{Si}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$	$\bar{\Delta\nu}(\text{cm}^{-1})$	$K(\nu',\nu'')$ Bethke (cm)	l_{abs}	$\sigma(\nu_{iO_2})$ (cm^2)	$\sigma(\nu_{Si})$ (cm^2)	$\frac{\sigma(\nu_{Si})}{\Sigma\sigma(\nu_{iO_2})}$	
15 - 0	7P _{2,3}	56488,60	56477,09	11,51	8,29	$2,89 \times 10^{-17}$	0,04392	$1,27 \times 10^{-18}$	$1,23 \times 10^{-20}$	$2,35 \times 10^{-3}$	
	7P ₁	56485,54		8,45				0,02196			$6,35 \times 10^{-19}$
	9R ₃	56470,00		7,09				0,02478			$7,14 \times 10^{-19}$
	9R ₂	56469,41		7,68				0,02478			$7,14 \times 10^{-19}$
	9R ₁	56465,75		11,34				0,02478			$7,14 \times 10^{-19}$
16 - 0	15R ₃	56481,92		4,83		$2,80 \times 10^{-17}$	0,01399	$3,90 \times 10^{-19}$			
	15R ₂	56479,69		2,60				0,01399			$3,90 \times 10^{-19}$
	15R ₁	56472,60		2,49				0,01399			$3,90 \times 10^{-19}$
16 - 0	9P ₁	56613,38	56613,79	0,41	0,41	$2,80 \times 10^{-17}$	0,02230	$6,24 \times 10^{-19}$	$3,46 \times 10^{-19}$	$5,54 \times 10^{-1}$	
16 - 0	9R ₁	56627,72		4,59	4,69	$2,80 \times 10^{-17}$	0,02478	$6,94 \times 10^{-19}$	$2,65 \times 10^{-20}$	$1,36 \times 10^{-2}$	
	9P ₃	56618,84		4,29				0,02230			$6,24 \times 10^{-19}$
	9P ₂	56617,93		5,20				0,02230			$6,24 \times 10^{-19}$
16 - 0	9R ₃	56633,90	56637,28	3,38	3,19	$2,80 \times 10^{-17}$	0,02478	$6,94 \times 10^{-19}$	$1,42 \times 10^{-19}$	$7,76 \times 10^{-2}$	
	9R ₂	56633,32		3,96				0,02478			$6,94 \times 10^{-19}$
17 - 0	13P ₁	56635,58		1,70		$2,60 \times 10^{-17}$	0,01701	$4,42 \times 10^{-19}$			
16 - 0	7P _{2,3}	56655,68	56656,27	0,59	0,59	$2,80 \times 10^{-17}$	0,04392	$1,23 \times 10^{-18}$	$1,00 \times 10^{-18}$	$8,13 \times 10^{-1}$	
16 - 0	3P ₁	56700,37	56700,25	0,12	0,12	$2,80 \times 10^{-17}$	0,01278	$3,58 \times 10^{-19}$	$9,25 \times 10^{-19}$	1,04	
17 - 0	11P ₂	56700,37				$2,60 \times 10^{-17}$	0,02036	$5,29 \times 10^{-19}$			

Les valeurs de $\sigma(\nu_{Si})$ figurant entre parenthèses ont été obtenues à l'aide du tube d'absorption de 217 cm.

Les rapports $\frac{\sigma(\nu_{Si})}{\Sigma\sigma(\nu_{iO_2})}$ ont été calculés à partir des valeurs obtenues avec le tube d'absorption de 400,5 cm.

Les nombres d'onde (ν_{iO_2}) des raies de l'oxygène proviennent des travaux de Brix et Herzberg (1954) pour les bandes 14-0 à

17-0 et de Ackerman et Biaumé (1970) pour les bandes 5-0 à 11-0.

l'incertitude sur les nombres d'onde des raies de rotation pour les bandes où leur élargissement par prédissociation est important. La courbe représente le profil Lorentzien d'une raie élargie par prédissociation, établi à partir de la formule de Rice (1930). Une largeur à mi-hauteur de profil, de $1,4 \text{ cm}^{-1}$ a dû être choisie afin d'obtenir le meilleur accord avec les valeurs expérimentales.

La variation de la largeur de raie lorsqu'on passe d'une bande à une autre sera discutée au chapitre 4 ; elle est en fait responsable de la dispersion des points par rapport à la courbe de la figure 3.9 qui ne représente qu'un profil moyen.

3.5 Conclusion

Les résultats concrétisés par la figure 3.9 démontrent que les raies de rotation de l'oxygène sont très élargies par la prédissociation affectant le système de Schumann-Runge (Hudson et Carter, 1968b). De plus, l'existence sous les bandes, d'un continuum d'absorption attribué par Wilkinson et Mulliken (1957) à une transition entre l'état fondamental $X \text{ } ^3\Sigma_g^-$ et l'état répulsif $^3\Pi_u$ n'est pas nécessaire étant donné que toutes nos mesures de sections efficaces effectuées entre les raies de rotation peuvent être expliquées par l'effet de recouvrement des ailes de ces raies.

En fait, la seule représentation correcte de l'absorption de l'oxygène moléculaire dans le système de Schumann-Runge est celle que peut fournir le calcul d'un spectre théorique rendant compte des valeurs des sections efficaces d'absorption mesurées aux longueurs d'onde d'un spectre d'émission. Le calcul d'un tel spectre exige, au préalable, une connaissance précise et complète de la longueur d'onde et de la largeur de toutes les raies de rotation et il est requis également, pour toutes les bandes, des valeurs de la section efficace d'absorption intégrée. Une telle détermination sera présentée aux chapitres 4 et 5.

CHAPITRE 4.

NOUVELLE DETERMINATION DE LA STRUCTURE DE ROTATION

4.1. Introduction

Le spectre de l'oxygène moléculaire dans le système ($B^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$) des bandes d'absorption de Schumann-Runge a été, depuis de nombreuses années, le sujet de diverses études spectroscopiques.

Observées par Runge (1921) dans la région de 3000 à 4500 Å, ces bandes furent analysées en émission par Lochte-Holtgreven et Dieke (1929) et par Feast (1949, 1950).

Dans la région de 1750 Å à 2000 Å, leur analyse fut entreprise en absorption par Curry et Herzberg (1934) étudiant la structure de rotation des bandes 1-0 à 5-0 et 4-1 à 7-1, par Knauss et Ballard (1935) observant les bandes 4-0 à 15-0 et enfin par Brix et Herzberg (1954) qui, lors d'une étude détaillée des bandes 12-0 à 21-0, ont donné pour la limite de dissociation du système la valeur de $57128 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ($1750,5 + 0,2 \text{ Å}$).

Récemment, Ogawa (1966), Hudson et Carter (1968b) et en particulier Ackerman, Biaumé et Nicolet (1969) ont fait remarquer que des mesures plus précises que les longueurs d'onde disponibles dans la littérature s'avéraient nécessaires pour plusieurs bandes du système de Schumann-Runge.

Cette remarque concerne particulièrement les mesures de Knauss et Ballard (1935) qui présentent, d'une part, des erreurs accidentelles probablement dues au trop faible pouvoir résolvant de leur spectrographe et, d'autre part, une différence systématique d'environ $-0,07 \text{ Å}$ (mentionnée par Hudson et Carter, 1968 b) avec les mesures de Curry et Herzberg (1934) et de Brix et Herzberg (1954).

Comme il est requis, dans une détermination des valeurs absolues de l'absorption des raies de rotation, de connaître les longueurs d'onde avec une grande précision, nous avons entrepris de nouvelles mesures (Ackerman et Biaumé, 1970) des longueurs d'onde du spectre d'absorption de O_2 , de la bande 0-0 à la bande 13-0, afin de les relier aux données de Brix et Herzberg (1954). C'est l'objet de ce chapitre de présenter les détails relatifs au mode opératoire, à la méthode de calcul et également aux phénomènes de prédissociation présents dans les bandes.

4.2 Technique expérimentale et instrumentation

4.2.1. Spectrographe

Le spectrographe à vide du type Eagle de 3m de distance focale, de la Division de Physique pure du Conseil National de Recherches du Canada à Ottawa, a été utilisé. Son schéma est repris à la figure 4.1. A quelques légères modifications près, cet appareil présente l'avantage d'être le même instrument que celui qu'ont utilisé Brix et Herzberg (1954).

Le spectrographe était équipé d'un réseau concave Bausch et Lomb de 299,83 cm de distance focale renforcé à $21,6^\circ$ soit 6000 \AA dans le premier ordre. Ce réseau présentait une surface aluminisée utile de 150 mm x 65 mm gravée de 1200 traits par mm et recouverte de MgF_2 . Il était utilisé dans le quatrième ordre.

Dans le cas particulier de mesures en absorption, il est essentiel d'éliminer du spectre le chevauchement des ordres inférieurs. Ceci a été réalisé au moyen d'un petit prisme cylindrique, décrit par Curry et Herzberg (1934), qui, placé à distance adéquate de la fente du spectrographe, y projette une image linéaire de la source lumineuse dans un domaine de longueur d'onde restreint.

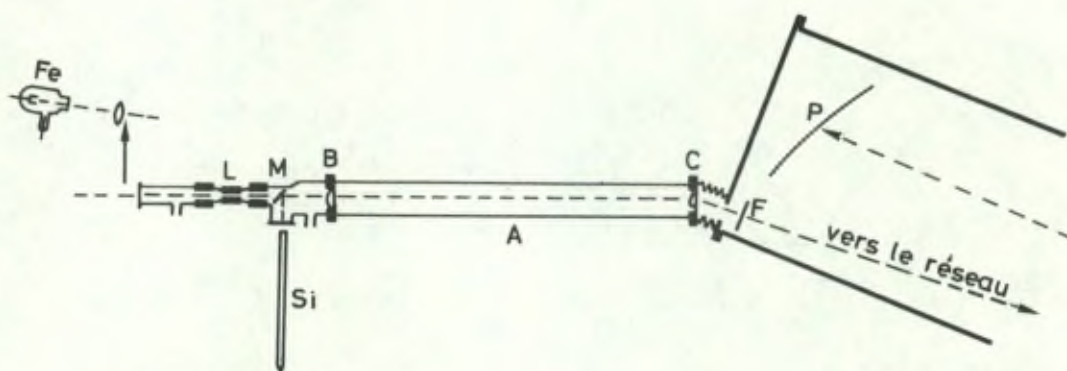


Fig. 4.1.- Schéma de l'appareil de mesure.

A : tube d'absorption, B : lentille de collimation,
 C : prisme cylindrique, F : fente du spectrographe,
 Fe : tube à cathode creuse, L : tube de Lyman,
 M : miroir amovible, P : plaque photographique,
 Si : tube à décharge sans électrode.

La fente du spectrographe, réglable en largeur de 0 à 500 μm a été utilisée pour toutes les expériences avec une ouverture de 20 μm sur une hauteur de 5 mm. A cette ouverture correspond un pouvoir résolvant de 0,012 \AA , en considérant pour le quatrième ordre la dispersion moyenne égale à 0,6 $\text{\AA}/\text{mm}$ sur la plaque photographique.

La caméra contenant les plaques sensibles de 5 cm x 45 cm était réglable en hauteur par commande extérieure à l'instrument. Elle permettait ainsi de prendre plusieurs spectres sur une même plaque sans modifier le vide réalisé à l'intérieur du spectrographe.

4.2.2. Tube d'absorption

Le tube d'absorption en verre pyrex, d'une longueur de 1,25 m, était monté sur un banc d'optique. Il était séparé du spectrographe par le prisme cylindrique et de la source lumineuse par une lentille plan convexe destinée à réaliser un faisceau lumineux parallèle à l'intérieur du tube d'absorption. Le banc d'optique fixé par une extrémité à un pivot situé à la verticale du prisme cylindrique permettait sans modifier l'appareil d'amener le dispositif (tube d'absorption et sources) dans des positions d'incidence correspondant à différentes régions spectrales dans les divers ordres du réseau. Ainsi, chaque position du banc d'optique nous permet de couvrir dans le quatrième ordre un domaine d'environ 270 \AA sur la plaque photographique.

Pour la mesure des bandes 13-0 à 2-0 les pressions d'oxygène requises dans le tube d'absorption ont été de 0,4 - 1 - 3 - 10 - 25 - 100 et 760 Torr. Les bandes 1-0 et 0-0 ont été analysées en remplissant le tube et le spectrographe par de l'oxygène à la pression d'une atmosphère.

Dans ce large domaine de pression, nous avons pu observer également les bandes d'absorption correspondant aux transitions impliquant le niveau $v'' = 1$ de l'état électronique fondamental, de la bande 13-1 à la bande 2-1.

4.2.3. Sources lumineuses

Une source lumineuse du type de Lyman a été utilisée pour l'analyse du spectre d'absorption. A commande manuelle ou automatique, cette source produisait des éclairs successifs par décharge à 12.000 Volts d'un condensateur de 2,5 μf . Cette décharge avait lieu au sein d'un cylindre en céramique de 3 mm de diamètre intérieur dans lequel circulait un courant d'argon à basse pression.

Deux sources de raies ont été utilisées de manière à superposer au spectre d'absorption un spectre d'émission de référence. Il s'agissait d'une part, de l'arc au fer produit par un tube à cathode creuse et d'autre part, de la lampe à décharge sans électrode décrite au chapitre 2 et contenant du tétrachlorure de silicium et de l'hélium à basse pression.

Le tube à cathode creuse était placé dans le prolongement du tube de Lyman, tandis que la lampe au silicium était montée perpendiculairement au même tube dans lequel un petit miroir amovible permettait de renvoyer le faisceau lumineux dans la direction du spectrographe. La figure 4.2 montre les détails de cette disposition.

Le spectre de l'arc au fer a été analysé dans le deuxième ordre du réseau tandis que celui du silicium, comme le spectre d'absorption de l'oxygène, était analysé dans le quatrième ordre.

Nous disposions ainsi d'un calibrage de la plaque photographique par les raies du fer comprises entre 4000 et 3000 Å et par les raies du silicium entre 2000 et 1500 Å .

Les longueurs d'onde des raies du fer données pour l'air par les tables de Harrisson (1939) et analysées dans le deuxième ordre du réseau, ont été corrigées pour le vide en utilisant les tables de conversion de

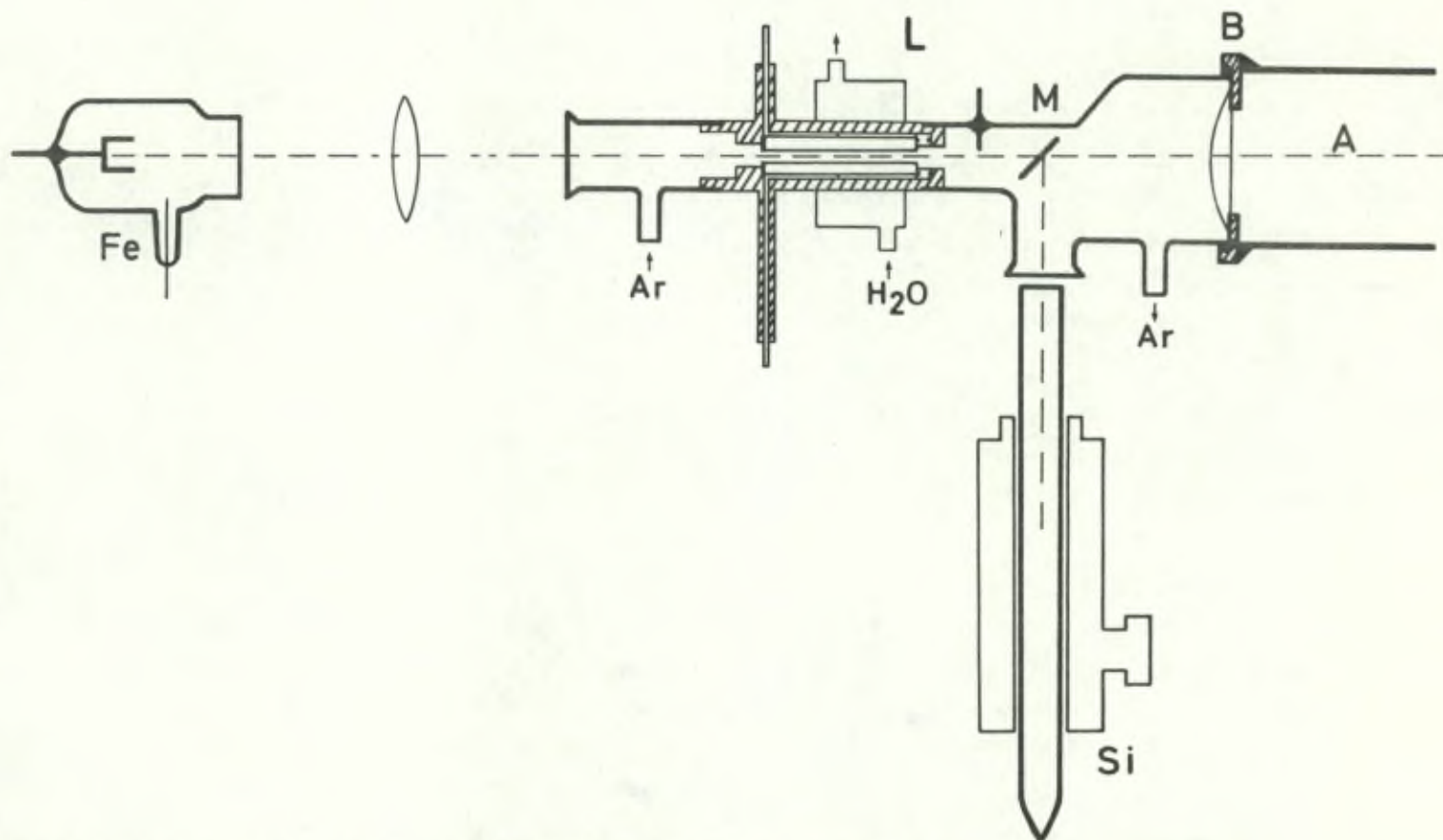


Fig. 4.2.- Disposition des sources (détail de la figure 4.1).
 A : tube d'absorption, B : lentille de collimation,
 Fe : tube à cathode creuse, L : tube de Lyman,
 M : miroir amovible, Si : tube à décharge sans élec-
 trode.

Edlén (1953). Les valeurs ainsi obtenues divisées par un facteur 2 ont fourni des longueurs d'onde standards pour le quatrième ordre.

Tous les spectres ont été photographiés sur plaques Ilford Q2 et un nombre d'éclairs variant de 100 à 450 fut nécessaire pour l'observation des bandes. Pour les spectres de référence, des temps d'exposition de 1 à 20 min. furent requis. Le détail de ces données est repris au Tableau 4.1.

4.3. Détermination des longueurs d'onde

Chaque plaque photographique a été analysée au moyen d'un micro-comparateur équipé d'un système de positionnement photoélectrique du type décrit par Tomkins et Fred (1951). L'instrument utilisé permettait, sur une longueur de 20 cm, d'effectuer des mesures à 0,5 μm près. Il était raccordé à une console perforatrice de cartes destinées au programme de calcul des longueurs d'onde effectué sur ordinateur.

Les longueurs d'onde standards des raies de l'arc au fer ont servi de référence pour établir, par interpolation, les courbes de dispersion pour chaque plaque photographique. Des polynômes du troisième ou du quatrième degré, suivant le cas, ont été utilisés pour obtenir la meilleure courbe de dispersion à partir des données expérimentales.

Les longueurs d'onde des raies de rotation du spectre de l'oxygène ainsi que celles du silicium ont été déterminées à partir de ces polynômes. Les longueurs d'onde des raies du silicium ont été reprises du travail de Radziemski, Andrew, Kaufman et Litzén (1967) ; leurs valeurs de standard ont permis de définir la précision de nos mesures pour le spectre de l'oxygène. Comme le montre le Tableau 4.2, les longueurs d'onde des raies du silicium ont été déterminées à $\pm 0,005 \text{ \AA}$ ($0,1 \text{ cm}^{-1}$) par rapport aux raies du fer. On peut donc s'attendre à la même précision en valeur absolue pour les raies fines et

TABLEAU 4.1. : Détail des données expérimentales

Spectre n°	Pression O ₂ (Torr)	Fente (μm)	Nbre.d'éclairs	t.exp.Si. (min)	t.exp.Fe. (min)	Bandes mesurées
1	760*	20	450	2,0	4	0-0, 1-0
2	760	20	100	0,5	1,5	1-0, 2-0
3	100	20	150	1,0	1,5	2-0, 3-0, 4-0
4	25	20	150	1,0	1,5	3-0, 4-0, 5-0
5	10	20	150	1,0	1,5	5-0, 6-0
6	3	20	150	1,0	1,5	6-0, 7-0, 8-0
7	1	20	150	1,0	1,5	7-0, 8-0, 9-0
8	0,4	20	225	20,0	2,0	{ 9-0, 10-0, 11-0, 12-0, 13-0

760* : le signe (*) indique que le tube d'absorption et le spectrographe étaient remplis d'oxygène à 760 Torr.

TABLEAU 4.2. : Précision de mesure obtenue pour les longueurs d'onde standards des raies du silicium.

Longueurs d'onde standards $\lambda_{\text{std}}(\text{Å})$	Ecart de longueur d'onde observés $\Delta\lambda = (\lambda_{\text{std}} - \lambda_{\text{mes}}) (\text{Å})$					Ecart moyen $ \Delta\lambda (\text{Å})$
	<u>Spectre 1</u>	<u>Spectre 2</u>	<u>Spectre 3</u>	<u>Spectre 6</u>	<u>Spectre 7</u>	
1991,8537		+ 0,0007				0,0007
1988,9937	- 0,0003	- 0,0028				0,0016
1986,3640	+ 0,0008	- 0,0021				0,0015
1983,2330	- 0,0004	- 0,0031	- 0,0002			0,0012
1980,6185	- 0,0004	- 0,0020	- 0,0009			0,0011
1979,2056	- 0,0002	- 0,0034	- 0,0014			0,0017
1977,5978	+ 0,0003	- 0,0028	- 0,0007			0,0013
1954,9681		- 0,0010				0,0010
1904,6647		+ 0,0017				0,0017
1901,3377		- 0,0011	- 0,0028	- 0,0029		0,0023
1893,2520*		- 0,0067		- 0,0041		0,0054
1881,8538		- 0,0069		- 0,0024		0,0047
	<u>Spectre 4</u>		<u>Spectre 5</u>			
1874,8423				- 0,0028		0,0028
1852,4717	- 0,0035	- 0,0032	- 0,0043	- 0,0045	- 0,0027	0,0036
1851,7829		- 0,0002				0,0002
1850,6719		- 0,0020	- 0,0071	- 0,0062	- 0,0055	0,0052
1848,7480	- 0,0018	- 0,0032	- 0,0042		- 0,0036	0,0026
1848,1504		- 0,0036	+ 0,0028	- 0,0020	- 0,0023	0,0027
1847,4737		- 0,0031				0,0031
1846,1118		- 0,0015	- 0,0025	- 0,0038	- 0,0035	0,0028
1845,5203				- 0,0032		0,0032
1843,7700		+ 0,0018		- 0,0018	- 0,0008	0,0015
1841,4490	- 0,0025	- 0,0021	- 0,0018	- 0,0017	- 0,0028	0,0022
1841,1520		+ 0,0007	- 0,0008	- 0,0032	- 0,0019	0,0016
	<u>Spectre 8</u>					
1836,5102			+ 0,0003			0,0003
1816,9278*	+ 0,0031					0,0031
1808,0117*	+ 0,0022					0,0022
1770,9223	+ 0,0018					0,0018
1770,6295	+ 0,0013					0,0013
1849,4994*(Hg)				- 0,0018	- 0,0003	0,0011

Les valeurs marquées du signe (*) sont reprises des travaux de Kaufmann, Radziemski et Andrew (1966) pour les raies du silicium et de Wilkinson et Andrew (1963) pour la raie du mercure à 1849 Å.

non renforcées du spectre de l'oxygène. En valeur relative, les longueurs d'onde de telles raies sont reproductibles à $\pm 0,002 \text{ \AA}$ ($0,05 \text{ cm}^{-1}$).

4.4. Analyse spectrale

Les spectres étant déjà connus, la classification des raies de rotation appartenant aux branches principales P et R des différentes bandes fut très aisée grâce aux mesures de Curry et Herzberg (1934), Knauss et Ballard (1935) et Brix et Herzberg (1954). Quant aux branches satellites principalement observées par Brix et Herzberg (1954) à basse température (77°K) et pour les petites valeurs de N'' , nous n'avons pu les observer d'une manière rigoureuse en raison de la température (300°K) à laquelle nous avons travaillé et du fait que, dans les bandes inférieures à 12-0, la décomposition en triplet des raies principales associées à la transition ($B \ ^3\Sigma_u^- - X \ ^3\Sigma_g^-$) est de plus en plus faible tandis que leur élargissement par prédissociation devient plus important. Ces faits rendent difficile l'observation de raies voisines d'une tête de bande principalement lorsqu'il s'agit de raies de faible intensité.

La reproduction des spectres obtenus est présentée aux figures 4.3 à 4.7. La liste des raies observées est donnée par longueur d'onde croissantes au Tableau 4.3 et leur classification par bandes est fournie au Tableau 4.4. L'appartenance dans le Tableau 4.4 du même nombre d'onde pour deux ou plusieurs raies, signifie qu'elles n'ont pu être séparées sur les spectres.

4.5. Détermination des constantes moléculaires

Les nombres d'onde ν_0 correspondant à l'origine des bandes ainsi que les constantes de rotation B_v , et D_v , ont été déterminés par méthode graphique à partir des données du tableau 4.4. Cette méthode décrite par

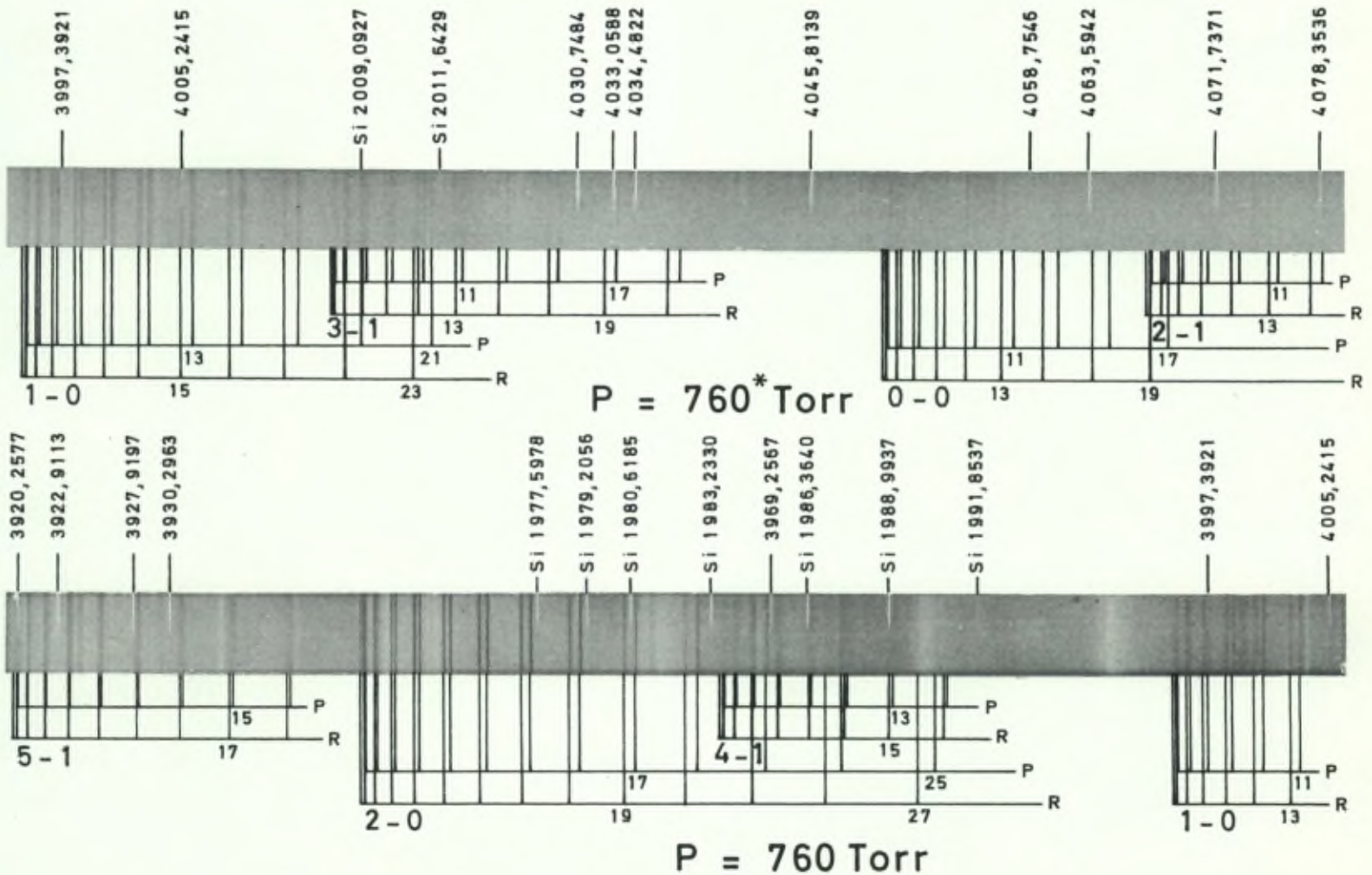


Fig. 4.3.- Aspect du spectre d'absorption de O₂ dans la région de 1960 à 2040 Å. Sur la portion de spectre obtenue à 760* Torr, les bandes 0-0, 2-1 et 3-1 apparaissent faiblement.

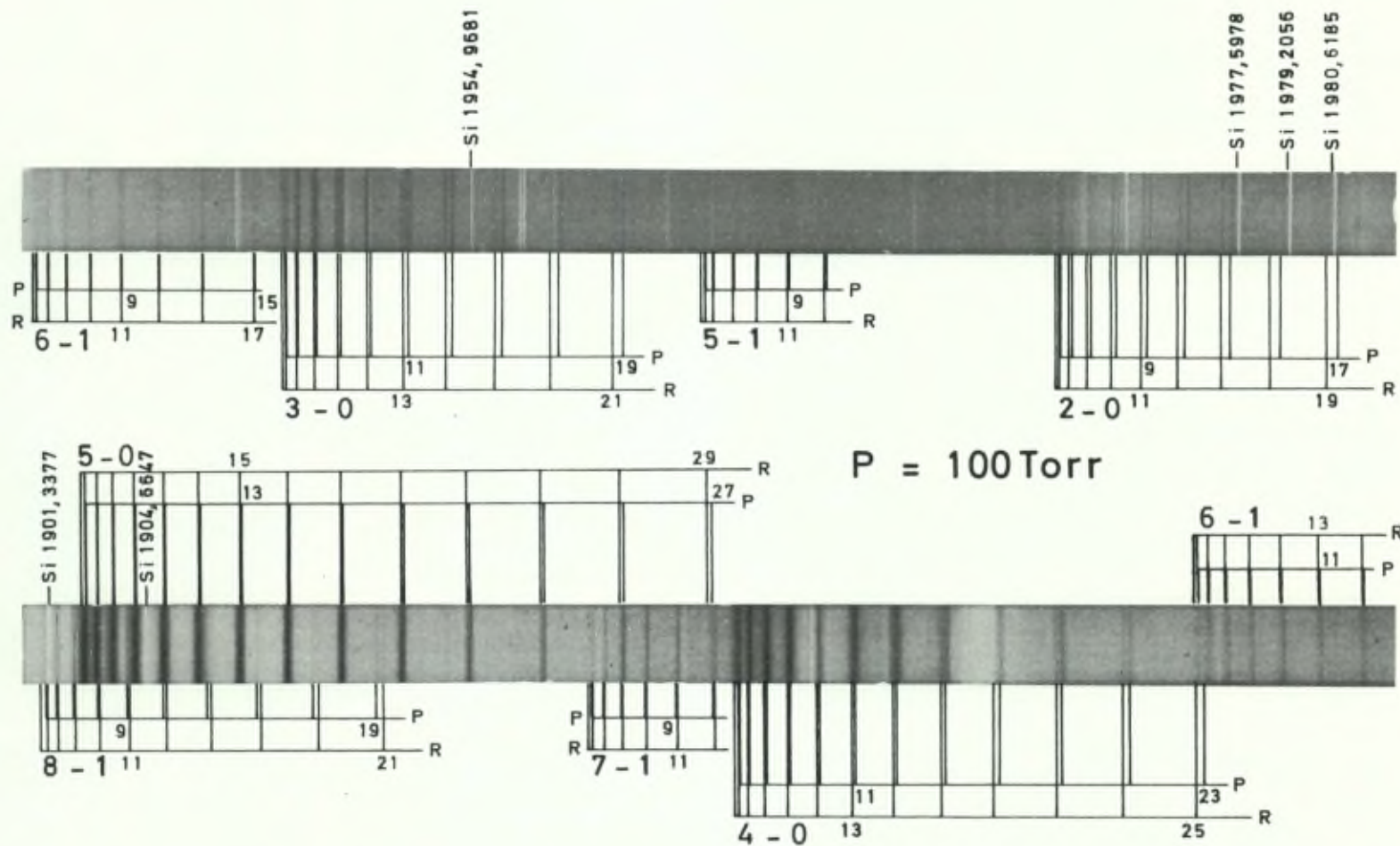


Fig. 4.4. - Aspect du spectre d'absorption de O_2 dans la région de 1900 à 1800 Å. Sur la portion inférieure du spectre, l'aspect diffus des raies de la bande 4-0 est évident.

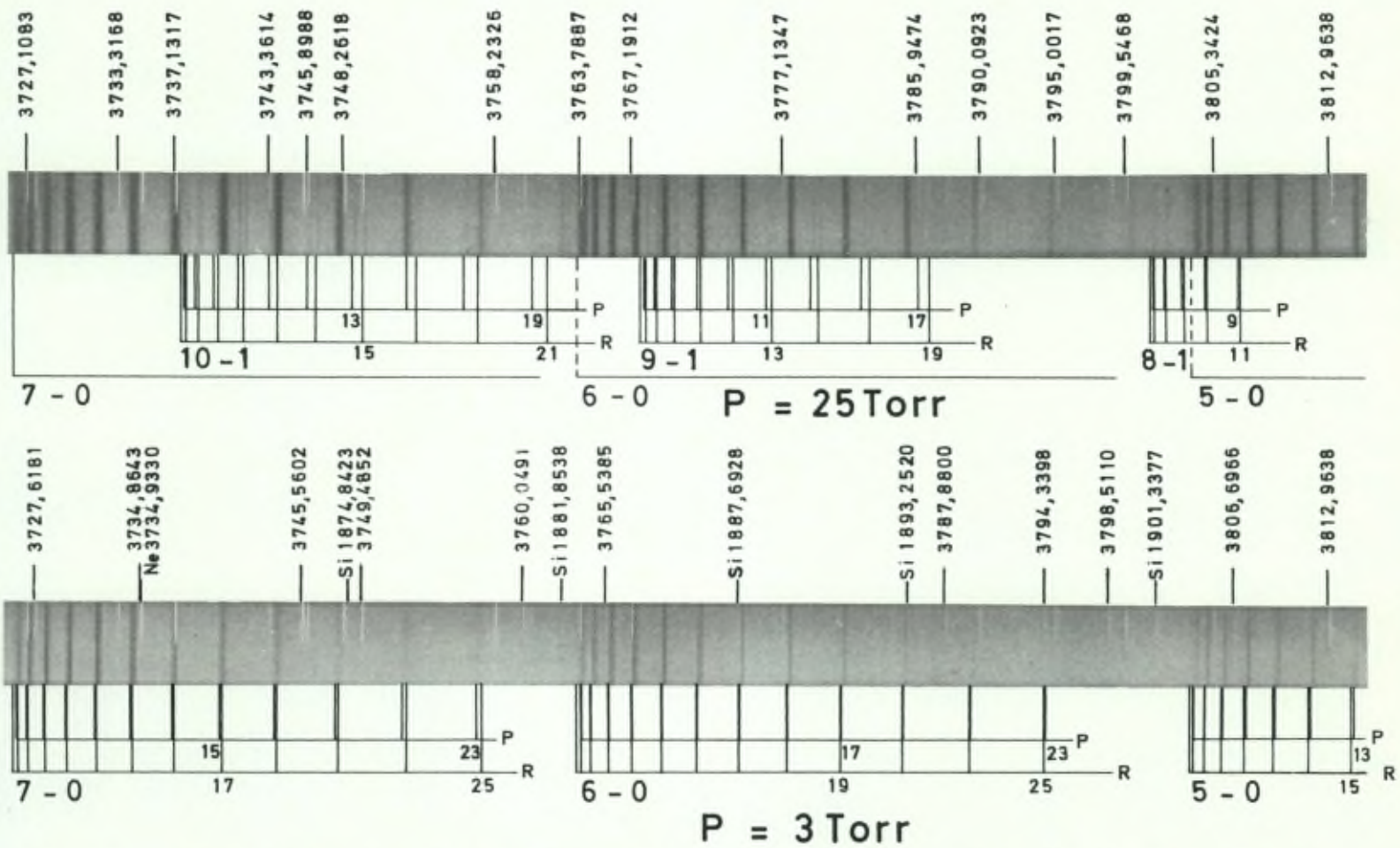


Fig. 4.5.- Aspect du spectre d'absorption de O₂ dans la région de 1860 à 1910 Å. Sur la portion de spectre obtenue à 25 Torr, on distingue la présence des bandes 8-1, 9-1 et 10-1.

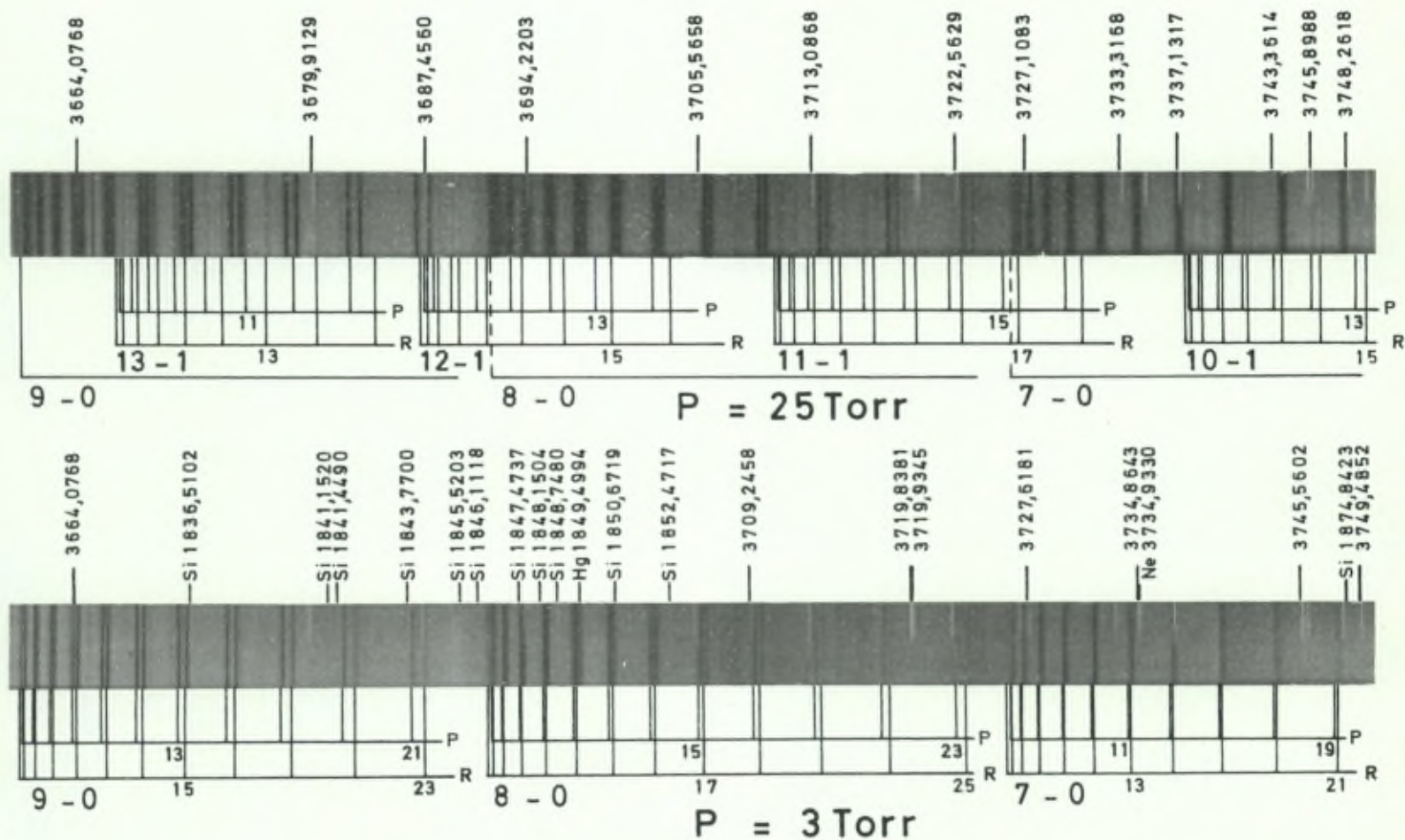


Fig. 4.6.- Aspect du spectre d'absorption de O_2 dans la région de 1830 à 1875 \AA . Sur la portion de spectre obtenue à 25 Torr, on distingue la présence des bandes 10-1, 11-1, 12-1 et 13-1.

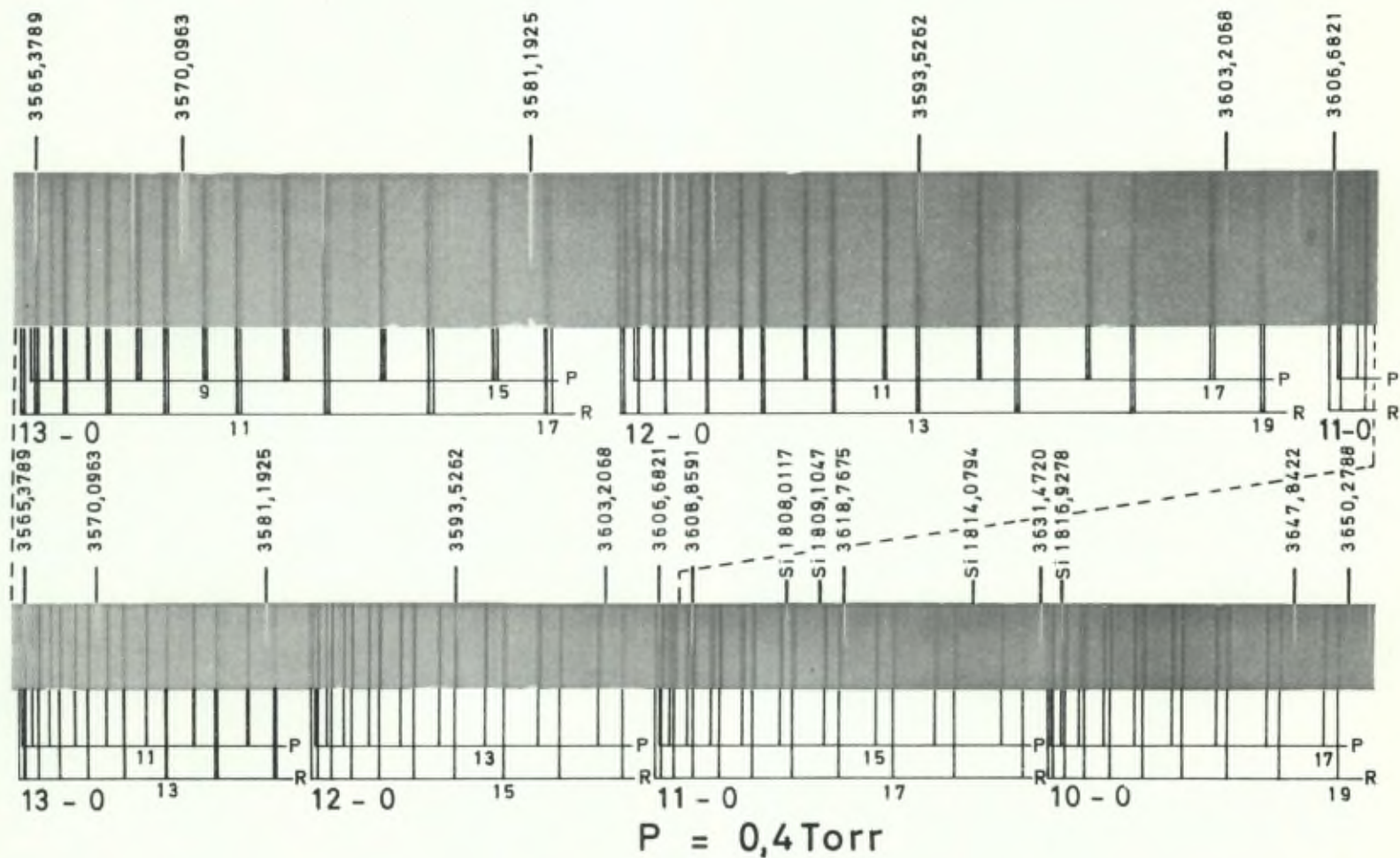


Fig. 4.7.- Aspect du spectre d'absorption de O_2 dans la région de 1780 à 1830 Å. Sur la portion élargie des bandes 12-0 et 13-0, on distingue nettement la décomposition en triplet des raies de rotation.

TABLEAU 4.3. : Longueurs d'onde et nombres d'onde des raies observées

Longueurs d'onde	Nombres d'onde	Classification	
		Bande	Raie
1782.986	56085.70	13-0	1R(2,3)
1783.028	084.37		1R(1)
1783.136	080.97		1P(1)
1783.209	078.69		3R(2,3)
1783.248	077.46		3R(1)
1783.441	071.38		3P(2,3)
1783.481	070.13		3P(1)
1783.663	064.39		5R(2,3)
1783.705	063.09		5R(1)
1784.029	052.91		5P(2,3)
1784.068	051.67		5P(1)
1784.351	042.78		7R(2,3)
1784.401	041.23		7R(1)
1784.851	027.09		7P(2,3)
1784.895	025.71		7P(1)
1785.275	013.79		9R(2,3)
1785.330	012.05		9R(1)
1785.907	55993.95		9P(2,3)
1785.956	992.41		9P(1)
1786.437	977.36		11R(2,3)
1786.495	975.52		11R(1)
1787.198	953.51		11P(2,3)
1787.255	951.72		11P(1)

TABLEAU 4.3. : Longueurs d'onde et nombres d'onde des raies observées. (suite)

Longueurs d'onde	Nombres d'onde	Classification	
		Bande	Raie
1787.821	55934.01	13-0	13R(3)
1787.839	933.46		13R(2)
1787.901	931.52		13R(1)
1788.730	905.58		13P(2,3)
1788.791	903.69		13P(1)
1789.456	882.91		15R(3)
1789.477	882.24		15R(2)
1789.545	880.13		15R(1)
1790.488	850.69		15P(3)
1790.501	850.30		15P(2)
1790.566	848.25		15P(1)
1791.329	824.49		17R(3)
1791.360	823.51		17R(2)
1791.433	821.24		17R(1)
1792.495	788.15		17P(3)
1792.516	787.52		17P(2)
1792.588	785.26	13-0,12-0	17P(1),1R(2,3)
1792.617	784.35	12-0	1R(1)
1792.734	780.72		1P(1)
1792.802	778.60		3R(2,3)
1792.819	778.07		3R(1)
1793.054	770.78		3P(2,3)
1793.073	770.18		3P(1)

TABLEAU 4.3. : Longueurs d'onde et nombres d'onde des raies observées. (suite)

Longueurs d'onde	Nombres d'onde	Classification	
		Bande	Raie
1793.236	55765.11	12-0	5R(2,3)
1793.254	764.56		5R(1)
1793.454	758.32	13-0	19R(3)
1793.492	757.16		19R(2)
1793.568	754.80		19R(1)
1793.635	752.71	12-0	5P(2,3)
1793.648	752.30		5P(1)
1793.899	744.51		7R(2,3)
1793.919	743.87		7R(1)
1794.439	727.73		7P(2,3)
1794.456	727.19		7P(1)
1794.780	717.15		9R(2,3)
1794.811	716.18		9R(1)
1795.470	695.73		9P(2,3)
1795.489	695.13		9P(1)
1795.895	682.55		11R(2,3)
1795.934	681.33		11R(1)
1796.728	656.74		11P(2,3)
1796.757	655.84		11P(1)
1797.239	640.89		13R(2,3)
1797.282	639.56		13R(1)
1798.215	610.71		13P(2,3)
1798.249	609.65		13P(1)

TABLEAU 4.3. : Longueurs d'onde et nombres d'onde des raies observées. (suite)

Longueurs d'onde	Nombres d'onde	Classification	
		Bande	Raie
1798.815	55592.16	12-0	15R(2,3)
1798.864	590.63		15R(1)
1799.932	557.64		15P(2,3)
1799.976	556.31		15P(1)
1800.626	536.23		17R(2,3)
1800.679	534.61		17R(1)
1801.885	497.45		17P(2,3)
1801.934	495.94		17P(1)
1802.672	473.20		19R(2,3)
1802.730	471.43		19R(1)
1803.770	439.44	11-0	1R
1803.890	435.76		1P
1803.956	433.74		3R
1804.070	430.22	12-0	19P(2,3)
1804.130	428.39		19P(1)
1804.233	425.20	11-0	3P
1804.370	421.00		5R
1804.798	407.86		5P
1805.009	401.40		7R
1805.588	383.61		7P
1805.862	375.22		9R
1806.600	352.61		9P
1806.941	342.15		11R

TABLEAU 4.3. : Longueurs d'onde et nombres d'onde des raies observées, (suite)

Longueurs d'onde	Nombres d'onde	Classification	
		Bande	Raie
1807.833	55314.84	11-0	11P
1808.241	302.35		13R
1809.290	270.31		13P
1809.752	256.18		15R(2,3)
1809.777	255.43		15R(1)
1810.952	219.58		15P(2,3)
1810.976	218.83		15P(1)
1811.496	202.98		17R(2,3)
1811.538	201.71		17R(1)
1812.855	161.60		17P(2,3)
1812.894	160.43		17P(1)
1813.480	142.60		19R(2,3)
1813.518	141.44		19R(1)
1814.989	096.74		19P(2,3)
1815.024	095.69		19P(1)
1815.710	074.86		21R(2,3)
1815.791	072.41		21R(1)
1816.477	051.62	10-0	1R
1816.596	048.01		1P
1816.654	046.27		3R
1816.944	037.46		3P
1817.051	034.23		5R
1817.507	020.43		5P

TABLEAU 4.3. : Longueurs d'onde et nombres d'onde des raies observées. (suite)

Longueurs d'onde	Nombres d'onde	Classification	
		Bande	Raie
1817.666	55015.60	10-0	7R
1818.285	54996.89		7P
1818.499	990.41		9R
1819.281	966.77		9P
1819.544	958.82		11R
1820.496	930.10		11P
1820.803	920.82		13R(2,3)
1820.815	920.45		13R(1)
1821.928	886.92		13P
1822.287	876.09		15R(2,3)
1822.304	875.58		15R(1)
1823.567	837.57		15P(2,3)
1823.580	837.20		15P(1)
1823.988	824.92		17R(2,3)
1824.009	824.29		17R(1)
1825.433	781.53		17P(2,3)
1825.455	780.87		17P(1)
1825.903	767.43		19R(2,3)
1825.928	766.67		19R(1)
1827.521	718.92		19P(2,3)
1827.543	718.27		19P(1)
1828.063	702.71		21R(2,3)
1828.093	701.82		21R(1)

TABLEAU 4.3. : Longueurs d'onde et nombres d'onde des raies observées. (suite)

Longueurs d'onde	Nombres d'onde	Classification	
		Bande	Raie
1829.836	54649.70	10-0	21P(2,3)
1829.862	648.94		21P(1)
1830.432	631.92		23R(2,3)
1830.468	630.84		23R(1)
1830.723	623.24	9-0	1R
1830.854	619.31		1P
1830.897	618.03		3R
1831.207	608.78		3P
1831.283	606.53		5R
1831.766	592.14		5P
1831.880	588.74		7R
1832.371	574.10	10-0	23P(2,3)
1832.411	572.91		23P(1)
1832.537	569.17	9-0	7P
1832.691	564.56		9R
1833.047	553.98	10-0	25R(2,3)
1833.085	552.83		25R(1)
1833.520	539.89	9-0	9P
1833.712	534.19		11R
1834.717	504.31		11P
1834.940	497.68		13R(2,3)
1834.949	497.42		13R(1)
1835.162	491.09	10-0	25P(2,3)

TABLEAU 4.3. : Longueurs d'onde et nombres d'onde des raies observées, (suite)

Longueurs d'onde	Nombres d'onde	Classification	
		Bande	Raie
1835.186	54490.39	10-0	25P(1)
1835.895	469.34		27R(2,3)
1835.937	468.11		27R(1)
1836.122	462.62	9-0	13P(2,3)
1836.131	462.35		13P(1)
1836.387	454.76		15R(2,3)
1836.397	454.46		15R(1)
1837.749	414.39		15P(2,3)
1837.754	414.24		15P(1)
1838.045	405.63		17R(2,3)
1838.064	405.06		17R(1)
1838.159	402.27	10-0	27P(2,3)
1838.200	401.03		27P(1)
1838.977	378.05		29R(2,3)
1839.019	376.81		29R(1)
1839.580	360.22	9-0	17P(2,3)
1839.601	359.60		17P(1)
1839.932	349.82		19R(2,3)
1839.957	349.11		19R(1)
1841.409	306.24	10-0	29P(2,3)
1841.451	304.99		29P(1)
1841.641	299.41	9-0	19P(2,3)
1841.661	298.82		19P(1)

TABLEAU 4.3. : Longueurs d'onde et nombres d'onde des raies observées. (suite)

Longueurs d'onde	Nombres d'onde	Classification	
		Bande	Raie
1842.031	54287.90	9-0	21R(2,3)
1842.057	287.14		21R(1)
1842.338	278.85	10-0	31R(2,3)
1842.376	277.73		31R(1)
1843.919	232.31	9-0	21P(2,3)
1843.945	231.54		21P(1)
1844.356	219.46		23R(2,3)
1844.384	218.63		23R(1)
1846.417	158.95		23P(2,3)
1846.452	157.91		23P(1)
1846.464	157.56	8-0	1R
1846.632	152.63		1P,3R
1846.960	143.03		3P
1847.004	141.73		5R
1847.520	126.62		5P
1847.589	124.58		7R
1848.291	104.03		7P
1848.379	101.45		9R
1849.265	075.53		9P
1849.382	072.13		11R
1850.444	041.07		11P
1850.592	036.76		13R
1851.847	000.15		13P

TABLEAU 4.3. : Longueurs d'onde et nombres d'onde des raies observées. (suite)

Longueurs d'onde	Nombres d'onde	Classification	
		Bande	Raie
1852.017	53995.18	8-0	15R
1853.452	53953.38		15P
1853.649	947.66		17R
1855.273	900.43		17P
1855.496	893.95		19R
1857.302	841.55		19P
1857.551	834.31		21R
1859.561	776.12		21P
1859.839	768.09		23R
1862.029	704.87		23P
1862.341	695.85		25R
1863.675	657.41	7-0	1R
1863.825	653.10		1P, 3R
1864.183	642.81		3P, 5R
1864.724	627.25	8-0	25P
1864.742	626.71	7-0	5P, 7R
1865.053	617.78	8-0	27R
1865.500	604.94	7-0	7P
1865.522	604.30		9R
1866.464	577.24		9P
1866.514	575.80		11R
1867.648	543.28		11P
1867.708	541.57		13R

TABLEAU 4.3. : Longueurs d'onde et nombres d'onde des raies observées. (suite)

Longueurs d'onde	Nombres d'onde	Classification	
		Bande	Raie
1869.032	53503.63	7-0	13P
1869.102	501.63		15R
1870.624	458.10		15P
1870.718	455.40		17R
1872.427	406.61		17P
1872.536	403.52		19R
1874.448	349.05		19P
1874.573	345.48		21R
1876.682	285.54		21P
1876.829	281.36		23R
1879.121	216.38		23P
1879.295	211.44		25R
1881.788	140.96		25P
1882.001	134.93		27R
1882.386	124.07	6-0	1R
1882.539	119.75		3R, 1P
1882.890	109.86		5R, 3P
1883.450	094.05		7R, 5P
1884.214	072.54		9R, 7P
1885.184	045.22		11R, 9P
1886.361	012.12		13R, 11P
1887.741	52973.36		15R, 13P
1889.330	928.81		17R, 15P

TABLEAU 4.3. : Longueurs d'onde et nombres d'onde des raies observées. (suite)

Longueurs d'onde	Nombres d'onde	Classification	
		Bande	Raie
1891.135	52878.31	6-0	19R, 17P
1893.131	822.55		21R, 19P
1895.371	760.13		23R, 21P
1897.781	693.11		25R, 23P
1900.426	619.77		27R, 25P
1902.479	563.01	5-0	1R
1902.629	558.85		3R, 1P
1902.976	549.28		5R
1903.001	548.57		3P
1903.536	533.82		7R
1903.569	532.89		5P
1904.285	513.16		9R
1904.334	511.79		7P
1905.255	486.42		11R
1905.307	484.98		9P
1906.414	454.49		13R
1906.472	452.92		11P
1907.799	416.41		15R
1907.855	414.89		13P
1909.375	373.17		17R
1909.438	371.44		15P
1911.160	324.25		19R
1911.238	322.12		17P

TABLEAU 4.3. : Longueurs d'onde et nombres d'onde des raies observées. (suite)

Longueurs d'onde	Nombres d'onde	Classification	
		Bande	Raie
1913.152	52269.76	5-0	21R
1913.239	267.39		19P
1915.366	209.34		23R
1915.452	206.99		21P
1917.783	143.55		25R
1917.878	140.96		23P
1920.382	072.98		27R
1920.538	068.75		25P
1924.156	51970.85	4-0	1R
1924.278	967.55		3R, 1P
1924.622	958.26		5R
1924.667	957.03		3P
1925.195	942.80		7R
1925.231	941.81		5P
1925.924	923.14		9R
1925.977	921.70		7P
1926.872	897.59		11R
1926.974	894.84		9P
1928.048	865.93		13R
1928.156	863.03		11P
1929.394	829.75		15R
1929.536	825.94		13P
1930.978	787.24		17R

TABLEAU 4.3. : Longueurs d'onde et nombres d'onde des raies observées. (suite)

Longueurs d'onde	Nombres d'onde	Classification	
		Bande	Raie
1931.135	51783.02	4-0	15P
1932.728	740.35		19R
1932.920	735.19		17P
1934.715	687.20		21R
1934.931	681.43		19P
1936.917	628.43		23R
1937.135	622.62		21P
1947.268	353.99	3-0	1R
1947.412	350.20		3R
1947.430	349.72		1P
1947.748	341.35		5R
1947.802	339.93		3P
1948.295	326.92		7R
1948.385	324.56		5P
1949.037	307.40		9R
1949.167	303.96		7P
1949.983	282.49		11R
1950.136	278.47		9P
1951.139	252.12		13R
1951.326	247.21		11P
1952.491	216.63		15R
1952.716	210.73		13P
1954.060	175.51		17R

TABLEAU 4.3. : Longueurs d'onde et nombres d'onde des raies observées. (suite)

Longueurs d'onde	Nombres d'onde	Classification	
		Bande	Raie
1954.313	51168.87	3-0	15P
1955.818	129.49		19R
1956.115	121.74		17P
1957.809	077.50		21R
1958.119	069.41		19P
1960.010	020.16		23R
1960.333	011.73		21P
1962.408	50957.81		25R
1962.766	948.52		23P
1965.007	890.40		27R
1965.404	880.12		25P
1967.807	818.00		29R
1968.252	806.51		27P
1971.898	712.57	2-0	1R
1972.027	709.25		3R
1972.073	708.06		1P
1972.360	700.69		5R
1972.454	698.27		3P
1972.898	686.85		7R
1973.034	683.36		5P
1973.641	667.77		9R
1973.813	663.36		7P
1974.587	643.50		11R

TABLEAU 4.3. : Longueurs d'onde et nombres d'onde des raies observées. (suite)

Longueurs d'onde	Nombres d'onde	Classification	
		Bande	Raie
1974.801	50638.02	2-0	9P
1975.738	614.00		13R
1975.994	607.44		11P
1977.096	579.24		15R
1977.391	571.68		13P
1978.659	539.28		17R
1978.994	530.73		15P
1980.425	494.20		19R
1980.804	484.54		17P
1982.410	443.66		21R
1982.823	433.14		19P
1984.600	388.00		23R
1985.053	376.49		21P
1986.982	327.57		25R
1987.490	314.73		23P
1998.102	047.49	1-0	1R
1998.222	044.48		3R
1998.285	042.90		1P
1998.555	036.15		5R
1998.673	033.19		3P
1999.091	022.73		7R
1999.257	018.59		5P
1999.830	004.25		9R

TABLEAU 4.3. : Longueurs d'onde et nombres d'onde des raies observées. (suite)

Longueurs d'onde	Nombres d'onde	Classification	
		Bande	Raie
2000.047	49998.82	1-0	7P
2000.776	49980.61		11R
2001.043	973.93		9P
2001.925	951.92		13R
2002.245	943.95		11P
2003.285	918.01		15R
2003.653	908.85		13P
2004.847	879.12		17R
2005.268	868.65		15P
2006.621	835.02		19R
2007.094	823.28		17P
2008.610	785.67		21R
2009.128	772.83		19P
2010.798	731.51		23R
2011.369	717.39		21P
2025.927	360.12	0-0	1R
2026.051	357.10		3R
2026.126	355.27		1P
2026.376	349.18		5R
2026.514	345.83		3P
2026.911	336.16		7R
2027.109	331.33		5P
2027.653	318.11		9R

TABLEAU 4.3. : Longueurs d'onde et nombres d'onde des raies observées, (suite)

Longueurs d'onde	Nombres d'onde	Classification	
		Bande	Raie
2027.914	49311.75	0-0	7P
2028.599	295.11		11R
2028.920	287.31		9P
2029.747	267.22		13R
2030.139	257.72		11P
2031.111	234.13		15R
2031.561	223.24		13P
2032.687	195.97		17R
2033.192	183.75		15P
2034.421	154.03		19R
2035.030	139.32		17P

TABLEAU 4.4. : Nombres d'onde des raies observées

N''	Bande 0 - 0 $\nu_0 = 49358,15 \text{ cm}^{-1}$		Bande 1 - 0 $\nu_0 = 50045,68 \text{ cm}^{-1}$		Bande 2 - 0 $\nu_0 = 50710,83 \text{ cm}^{-1}$	
	P	R	P	R	P	R
1	49355,27	49360,12	50042,90	50047,49	50708,06	50712,57
3	345,83	357,10	033,19	044,48	698,27	709,25
5	331,33	349,18	018,59	036,15	683,36	700,69
7	311,75	336,16	49998,82	022,73	663,36	686,85
9	287,31	318,11	973,93	004,25	638,02	667,77
11	257,72	295,11	943,95	49980,61	607,44	643,50
13	223,24	267,22	908,85	951,92	571,68	614,00
15	183,75	234,13	868,65	918,01	530,73	579,24
17	139,32	195,97	823,28	879,12	484,54	539,28
19		154,03	772,83	835,02	433,14	494,20
21			717,39	785,67	376,49	443,66
23				731,51	314,73	388,00
25						327,57

TABLEAU 4.4. : (suite)

N''	Bande 3 - 0 $\nu_0 = 51352,26 \text{ cm}^{-1}$		Bande 4 - 0 $\nu_0 = 51969,81 \text{ cm}^{-1}$		Bande 5 - 0 $\nu_0 = 52561,39 \text{ cm}^{-1}$	
	P	R	P	R	P	R
1	51349,72	51353,99	51967,55	51970,85	52558,85	52563,01
3	339,93	350,20	957,03	967,55	548,57	558,85
5	324,56	341,35	941,81	958,26	532,89	549,28
7	303,96	326,92	921,70	942,80	511,79	533,82
9	278,47	307,40	894,84	923,14	484,98	513,16
11	247,21	282,49	863,03	897,59	452,92	486,42
13	210,73	252,12	825,94	865,93	414,89	454,49
15	168,87	216,63	783,02	829,75	371,44	416,41
17	121,74	175,51	735,19	787,24	322,12	373,17
19	069,41	129,49	681,43	740,35	267,39	324,25
21	011,73	077,50	622,62	687,20	206,99	269,76
23	50948,52	020,16		628,43	140,96	209,34
25	880,12	50957,81			068,75	143,55
27	806,51	890,40				072,98
29		818,00				

TABLEAU 4.4. : (suite)

	Bande 6 - 0 $\nu_0 = 53122,79 \text{ cm}^{-1}$		Bande 7 - 0 $\nu_0 = 53656,27 \text{ cm}^{-1}$		Bande 8 - 0 $\nu_0 = 54156,28 \text{ cm}^{-1}$	
N''	P	R	P	R	P	R
1	53119,75	52124,07	53653,10	53657,41	54152,63	54157,56
3	109,86	119,75	642,81	653,10	143,03	152,63
5	094,05	109,86	626,71	642,81	126,62	141,73
7	072,54	094,05	604,94	626,71	104,03	124,58
9	045,22	072,54	577,24	604,30	075,53	101,45
11	012,12	045,22	543,28	575,80	041,07	072,13
13	52973,36	012,12	503,63	541,57	000,15	036,76
15	928,81	52973,36	458,10	501,63	53953,38	53995,18
17	878,31	928,81	406,61	455,40	900,43	947,66
19	822,55	878,31	349,05	403,52	841,55	893,95
21	760,13	822,55	285,54	345,48	776,12	834,31
23	693,11	760,13	216,38	281,36	704,87	768,09
25	619,77	693,11	140,96	211,44	627,25	695,85
27		619,77		134,93		617,78

TABLEAU 4.4. : (suite)

Bande 9 - 0						
$\nu_0 = 54622,17 \text{ cm}^{-1}$						
N''	P ₁	P ₂	P ₃	R ₁	R ₂	R ₃
1	54619,31	---	---	54623,24	54623,24	54623,24
3	608,78	54608,78	54608,78	618,03	618,03	618,03
5	592,14	592,14	592,14	606,53	606,53	606,53
7	569,17	569,17	569,17	588,74	588,74	588,74
9	539,89	539,89	539,89	564,56	564,56	564,56
11	504,31	504,31	504,31	534,19	534,19	534,19
13	462,35	462,62	462,62	497,42	497,68	497,68
15	414,24	414,39	414,39	454,46	454,76	454,76
17	359,60	360,22	360,22	405,06	405,63	405,63
19	298,82	299,41	299,41	349,11	349,82	349,82
21	231,54	132,31	232,31	287,14	287,90	287,90
23	157,91	158,95	158,95	218,63	219,46	219,46

TABLEAU 4.4. : (suite)

Bande 10 - 0						
$\nu_0 = 55050,90 \text{ cm}^{-1}$						
N''	P ₁	P ₂	P ₃	R ₁	R ₂	R ₃
1	55048,01	---	---	55051,62	55051,62	55051,62
3	037,46	55037,46	55037,46	046,27	046,27	046,27
5	020,43	020,43	020,43	034,23	034,23	034,23
7	54996,89	54996,89	54996,89	015,60	015,60	015,60
9	966,77	966,77	966,77	54990,41	54990,41	54990,41
11	930,10	930,10	930,10	958,82	958,82	958,82
13	886,92	886,92	886,92	920,45	920,82	920,82
15	837,20	837,57	837,57	875,58	876,09	876,09
17	780,87	781,53	781,53	824,29	824,92	824,92
19	718,27	718,92	718,92	766,67	767,43	767,43
21	648,94	649,70	649,70	701,82	702,71	702,71
23	572,91	574,10	574,10	630,84	631,92	631,92
25	490,39	491,09	491,09	552,83	553,98	553,98
27	401,03	402,27	402,27	468,11	469,34	469,34
29	304,99	306,24	306,24	376,81	378,05	378,05
31				277,73	278,85	278,85

TABLEAU 4.4. : (suite)

Bande 11 - 0						
$\nu_0 = 55438,90 \text{ cm}^{-1}$						
N''	P ₁	P ₂	P ₃	R ₁	R ₂	R ₃
1	55435,76	---	---	55439,44	55439,44	55439,44
3	425,20	55425,20	55425,20	433,74	433,74	433,74
5	407,86	407,86	407,86	421,00	421,00	421,00
7	883,61	883,61	883,61	401,40	401,40	401,40
9	352,61	352,61	352,61	375,22	375,22	375,22
11	314,84	314,84	314,84	342,15	342,15	342,15
13	270,31	270,31	270,31	302,35	302,35	302,35
15	218,83	219,58	219,58	255,43	256,18	256,18
17	160,43	161,60	161,60	201,71	202,98	202,98
19	095,69	096,74	096,74	141,44	142,60	142,60
21				072,41	074,86	074,86

TABLEAU 4.4. : (suite)

Bande 12 - 0 $\nu_0 = 55784,57 \text{ cm}^{-1}$						
N''	P ₁	P ₂	P ₃	R ₁	R ₂	R ₃
1	55780,72	—	—	55784,35	55785,26	55785,26
3	770,18	55770,78	55770,78	778,07	778,60	778,60
5	752,30	752,71	752,71	764,56	765,11	765,11
7	727,19	727,73	727,73	743,87	744,51	744,51
9	695,13	695,73	695,73	716,18	717,15	717,15
11	655,84	656,74	656,74	681,33	682,55	682,55
13	609,65	610,71	610,71	639,56	640,89	640,89
15	556,31	557,64	557,64	590,63	592,16	592,16
17	495,94	497,45	497,45	534,61	536,23	536,23
19	428,39	430,22	430,22	471,43	473,20	473,20

TABLEAU 4.4.: (suite)

Bande 13 - 0						
$\nu_0 = 56085,47 \text{ cm}^{-1}$						
N''	P ₁	P ₂	P ₃	R ₁	R ₂	R ₃
1	56080,97	---	---	56084,37	56085,70	56085,70
3	070,13	56071,38	56071,38	077,46	078,69	078,69
5	051,67	052,91	052,91	063,09	064,09	064,39
7	025,71	027,09	027,09	041,23	042,78	042,78
9	55992,41	55993,95	55993,95	012,05	013,79	013,79
11	951,72	953,51	953,51	55975,52	55977,36	55977,36
13	903,69	905,58	905,58	931,52	933,46	934,01
15	848,25	850,30	850,69	880,13	882,24	882,91
17	785,26	787,52	788,15	821,24	823,51	824,49
19				754,80	757,16	758,32

Herzberg (1950), a été utilisée par Ogawa (1966) pour effectuer un travail analogue.

Le calcul des origines des bandes a été effectué en utilisant l'équation

$$\begin{aligned} R(N'') + P(N'') - 2(\overline{B_{v'} - B_{v''}}) N''(N'' + 1) \\ = 2(\nu_0 + B_{v'}) + 2 \Delta(\overline{B_{v'} - B_{v''}}) N''(N'' + 1) \end{aligned} \quad (4.1)$$

dans laquelle :

$$(\overline{B_{v'} - B_{v''}}) + \Delta(\overline{B_{v'} - B_{v''}}) = B_{v'} - B_{v''} \quad (4.2)$$

où $(\overline{B_{v'} - B_{v''}})$ est la différence approximative arrondie au $0,005 \text{ cm}^{-1}$ entre les constantes de rotation des états supérieur et inférieur et $\Delta(\overline{B_{v'} - B_{v''}})$ la correction à apporter à cette dernière pour obtenir la différence réelle.

Le terme correctif $\Delta(\overline{B_{v'} - B_{v''}})$ peut être déterminé d'une manière plus précise en utilisant la relation

$$\begin{aligned} [R(N'') + P(N'') - 2(\overline{B_{v'} - B_{v''}}) N''(N'' + 1) - 2(\nu_0 + B_{v'})] / N''(N'' + 1) \\ = 2\Delta(\overline{B_{v'} - B_{v''}}) + 2(D_{v'} - D_{v''}) N''(N'' + 1) \end{aligned} \quad (4.3)$$

dans laquelle le terme d'anharmonicité est pris en considération et d'où la différence $(D_{v'} - D_{v''})$ peut être obtenue.

Les données expérimentales utilisées dans cette méthode de calcul sont fournies au Tableau 4.5 et les graphiques qui ont servi à la détermination de ces constantes sont présentés aux figures 4.8 à 4.21. Les constantes

TABLEAU 4.5 : Données expérimentales utilisées dans le calcul des constantes moléculaires ν_0 , B_V' et D_V' .

Bande 0 - 0

$$2(\overline{B_V'} - B_V'') = 2(0,813 - 1,43777) = -1,24954 = -1,250$$

a	b	c	(b - c)	(b-c)-2($\nu_0 + B_V'$)	$\frac{(b-c)-2(\nu_0 + B_V')}{a}$
$N'' (N'' + 1)$	$R(N'') + P(N'')$	$2(\overline{B_V'} - B_V'') \times a$			
2	98715,39	- 2,50	98717,89	- 0,04	- 0,0200
12	702,93	- 15,00	717,93	0,00	0,0000
30	680,51	- 37,50	718,01	+ 0,08	+ 0,0027
56	647,91	- 70,00	717,91	- 0,02	- 0,0004
90	605,42	- 112,50	717,92	- 0,01	- 0,0001
132	552,83	- 165,00	717,83	- 0,10	- 0,0008
182	490,46	- 227,50	717,96	+ 0,03	+ 0,0002
240	417,88	- 300,00	717,88	- 0,05	- 0,0002
306	335,29	- 382,50	717,79	- 0,14	- 0,0005

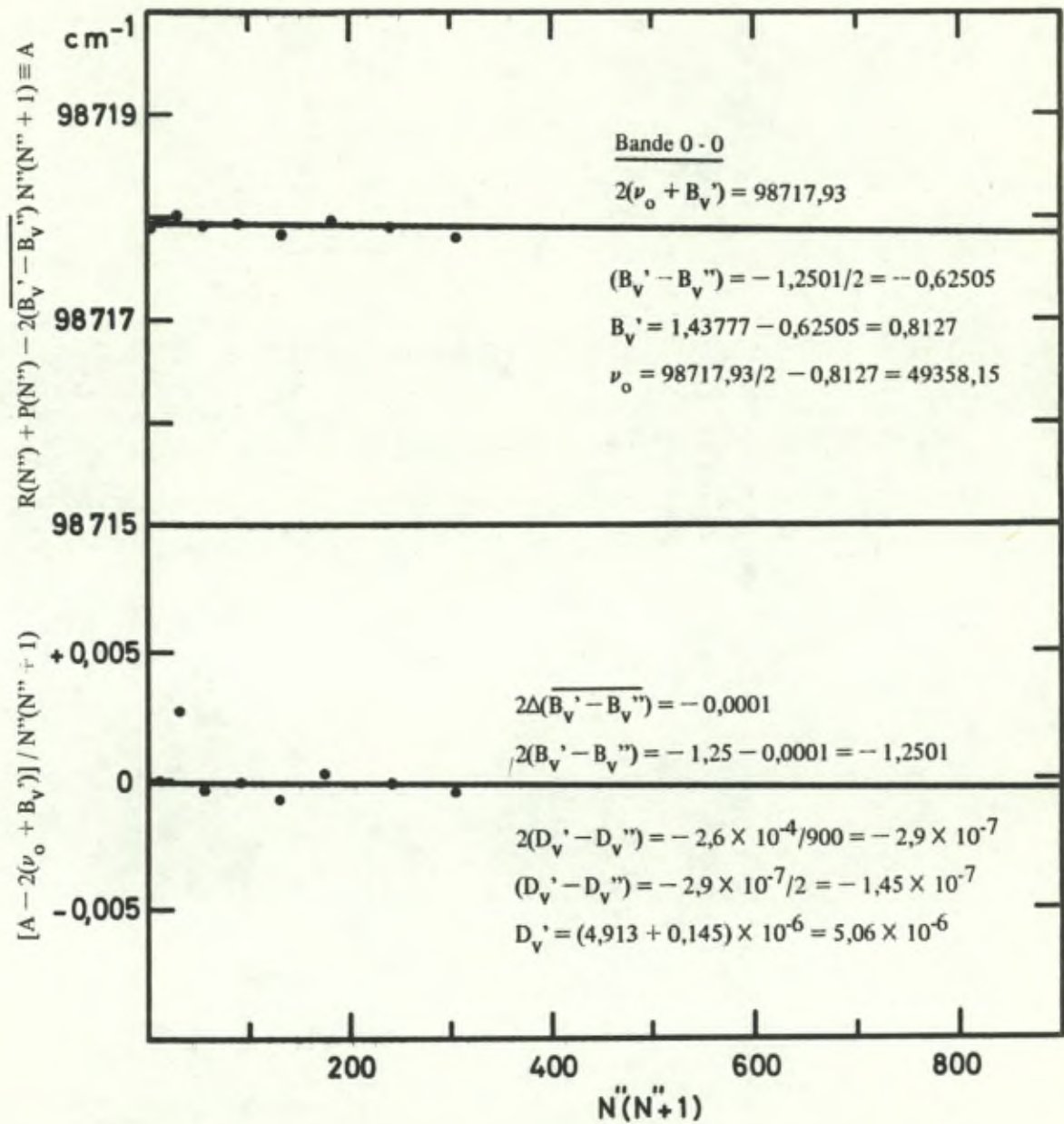


Fig. 4.8.- Détermination graphique de l'origine (ν_0) de la bande 0-0 et des constantes de rotation ($B_{V'}$ et $D_{V'}$) du niveau $v' = 0$ de l'état $B \ ^3\Sigma_u^-$ de O_2 .

TABLEAU 4.5 : (suite)

Bande 1 - 0

$$2(\overline{B_V'} - B_V'') = 2(0,798 - 1,43777) = -1,27954 = -1,280$$

a	b	c	(b - c)	(b-c)-2(v ₀ + B _V ')	$\frac{(b-c)-2(v_0 + B_V')}{a}$
N'' (N'' + 1)	R(N'') + P(N'')	$2(\overline{B_V'} - B_V'') \times a$			
2	100090,39	- 2,56	100092,95	- 0,01	- 0,0050
12	077,67	- 15,36	093,03	+ 0,07	+ 0,0058
30	054,74	- 38,40	093,14	+ 0,18	+ 0,0060
56	021,55	- 71,68	093,23	+ 0,27	+ 0,0048
90	99978,18	- 115,20	093,38	+ 0,42	+ 0,0047
132	924,56	- 168,96	093,52	+ 0,56	+ 0,0042
182	860,77	- 232,96	093,73	+ 0,77	+ 0,0042
240	786,66	- 307,20	093,86	+ 0,90	+ 0,0038
306	702,40	- 391,68	094,08	+ 1,12	+ 0,0037
380	607,85	- 486,40	094,25	+ 1,29	+ 0,0034
462	503,06	- 591,36	094,42	+ 1,46	+ 0,0032

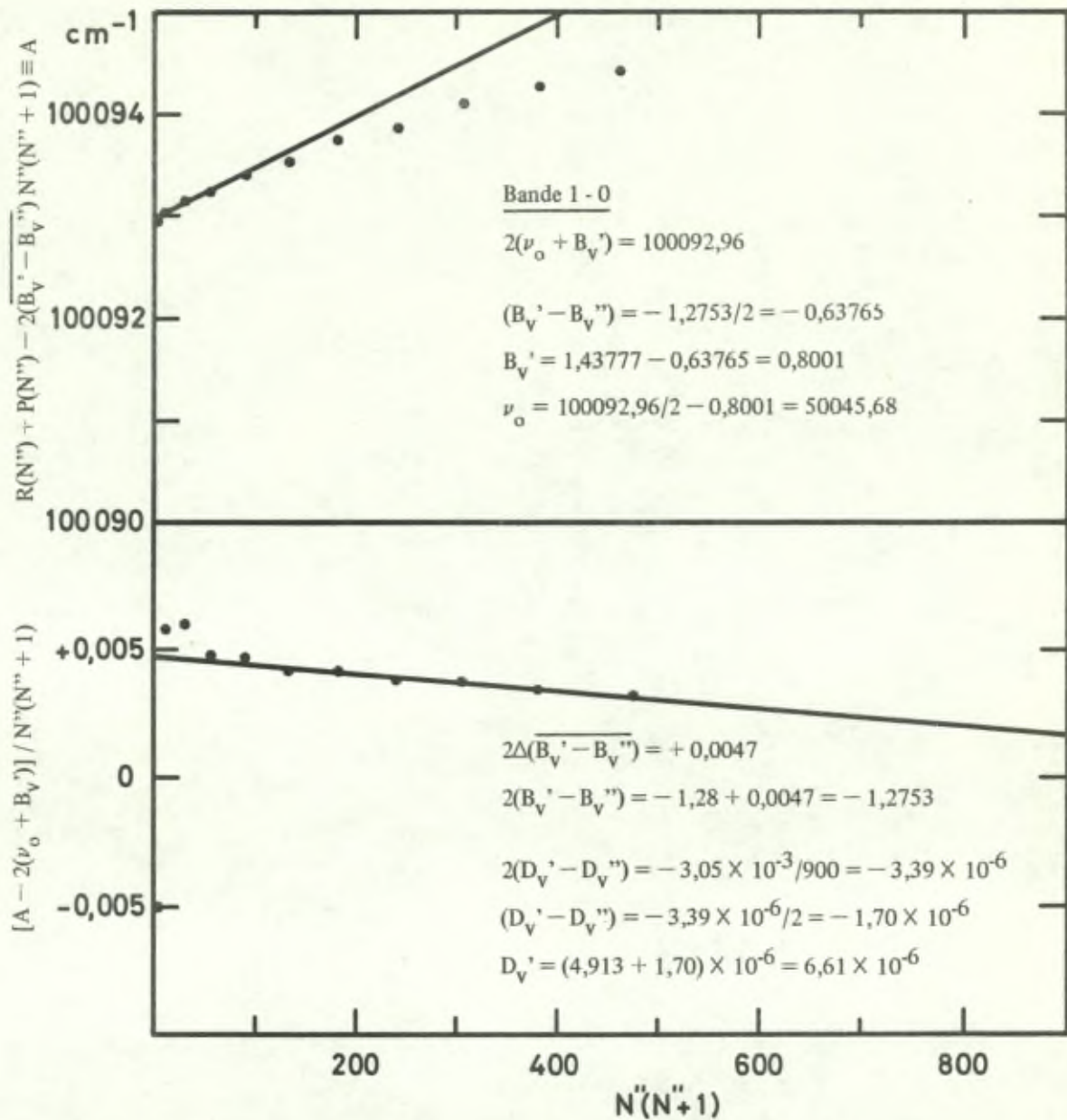


Fig. 4.9.- Détermination graphique de l'origine (ν_0) de la bande 1-0 et des constantes de rotation ($B_{V'}$ et $D_{V'}$) du niveau $v' = 1$ de l'état $B \ ^3\Sigma_u^-$ de O_2 .

TABLEAU 4.5 : (suite)

Bande 2 - 0

$$2(\overline{B_V'} - B_V'') = 2(0,785 - 1,43777) = -1,30554 = -1,305$$

a	b	c	(b - c)	(b-c)-2($\nu_0 + B_V'$)	$\frac{(b-c)-2(\nu_0 + B_V')}{a}$
$N'' (N'' + 1)$	$R(N'') + P(N'')$	$2(\overline{B_V'} - B_V'') \times a$			
2	101420,63	- 2,61	101423,24	+ 0,01	+ 0,0050
12	407,52	- 15,66	423,18	- 0,05	- 0,0042
30	384,05	- 39,15	423,20	- 0,03	- 0,0010
56	350,21	- 73,08	423,29	+ 0,06	+ 0,0011
90	305,79	- 117,45	423,24	+ 0,01	+ 0,0001
132	250,94	- 172,26	423,20	- 0,03	- 0,0002
182	185,68	- 237,51	423,19	- 0,04	- 0,0002
240	109,97	- 313,20	423,17	- 0,06	- 0,0003
306	023,82	- 399,33	423,15	- 0,08	- 0,0003
380	100927,34	- 495,90	423,24	+ 0,01	0,0000
462	820,15	- 602,91	423,06	- 0,17	- 0,0004
552	702,73	- 720,36	423,09	- 0,14	- 0,0003

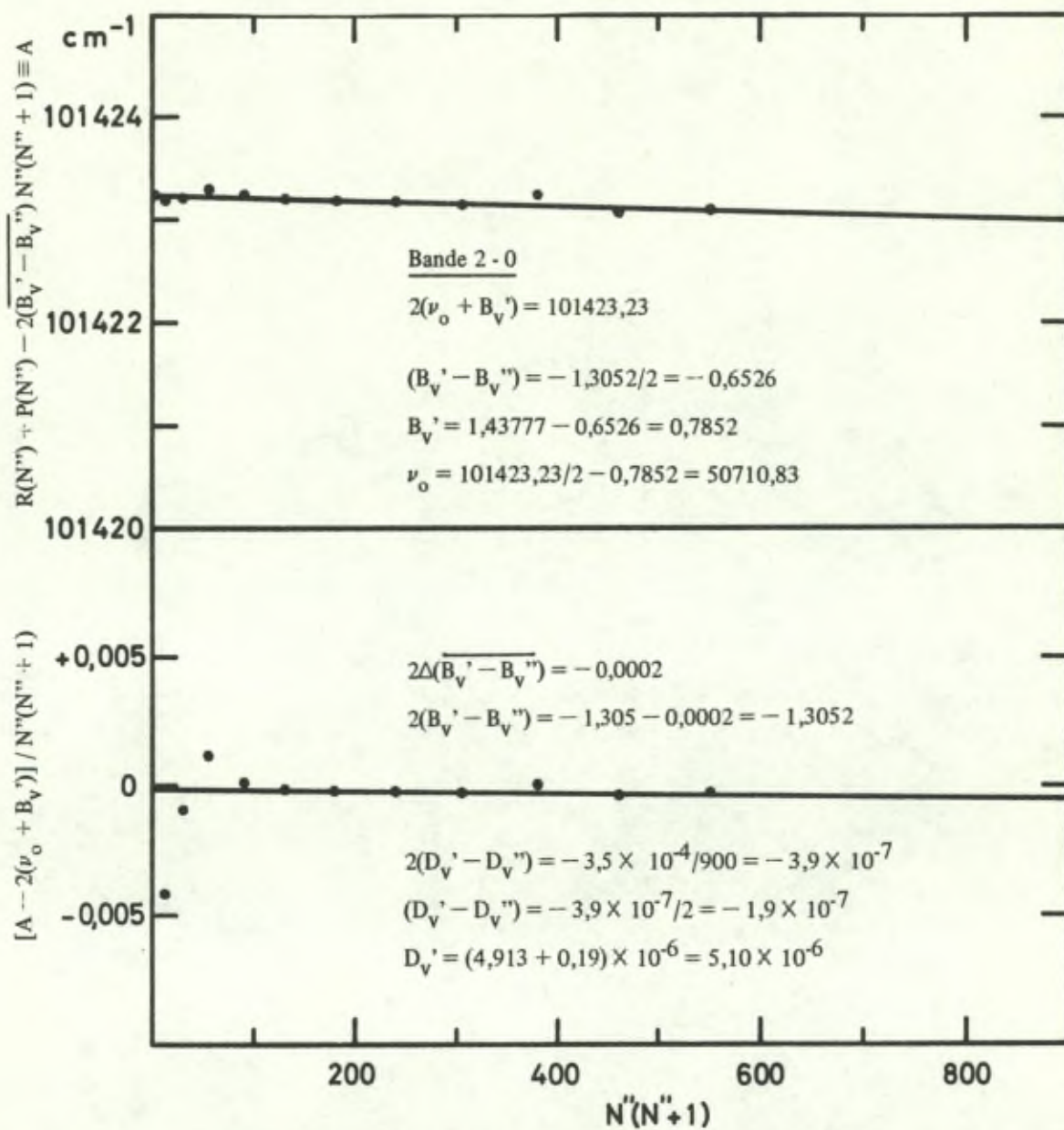


Fig. 4.10.- Détermination graphique de l'origine (ν_0) de la bande 2-0 et des constantes de rotation (B_v' et D_v') du niveau $v' = 2$ de l'état $B^3\Sigma_u^-$ de O_2 .

TABLEAU 4.5 : (suite)

Bande 3 - 0

$$2(\overline{B_V' - B_V''}) = 2(0,770 - 1,43777) = -1,33554 = -1,335$$

a	b	c	(b - c)	(b-c)-2($\nu_0 + B_V'$)	$\frac{(b-c)-2(\nu_0 + B_V')}{a}$
N'' (N'' + 1)	R(N'') + P(N'')	$2(\overline{B_V' - B_V''}) \times a$			
2	102703,71	- 2,67	102706,38	+ 0,32	+ 0,1600
12	690,13	- 16,02	706,15	+ 0,09	+ 0,0075
30	665,91	- 40,05	705,96	- 0,10	- 0,0033
56	630,88	- 74,76	705,64	- 0,42	- 0,0075
90	585,87	- 120,15	706,02	- 0,04	- 0,0004
132	529,70	- 176,22	705,92	- 0,14	- 0,0011
182	462,85	- 242,97	705,82	- 0,24	- 0,0013
240	385,50	- 320,40	705,90	- 0,16	- 0,0007
306	297,25	- 408,51	705,76	- 0,30	- 0,0010
380	198,90	- 507,30	706,20	+ 0,14	+ 0,0004
462	089,23	- 616,77	706,00	- 0,06	- 0,0001
552	101968,68	- 736,92	705,60	- 0,46	- 0,0008
650	837,93	- 867,75	705,68	- 0,38	- 0,0006
756	696,91	- 1009,26	706,17	+ 0,11	+ 0,0001

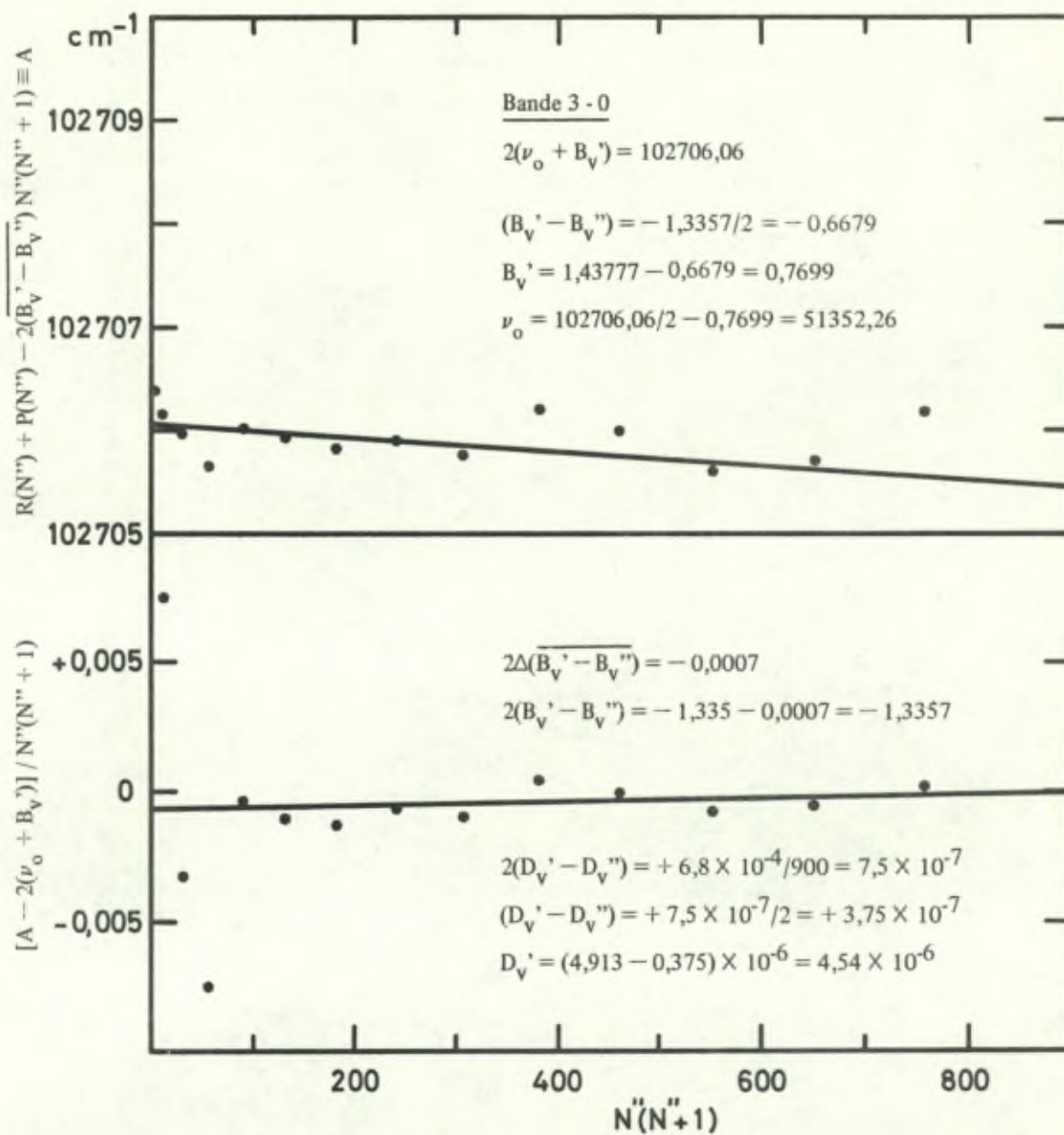


Fig. 4.11.- Détermination graphique de l'origine (ν_0) de la bande 3-0 et des constantes de rotation (B_v' et D_v') du niveau $v' = 3$ de l'état $B \ ^3\Sigma_u^-$ de O_2 .

TABLEAU 4.5 : (suite)

Bande 4 - 0

$$2(\overline{B_V'} - B_V'') = 2(0,754 - 1,43777) = -1,36754 = -1,365$$

a	b	c	(b - c)	(b-c)-2($\nu_0 + B_V'$)	$\frac{(b-c)-2(\nu_0 + B_V')}{a}$
$N'' (N'' + 1)$	$R(N'') + P(N'')$	$2(\overline{B_V'} - B_V'') \times a$			
2	103938,40	- 2,73	103941,13	+ 0,01	+ 0,0050
12	924,58	- 16,38	940,96	- 0,16	- 0,0133
30	900,07	- 40,95	941,02	- 0,10	- 0,0033
56	864,50	- 76,44	940,94	- 0,18	- 0,0032
90	817,98	- 122,85	940,83	- 0,29	- 0,0032
132	760,68	- 180,18	940,86	- 0,26	- 0,0020
182	691,87	- 248,43	940,30	- 0,82	- 0,0045
240	612,77	- 327,60	940,37	- 0,75	- 0,0031
306	522,43	- 417,69	940,12	- 1,00	- 0,0033
380	421,78	- 518,70	940,48	- 0,64	- 0,0017
462	309,82	- 630,63	940,45	- 0,67	- 0,0015

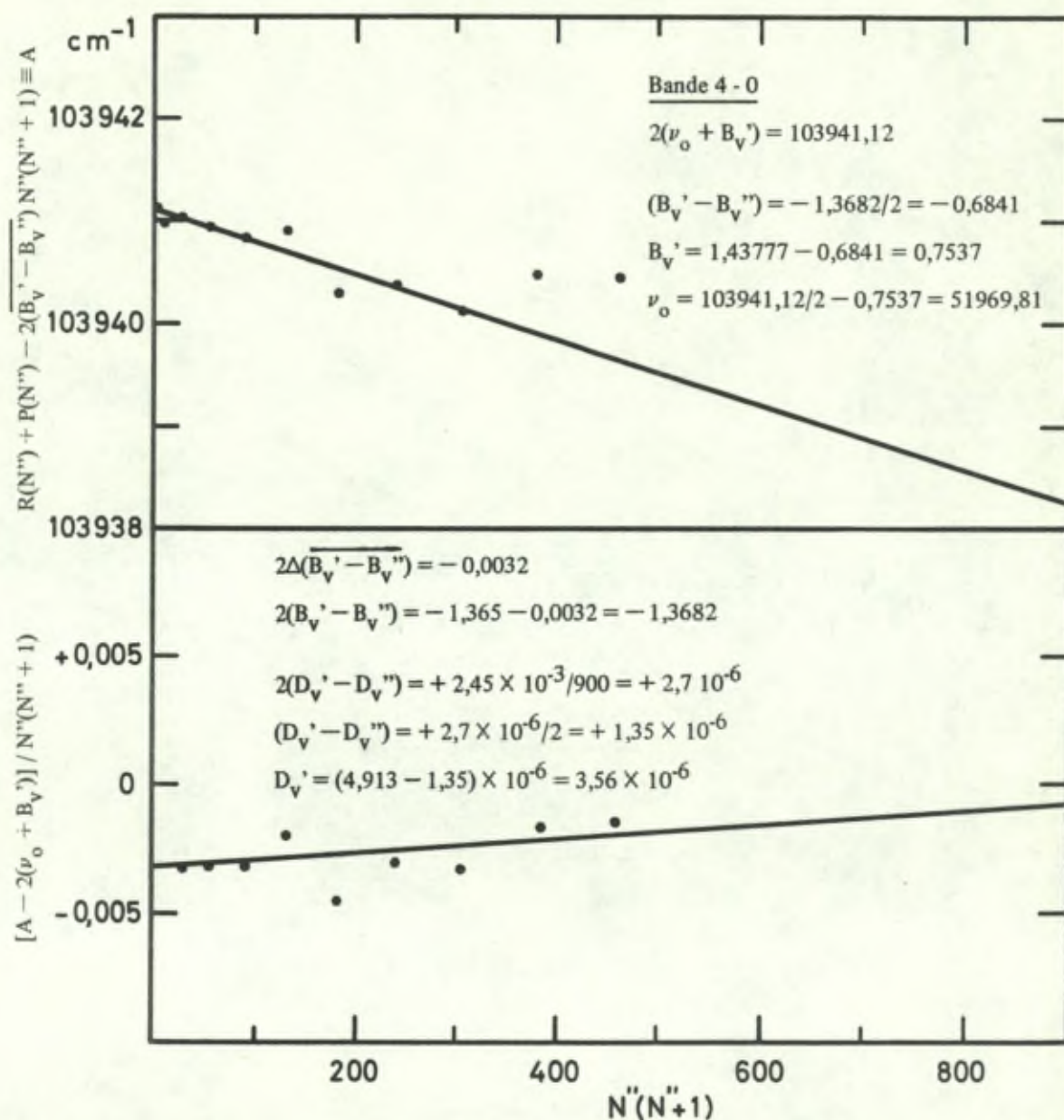


Fig. 4.12.- Détermination graphique de l'origine (ν_0) de la bande 4-0 et des constantes de rotation (B_V' et D_V') du niveau $v' = 4$ de l'état $B \ ^3\Sigma_u^-$ de O_2 .

TABLEAU 4.5 : (suite)

Bande 5 - 0

$$2(\overline{B_V'} - B_V'') = 2(0,735 - 1,43777) = -1,40554 = -1,405$$

a	b	c	(b - c)	(b-c)-2($\nu_0 + B_V'$)	$\frac{(b-c)-2(\nu_0 + B_V')}{a}$
$N'' (N'' + 1)$	$R(N'') + P(N'')$	$2(\overline{B_V'} - B_V'') \times a$			
2	105121,86	- 2,81	105124,67	+ 0,42	+ 0,2100
12	107,42	- 16,86	124,28	+ 0,03	+ 0,0025
30	082,17	- 42,15	124,32	+ 0,07	+ 0,0023
56	045,61	- 78,68	124,29	+ 0,04	+ 0,0007
90	104998,14	- 126,45	124,59	+ 0,34	+ 0,0038
132	939,34	- 185,46	124,80	+ 0,55	+ 0,0042
182	869,38	- 255,71	125,09	+ 0,84	+ 0,0046
240	787,85	- 337,20	125,05	+ 0,80	+ 0,0033
306	695,29	- 429,93	125,22	+ 0,97	+ 0,0032
380	591,64	- 533,90	125,54	+ 1,29	+ 0,0034
462	476,75	- 649,11	125,86	+ 1,61	+ 0,0035
552	350,30	- 775,56	125,86	+ 1,61	+ 0,0029
650	212,30	- 913,25	125,55	+ 1,30	+ 0,0020

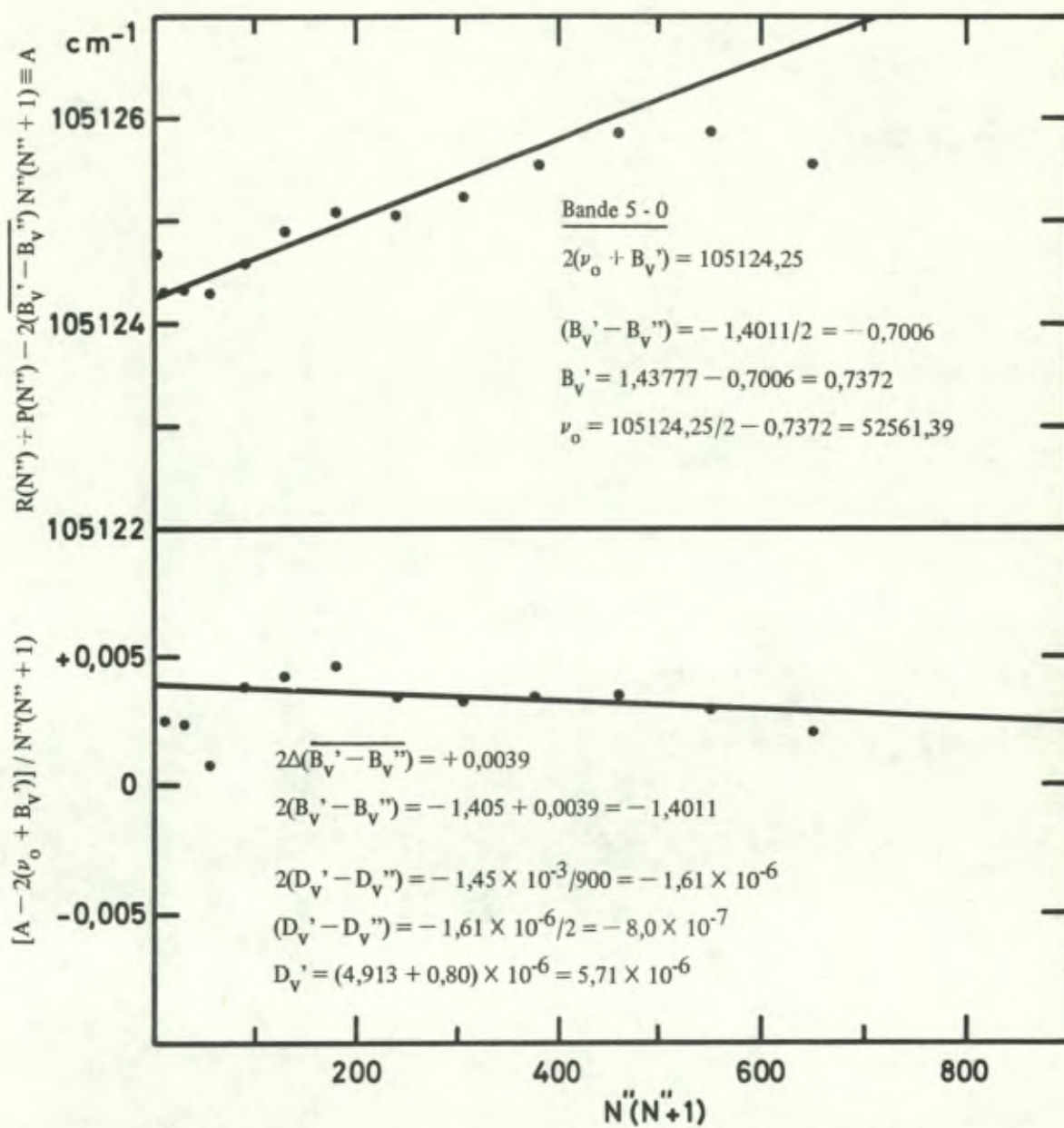


Fig. 4.13.- Détermination graphique de l'origine (ν_0) de la bande 5-0 et des constantes de rotation (B_v' et D_v') du niveau $v'=5$ de l'état $B^3\Sigma_u^-$ de O_2 .

TABLEAU 4.5 : (suite)

Bande 6 - 0

$$2(\overline{B_V'} - \overline{B_V''}) = 2(0,719 - 1,43777) = -1,43754 = -1,435$$

a	b	c	(b - c)	(b-c)-2(\nu_0 + B_V')	$\frac{(b-c)-2(\nu_0 + B_V')}{a}$
N'' (N'' + 1)	R(N'') + P(N'')	$2(\overline{B_V'} - \overline{B_V''}) \times a$			
2	106243,82	- 2,87	106246,69	- 0,33	- 0,1650
12	229,61	- 17,22	246,83	- 0,19	- 0,1583
30	203,91	- 43,05	246,96	- 0,06	- 0,0020
56	166,59	- 80,36	246,95	- 0,07	- 0,0013
90	117,76	- 129,15	246,91	- 0,11	- 0,0012
132	057,34	- 189,42	246,76	- 0,26	- 0,0020
182	105985,48	- 261,17	246,65	- 0,37	- 0,0020
240	902,17	- 344,40	246,57	- 0,45	- 0,0019
306	807,12	- 439,11	246,23	- 0,79	- 0,0026
380	700,82	- 545,30	246,12	- 0,90	- 0,0024
462	582,68	- 662,97	245,65	- 1,37	- 0,0030
552	453,24	- 792,12	245,36	- 1,66	- 0,0030
650	312,88	- 932,75	245,63	- 1,39	- 0,0021

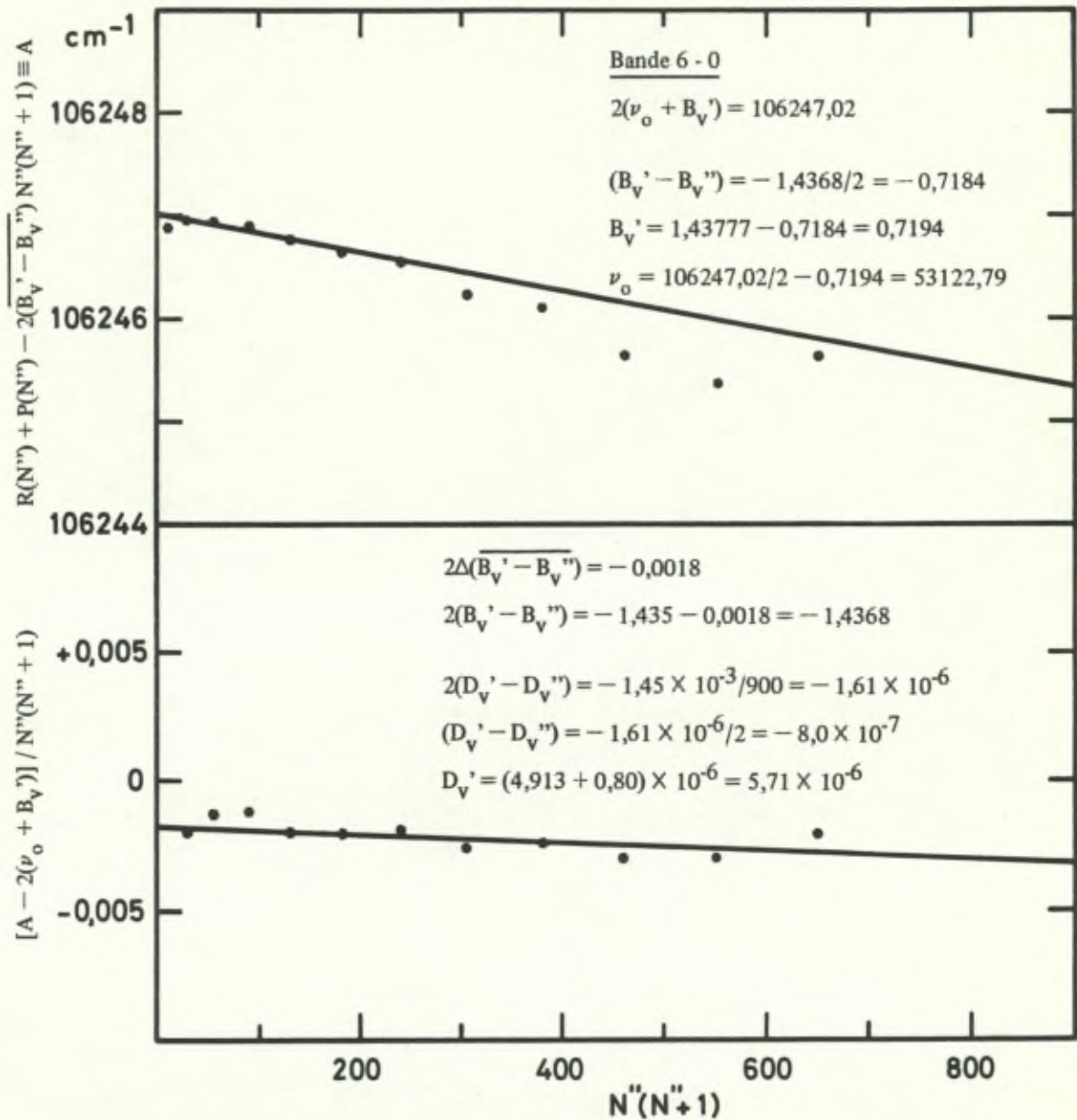


Fig. 4.14.- Détermination graphique de l'origine (ν_0) de la bande 6-0 et des constantes de rotation ($B_{V'}$ et $D_{V'}$) du niveau $v' = 6$ de l'état $B^3\Sigma_u^-$ de O_2 .

TABLEAU 4.5 : (suite)

Bande 7 - 0

$$2(\overline{B_V'} - B_V'') = 2(0,6978 - 1,43777) = -1,47994 = -1,480$$

a	b	c	(b - c)	(b-c)-2($\nu_0 + B_V'$)	$\frac{(b-c)-2(\nu_0 + B_V')}{a}$
$N'' (N'' + 1)$	$R(N'') + P(N'')$	$2(\overline{B_V'} - B_V'') \times a$			
2	107310,51	- 2,96	107313,47	- 0,47	- 0,2350
12	295,91	- 17,76	313,67	- 0,27	- 0,0225
30	269,52	- 44,40	313,92	- 0,03	- 0,0010
56	231,65	- 82,88	314,53	+ 0,59	+ 0,0105
90	181,54	- 133,20	314,74	+ 0,80	+ 0,0089
132	119,08	- 195,36	314,44	+ 0,50	+ 0,0038
182	045,20	- 269,36	314,56	+ 0,62	+ 0,0034
240	106959,73	- 355,20	314,93	+ 0,99	+ 0,0041
306	862,01	- 452,88	314,89	+ 0,95	+ 0,0031
380	752,57	- 562,40	314,97	+ 1,03	+ 0,0027
462	631,02	- 683,76	314,78	+ 0,84	+ 0,0018
552	497,74	- 816,96	314,70	+ 0,76	+ 0,0014
650	352,40	- 962,00	314,40	+ 0,46	+ 0,0007

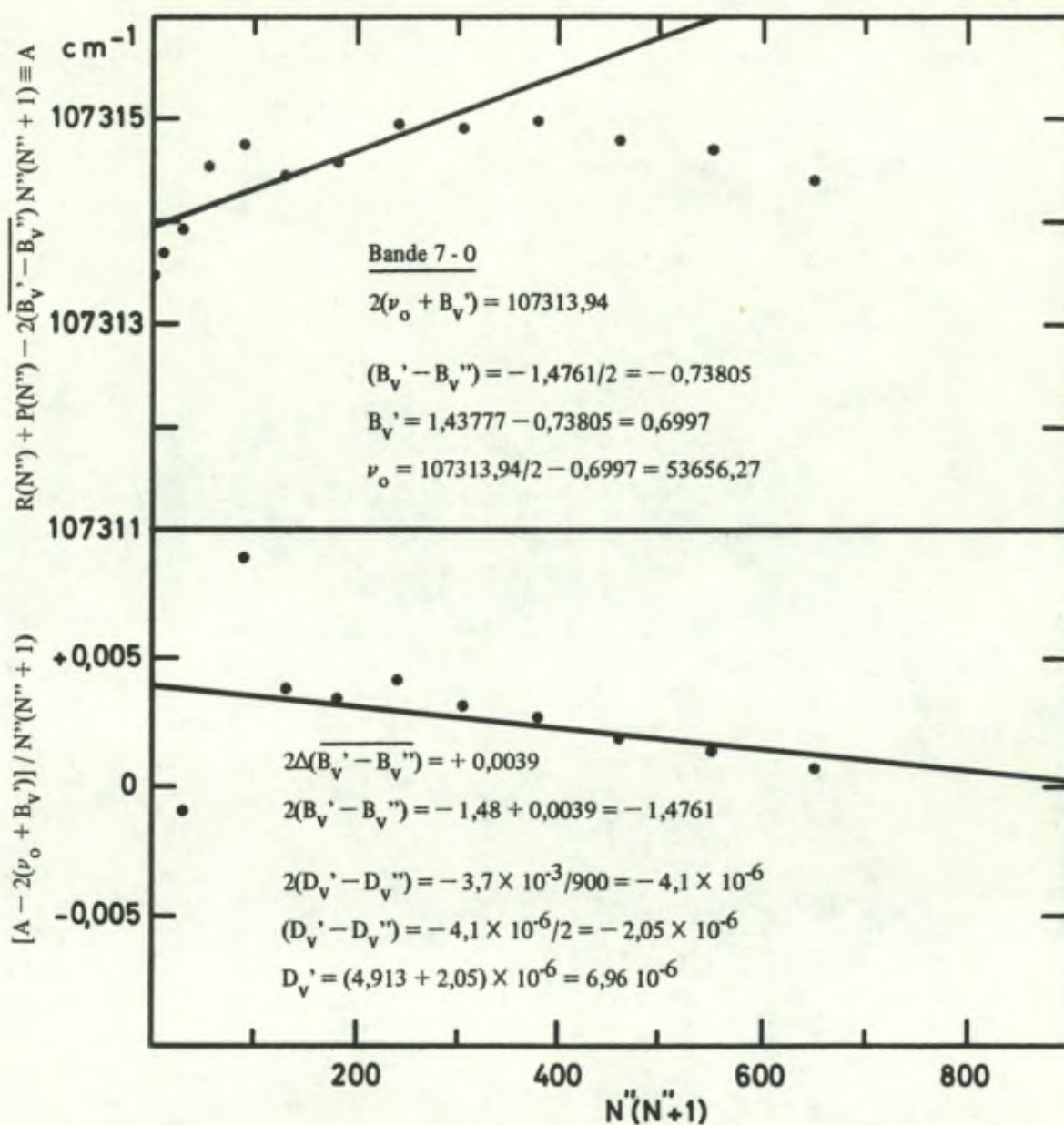


Fig. 4.15.- Détermination graphique de l'origine (ν_0) de la bande 7-0 et des constantes de rotation (B'_v et D'_v) du niveau $v' = 7$ de l'état $B^3\Sigma_u^-$ de O_2 .

TABLEAU 4.5 : (suite)

Bande 8 - 0

$$2(\overline{B_V'} - \overline{B_V''}) = 2(0,6749 - 1,43777) = -1,52574 = -1,525$$

a	b	c	(b - c)	(b-c)-2($\nu_0 + B_V'$)	$\frac{(b-c)-2(\nu_0 + B_V')}{a}$
$N'' (N'' + 1)$	$R(N'') + P(N'')$	$2(\overline{B_V'} - \overline{B_V''}) \times a$			
2	108310,19	- 3,05	108313,24	- 0,68	- 0,3400
12	295,66	- 18,30	313,96	+ 0,04	+ 0,0033
30	268,35	- 45,75	314,10	+ 0,18	+ 0,0060
56	228,61	- 85,40	314,01	+ 0,09	+ 0,0016
90	176,98	- 137,25	314,23	+ 0,31	+ 0,0034
132	113,20	- 201,30	314,50	+ 0,58	+ 0,0044
182	036,91	- 277,55	314,46	+ 0,54	+ 0,0030
240	107948,56	- 366,00	314,56	+ 0,64	+ 0,0027
306	848,09	- 466,65	314,74	+ 0,82	+ 0,0027
380	735,50	- 579,50	315,00	+ 1,08	+ 0,0028
462	610,43	- 704,55	314,98	+ 1,06	+ 0,0023
552	472,96	- 841,80	314,76	+ 0,84	+ 0,0015
650	323,10	- 991,25	314,35	+ 0,43	+ 0,0006

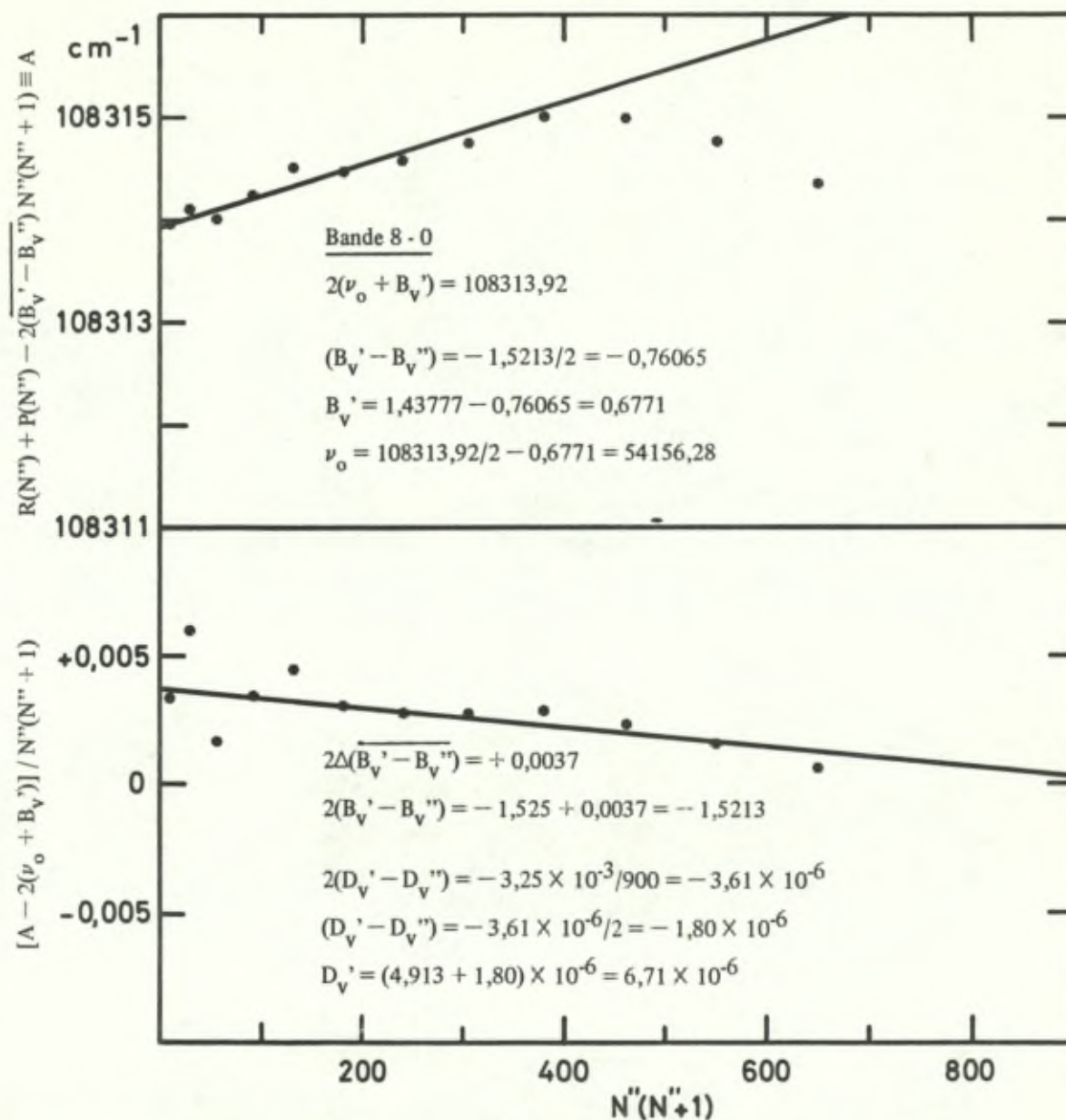


Fig. 4.16.- Détermination graphique de l'origine (ν_0) de la bande 8-0 et des constantes de rotation (B'_v et D'_v)⁰ du niveau $v' = 8$ de l'état $B^3\Sigma_u^-$ de O_2 .

TABLEAU 4.5 : (suite)

Bande 9 - 0

$$2(\overline{B_V'} - B_V'') = 2(0,6508 - 1,43777) = -1,57394 = -1,570$$

a	b	c	(b - c)	(b-c)-2(v ₀ + B _v ')	$\frac{(b-c)-2(v_0 + B_v')}{a}$
N'' (N'' + 1)	R(N'') + P(N'')	$2(\overline{B_V'} - B_V'') \times a$			
2	109242,55	- 3,14	109245,69	+ 0,04	+ 0,0200
12	226,81	- 18,84	245,65	0,00	0,0000
30	198,67	- 47,10	245,77	+ 0,12	+ 0,0040
56	157,91	- 87,92	245,83	+ 0,18	+ 0,0032
90	104,45	- 141,30	245,75	+ 0,10	+ 0,0011
132	038,50	- 207,24	245,74	+ 0,09	+ 0,0007
182	108960,30	- 285,74	246,04	+ 0,39	+ 0,0021
240	869,15	- 376,80	245,95	+ 0,30	+ 0,0013
306	765,85	- 480,42	246,27	+ 0,62	+ 0,0020
380	649,23	- 596,60	245,83	+ 0,18	+ 0,0005
462	520,21	- 725,34	245,55	- 0,10	- 0,0002
552	378,41	- 866,64	245,05	- 0,60	- 0,0011

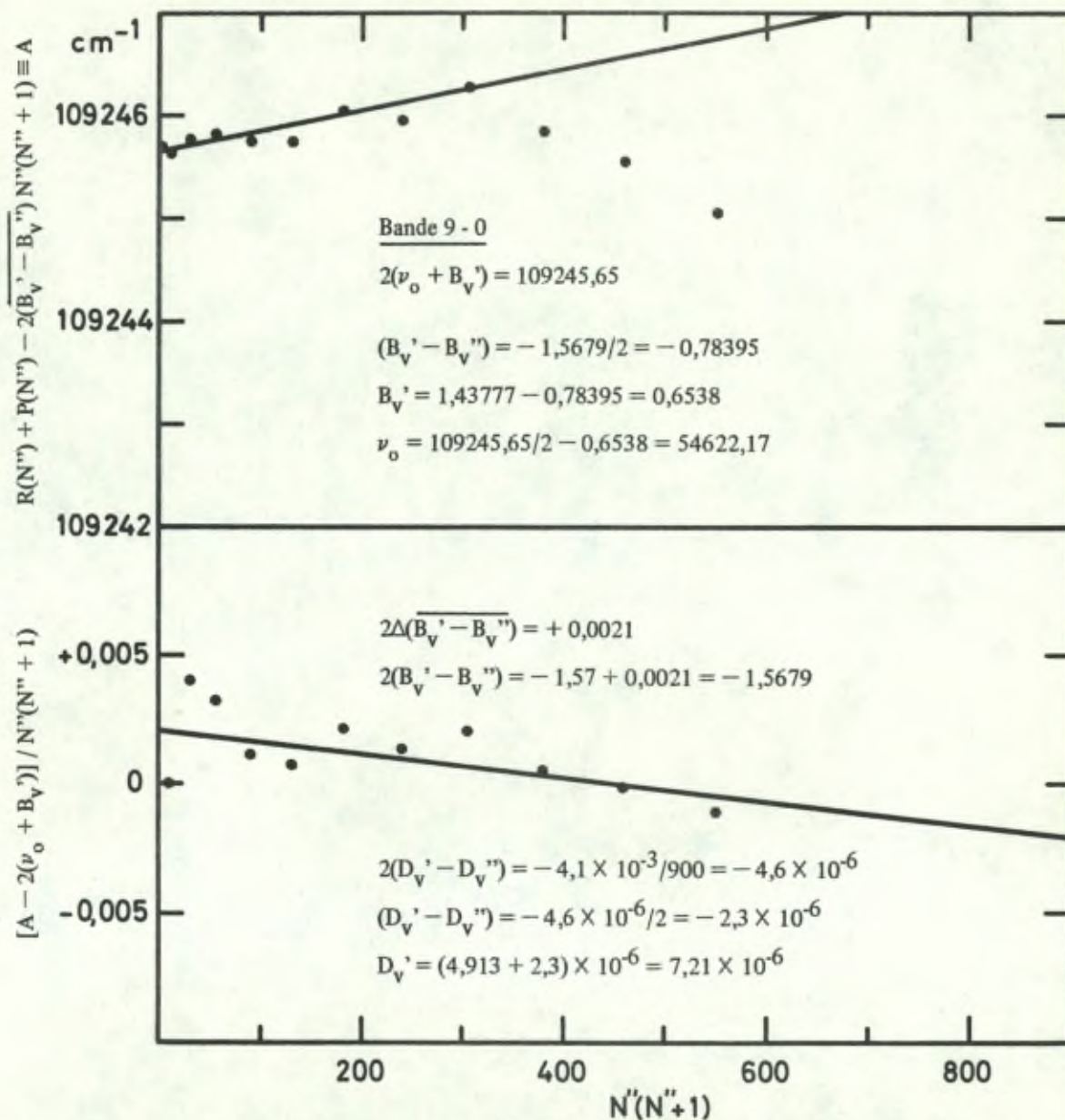


Fig. 4.17.- Détermination graphique de l'origine (ν) de la bande 9-0 et des constantes de rotation (B_v' et D_v')⁰ du niveau $v' = 9$ de l'état $B^3\Sigma_u^-$ de O_2 .

TABLEAU 4.5 : (suite)

Bande 10 - 0

$$2(\overline{B_V'} - \overline{B_V''}) = 2(0,6243 - 1,43777) = -1,62694 = -1,625$$

a	b	c	(b - c)	(b-c)-2(v ₀ + B _V ')	$\frac{(b-c)-2(v_0 + B_V')}{a}$
N'' (N'' + 1)	R(N'') + P(N'')	$2(\overline{B_V'} - \overline{B_V''}) \times a$			
2	110099,63	- 3,25	110102,88	- 0,18	- 0,0900
12	083,73	- 19,50	103,23	+ 0,17	+ 0,0142
30	054,66	- 48,75	103,41	+ 0,29	+ 0,0117
56	012,49	- 91,00	103,49	+ 0,43	+ 0,0077
90	109957,18	- 146,25	103,43	+ 0,37	+ 0,0041
132	882,92	- 214,50	103,42	+ 0,36	+ 0,0027
182	807,74	- 295,75	103,49	+ 0,43	+ 0,0024
240	713,66	- 390,00	103,66	+ 0,60	+ 0,0025
306	606,45	- 497,25	103,70	+ 0,64	+ 0,0021
380	486,35	- 617,50	103,85	+ 0,79	+ 0,0021
462	352,41	- 750,75	103,16	+ 0,10	+ 0,0002
552	206,02	- 897,00	103,02	- 0,04	- 0,0001
650	045,07	- 1056,25	101,32	- 1,74	- 0,0027
756	108871,61	- 1228,50	100,11	- 2,95	- 0,0039
870	684,29	- 1413,75	098,04	- 5,02	- 0,0058

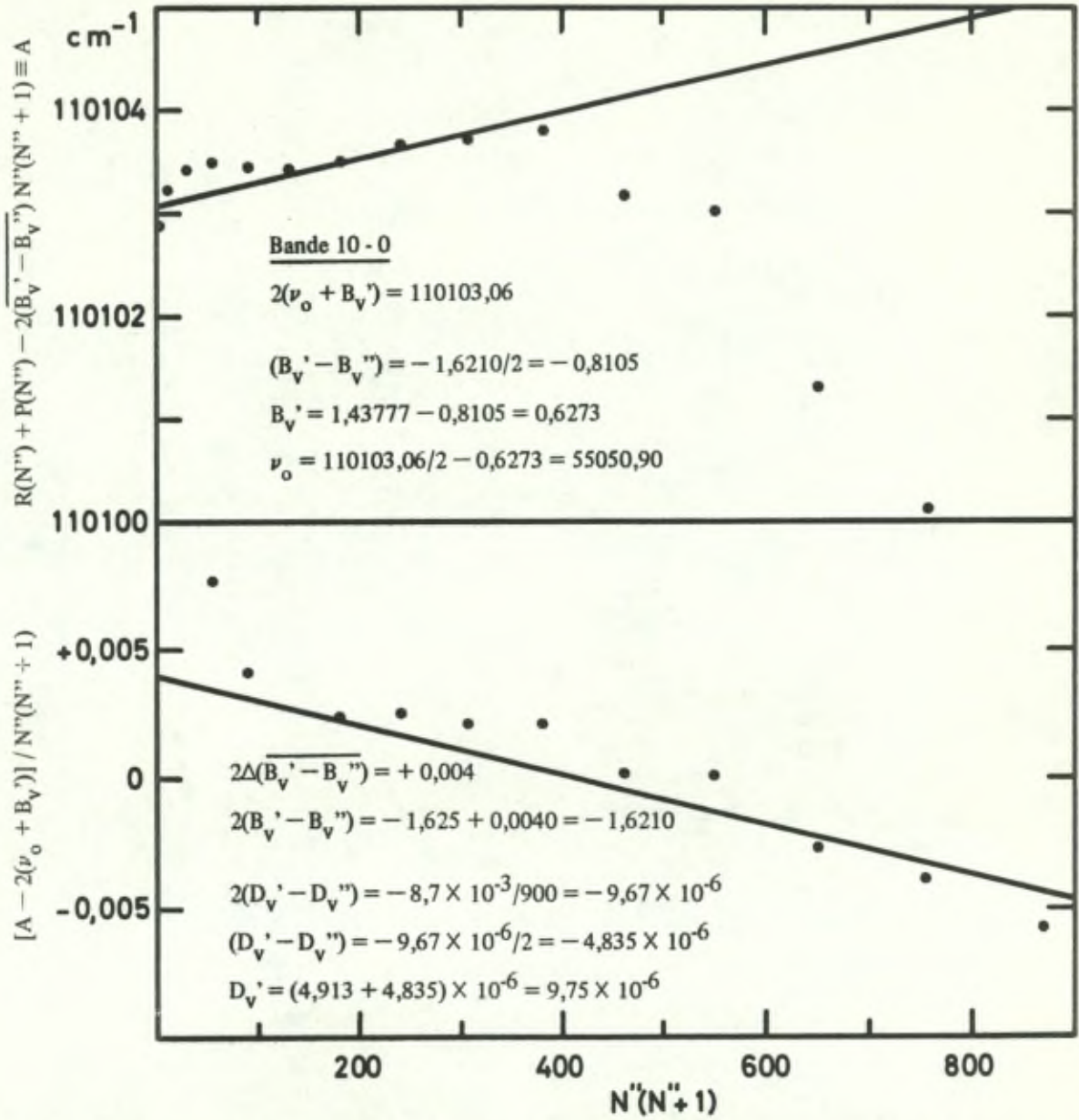


Fig. 4.18.- Détermination graphique de l'origine (ν_0) de la bande 10-0 et des constantes de rotation (B_V' et D_V')⁰ du niveau $v' = 10$ de l'état $B^3\Sigma_u^-$ de O_2 .

TABLEAU 4.5 : (suite)

Bande 11 - 0

$$2(\overline{B_V'} - \overline{B_V''}) = 2(0,593 - 1,43777) = -1,68954 = -1,685$$

a	b	c	(b - c)	(b-c)-2($\nu_0 + B_V'$)	$\frac{(b-c)-2(\nu_0 + B_V')}{a}$
$N'' (N'' + 1)$	$R(N'') + P(N'')$	$2(\overline{B_V'} - \overline{B_V''}) \times a$			
2	110875,20	- 3,37	110878,57	- 0,43	- 0,2250
12	858,94	- 20,22	879,16	+ 0,16	+ 0,0132
30	828,86	- 50,55	879,41	+ 0,41	+ 0,0137
56	785,01	- 94,36	879,37	+ 0,37	+ 0,0066
90	727,83	- 151,65	879,48	+ 0,48	+ 0,0053
132	656,99	- 222,42	879,41	+ 0,41	+ 0,0031
182	572,66	- 306,67	879,33	+ 0,33	+ 0,0018
240	475,76	- 404,40	880,16	+ 1,16	+ 0,0048
306	364,58	- 515,61	880,19	+ 1,19	+ 0,0039
380	239,34	- 640,30	879,64	+ 0,64	+ 0,0017

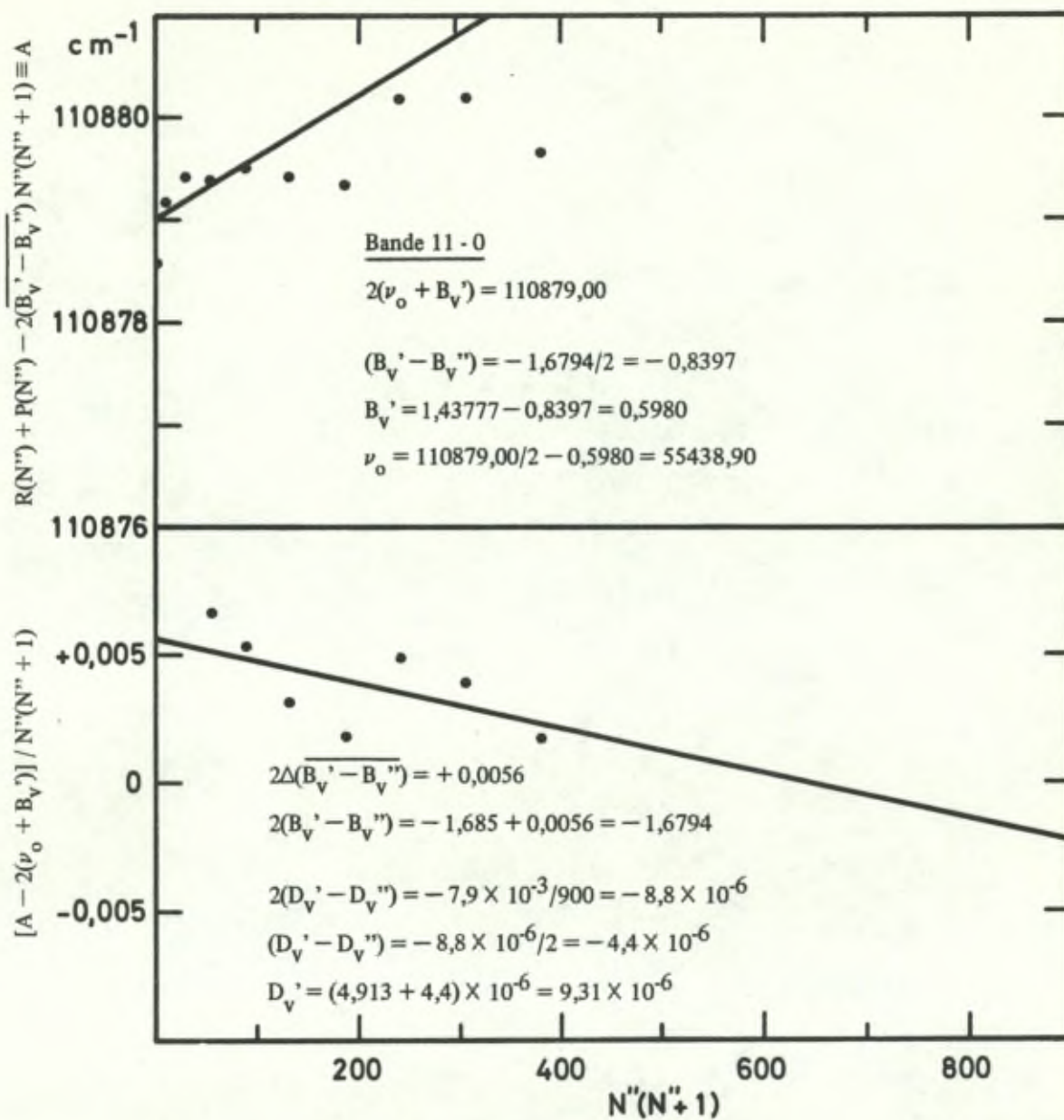


Fig. 4.19.- Détermination graphique de l'origine (ν_0) de la bande 11-0 et des constantes de rotation (B'_v et D'_v) du niveau $v' = 11$ de l'état $B^3\Sigma_u^-$ de O_2 .

TABLEAU 4.5 : (suite)

Bande 12 - 0

$$2(\overline{B_V'} - \overline{B_V''}) = 2(0,5625 - 1,43777) = -1,75054 = -1,750$$

a	b	c	(b - c)	(b-c)-2($\nu_0 + B_V'$)	$\frac{(b-c)-2(\nu_0 + B_V')}{a}$
$N'' (N'' + 1)$	$R(N'') + P(N'')$	$2(\overline{B_V'} - \overline{B_V''}) \times a$			
2		- 3,50			
12	111549,38	- 21,00	111570,38	+ 0,11	+ 0,0092
30	517,82	- 52,50	570,32	+ 0,05	+ 0,0017
56	472,24	- 98,00	570,24	- 0,03	+ 0,0005
90	412,88	- 157,50	570,38	+ 0,11	+ 0,0012
132	339,29	- 231,00	570,29	+ 0,02	+ 0,0002
182	251,60	- 318,50	570,10	- 0,17	- 0,0009
240	149,80	- 420,00	569,80	- 0,47	- 0,0020
306	033,68	- 535,50	569,18	- 1,09	- 0,0036
380	110903,42	- 665,00	568,42	- 1,85	- 0,0049

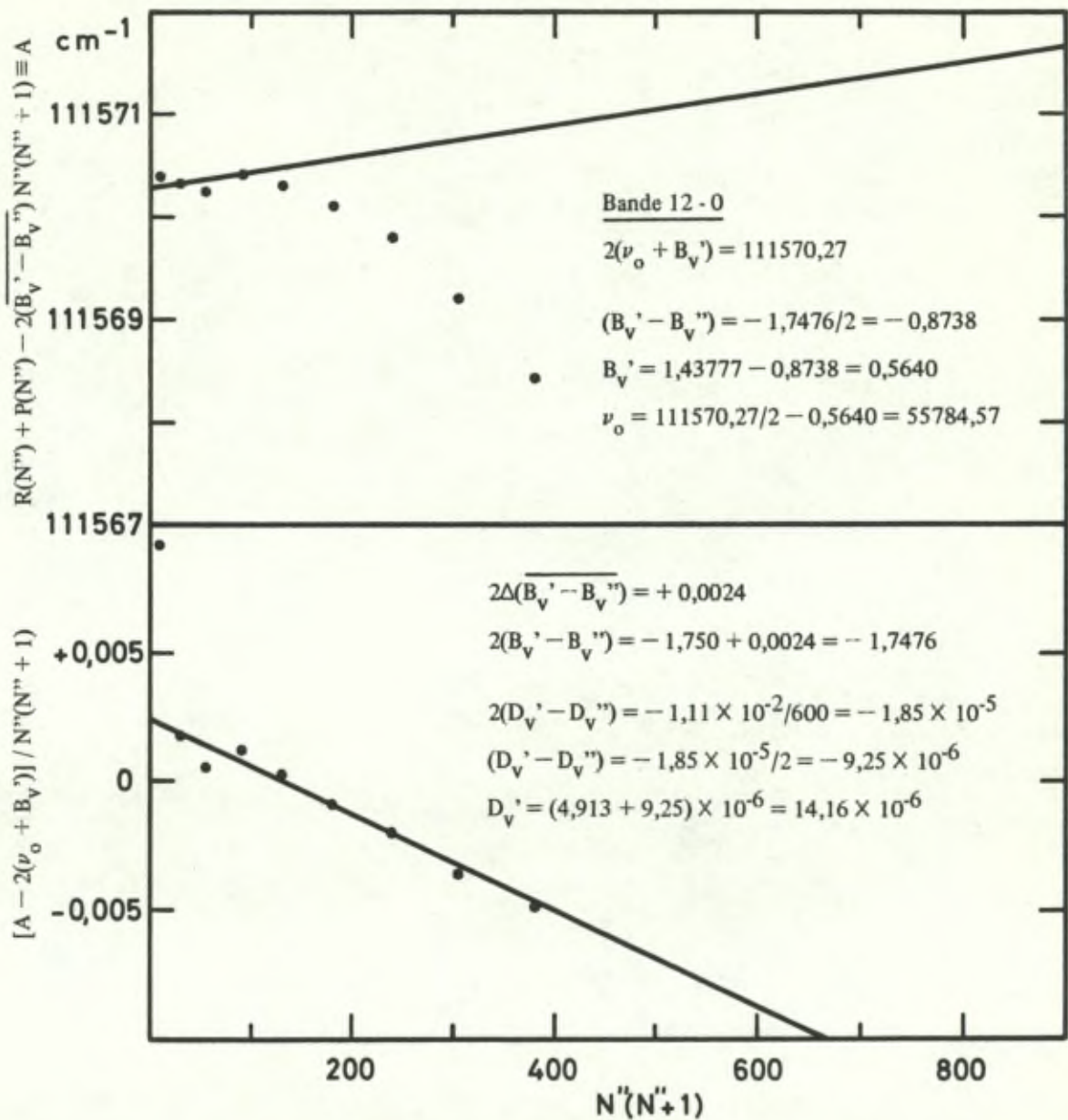


Fig. 4.20.- Détermination graphique de l'origine (ν_0) de la bande 12-0 et des constantes de rotation (B_v' et D_v') du niveau $v' = 12$ de l'état $B^3\Sigma_u^-$ de O_2 .

TABLEAU 4.5 : (suite)

Bande 13 - 0

$$2(\overline{B_V'} - \overline{B_V''}) = 2(0,5247 - 1,43777) = -1,82614 = -1,825$$

a	b	c	(b - c)	(b-c)-2(ν ₀ + B _V ')	$\frac{(b-c)-2(\nu_0 + B_V')}{a}$
N'' (N'' + 1)	R(N'') + P(N'')	$2(\overline{B_V'} - \overline{B_V''}) \times a$			
2		- 3,65			
12	112150,07	- 21,90	112171,97	- 0,03	- 0,0025
30	117,30	- 54,75	172,05	+ 0,05	+ 0,0017
56	069,87	- 102,20	172,07	+ 0,07	+ 0,0013
90	007,74	- 164,25	171,99	- 0,01	- 0,0001
132	111930,87	- 240,90	171,77	- 0,23	- 0,0017
182	839,04	- 332,51	171,55	- 0,45	- 0,0025
240	732,54	- 438,00	170,54	- 1,46	- 0,0061
306	611,03	- 558,45	169,48	- 2,52	- 0,0082

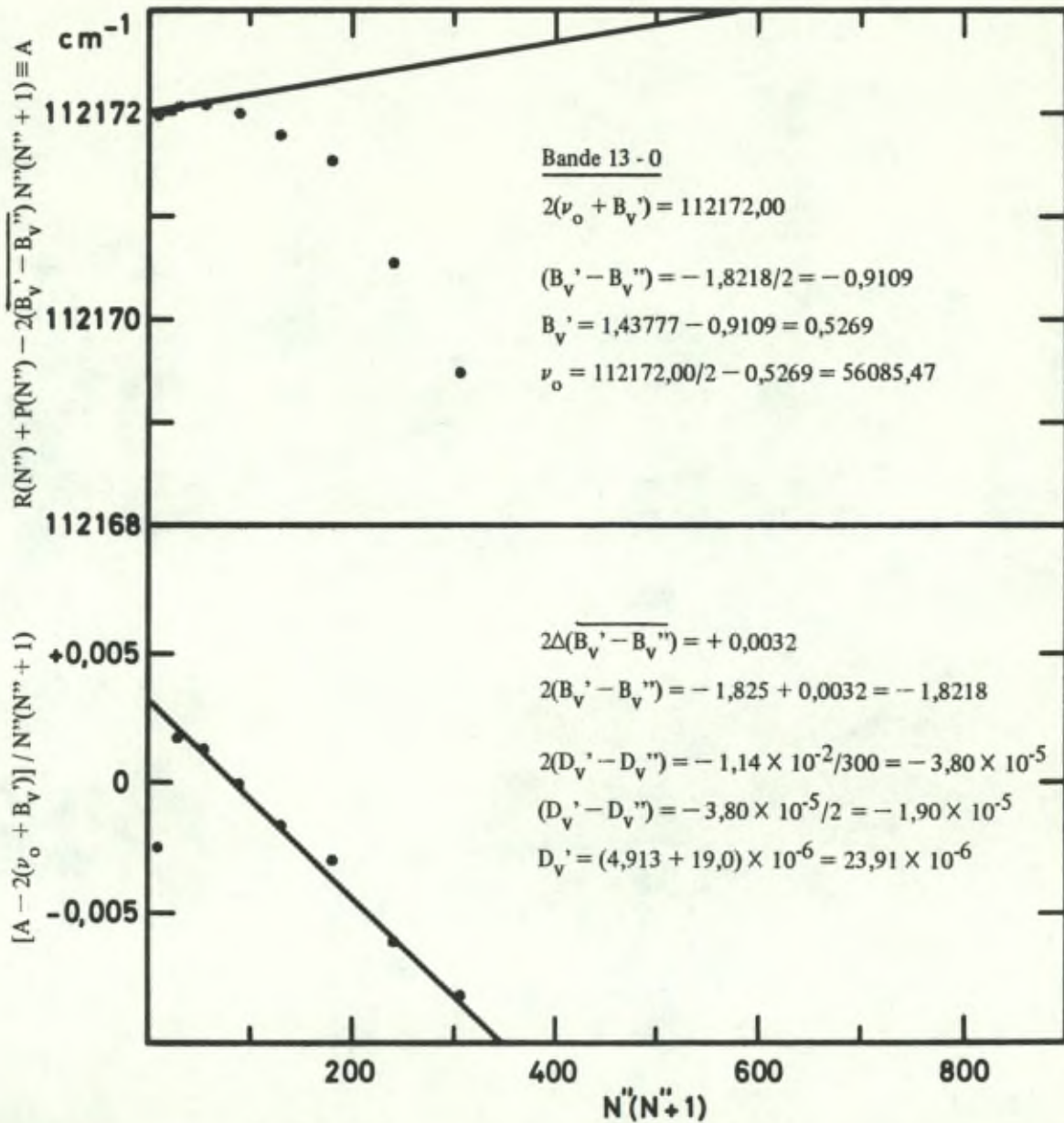


Fig. 4.21.- Détermination graphique de l'origine (ν_0) de la bande 13-0 et des constantes de rotation ($B_{v'}$ et $D_{v'}$) du niveau $v' = 13$ de l'état $B^3\Sigma_u^-$ de O_2 .

de rotation de l'état fondamental $B_{v''}$ et $D_{v''}$ déterminées avec grande précision par Babcock et L. Herzberg (1948) ont été utilisées avec les valeurs de $B_{v'}$, déterminées par Curry et Herzberg (1934), Knauss et Ballard (1935), Brix et Herzberg (1954) et Ogawa (1966) pour obtenir les différences approximatives $(B_{v'} - B_{v''})$. Ces valeurs ont été introduites dans les équations (4.1), (4.2) et (4.3) pour calculer ν_0 , $B_{v'}$ et $D_{v'}$. Dans les bandes 9-0 à 13-0, où les éléments des triplets des raies ont pu être résolus les nombres d'onde correspondant aux transitions entre les niveaux F_2 pour lesquels $N = J$ ont été utilisés dans le calcul.

Les origines des bandes ainsi que les quanta de vibration et les constantes de rotation sont présentées au Tableau 4.6. Les valeurs obtenues par les précédents auteurs y sont indiquées également en vue de permettre d'effectuer des comparaisons.

4.6 Discussion

Les nombres d'onde des raies de la bande 0-0, mesurés pour la première fois, et fournis au Tableau 4.4 conduisent à une valeur de l'origine de bande en accord avec le travail de Curry et Herzberg (1934). Ceci apporte une conclusion au désaccord subsistant toujours entre ces auteurs et Knauss et Ballard (1935) qui, par extrapolation, obtenaient une valeur sensiblement différente.

Les origines des bandes obtenues dans ce travail sont en excellent accord avec les autres valeurs déduites de spectres à haute résolution (Curry et Herzberg, 1934 ; Brix et Herzberg, 1954). Par contre, maintenant que de telles valeurs sont disponibles pour tout le spectre d'absorption, on remarquera, par comparaison, une différence relativement grande avec toutes les valeurs de Knauss et Ballard (1935). Les différences augmentent de $v' = 4$ vers les plus grandes valeurs de v' (8 à 11) et diminuent ensuite légèrement.

TABLEAU 4.6. : Origines des bandes, quanta de vibration et constantes de rotation des bandes d'absorption de Schumann-Runge

v'	ν_0 (cm ⁻¹)				$\Delta G' (v' + \frac{1}{2})(\text{cm}^{-1})$				$B_{v'}(\text{cm}^{-1})$				$D_{v'}(10^{-6} \text{cm}^{-1})$		
	KB	CH BH	OC	ce travail	KB	CH BH	OC	ce travail	KB	CH BH	O	ce travail	CH BH	O	ce travail
0		49357,6		49358,15		688,05		687,53		0,813		0,8127	} 4,38		5,06
1		50045,65		50045,68		665,1		665,15		0,798		0,8001			6,61
2		50710,75		50710,83		641,45		641,43		0,785		0,7852			5,10
3		51352,2		51352,26		617,64		617,55		0,770		0,7699			4,54
4	51969,6	51969,84		51969,81	593,0	591,81		591,58		0,754		0,7537			3,56
5	52562,6	52561,65	52560,8	52561,39	561,7	561,15	561,7	561,40		0,735	0,7367	0,7372			4,5
6	53124,3	53122,8	53122,5	53122,79	534,2	534,0	533,6	533,48	0,719	0,719	0,7183	0,7194			4,75
7	53658,5	53656,8	54656,1	53656,27	500,4		500,0	500,01	0,703	0,702	0,6979	0,6997			5,3
8	54158,9		54156,1	54156,28	465,5		466,4	465,89	0,671		0,6749	0,6771			5,9
9	54624,4		54622,5	54622,17	428,9		429,2	428,73	0,651		0,6508	0,6538			4,9
10	55053,3		55051,7	55050,90	388,2		387,5	388,00	0,633		0,6243	0,6270		9,5	
11	55441,5		55439,2	55438,90	345,4		346,5	345,67	0,593			0,5980		9,31	
12	55786,9	55784,59	55785,7	55784,57	300,7	300,92	300,1	300,90	0,554	0,5625		0,5640	13	14,16	
13	56087,6	56085,51	56085,8	56085,47	255,0	254,96	255,0		0,523	0,5247		0,5269	16,8	23,91	
14	56342,6	56340,47	56340,8		208,4	210,07			0,492	0,4836			21,2		
15	56551,0	56550,54				168,96			0,431	0,4399			25,7		
16		56719,50				132,91				0,3953			34,3		
17		56852,41				102,13				0,347			45		
18		56954,54				75,64				0,296			152		
19		57030,18				52,65				0,258			49		
20		57082,83				31,94				0,207			76		
21		57114,77								0,159			105		

- KB : Knauss et Ballard (1935)
- CH : Curry et Herzberg (1934)
- BH : Brix et Herzberg (1954)
- OC : Ogawa et Chang (1969)
- O : Ogawa (1966)

Etant donné que cette variation est faible, les valeurs des quanta de vibration $\Delta G'$ en sont peu affectées et peuvent dès lors être considérées avec confiance.

Afin d'illustrer l'ensemble des résultats obtenus à l'aide du même instrument, à partir de nos données pour ($0 \leq v' \leq 12$) associées à celles de Brix et Herzberg (1954) pour ($13 \leq v' \leq 20$), nous avons établi par la méthode des moindres carrés la formule numérique suivante :

$$\Delta G'_{\text{c}} = 680,703 - 6,3054(v' + 1/2) - 3,0541(v' + 1/2)^2 + 0,088033(v' + 1/2)^3 \quad (4.4)$$

représentant $\Delta G'$ en fonction de $(v' + 1/2)$. Elle est portée en graphique à la figure 4.22 en même temps que les points expérimentaux.

La figure 4.23 montre les différences entre les valeurs mesurées $\Delta G'_{\text{m}}$ et calculées $\Delta G'_{\text{c}}$ et met en évidence la dispersion des résultats. En plus de cette dispersion, ce graphique révèle une discontinuité dans les valeurs de $\Delta G'$ à $v' = 5$ et 6 qui apparaît également à la figure 4.24 représentant les différences secondes $\Delta^2 G'$.

Pour illustrer la dispersion des mesures de $B_{v'}$, la formule suivante :

$$B_{v'_{\text{c}}} = 0,80615 - 7,1389 \times 10^{-3}(v') - 1,1207 \times 10^{-3}(v')^2 - 1,2170 \times 10^{-6}(v')^3 \quad (4.5)$$

a été établie par la méthode des moindres carrés, également à partir de nos mesures pour ($0 \leq v' \leq 13$) et de celles de Brix et Herzberg (1954) pour ($14 \leq v' \leq 21$). Cette équation est représentée à la figure 4.25 avec l'ensemble des valeurs expérimentales tandis que les différences entre les

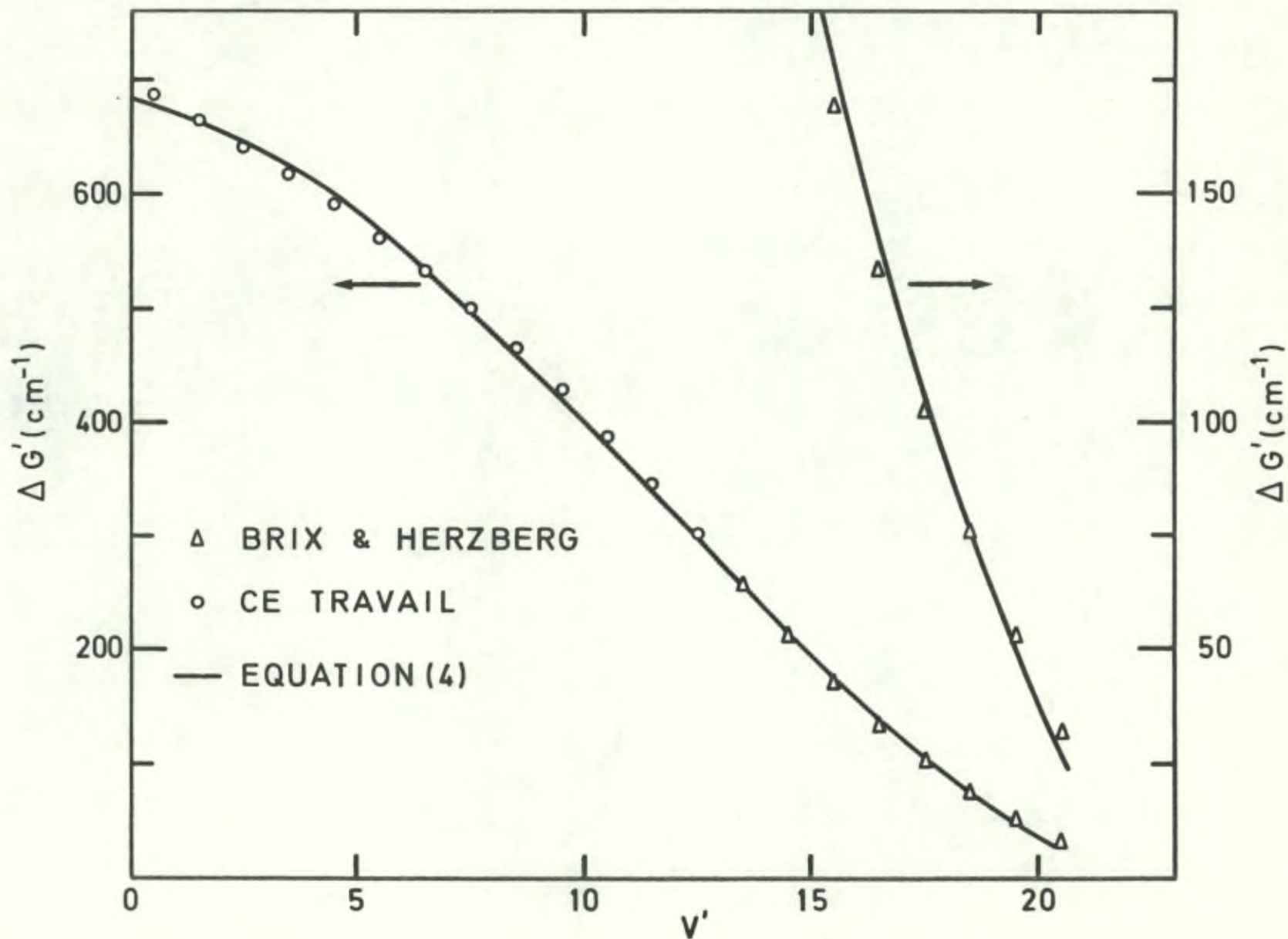


Fig. 4.22.- Courbe de variation des quanta de vibration $\Delta G'(\text{cm}^{-1})$ de l'état $B \ ^3\Sigma_u^-$ de O_2 en fonction du nombre quantique de vibration ($v' + 1/2$). Les points expérimentaux représentent les données utilisées pour établir l'équation (4.4) de cette courbe.

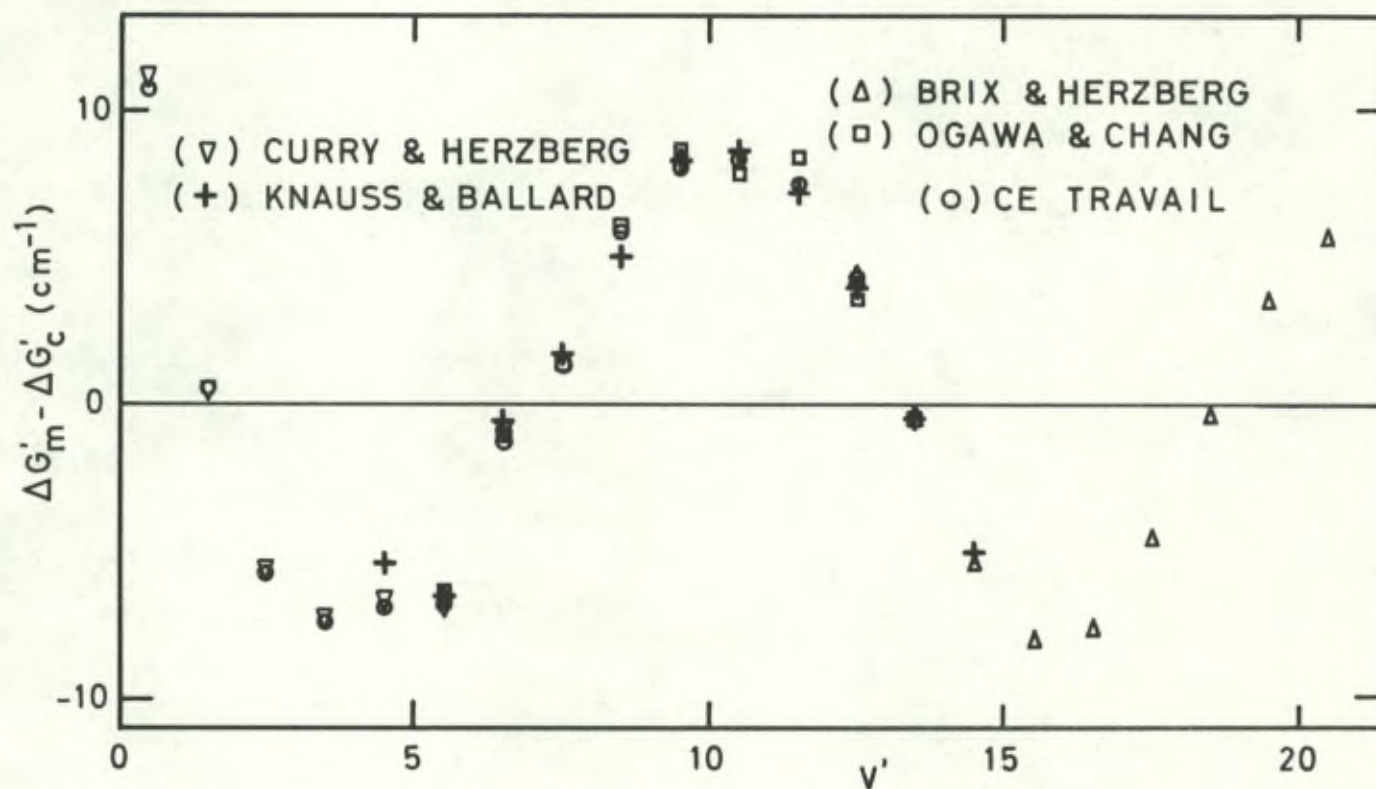


Fig. 4.23.- Différences entre les valeurs mesurées ($\Delta G'_m$) et calculées ($\Delta G'_c$) des quanta de vibration en fonction du nombre quantique ($v' + 1/2$) et écarts à l'équation (4.4) des données expérimentales des autres auteurs. Ce graphique met en évidence une discontinuité dans les valeurs de $\Delta G'$ entre $v' = 5$ et 6 .

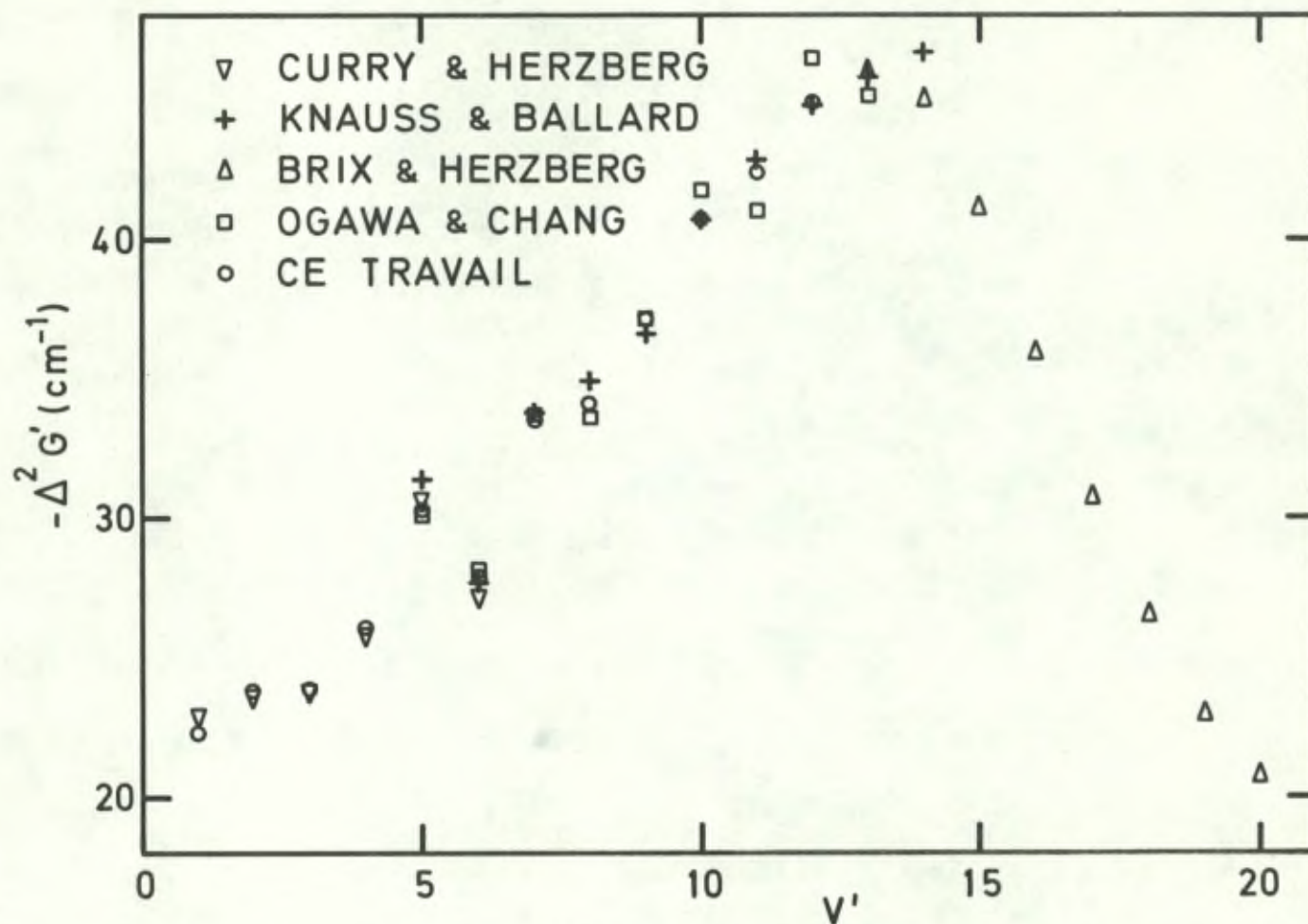


Fig. 4.24.- Différences secondes $-\Delta^2 G'(\text{cm}^{-1})$ des quanta de vibration, obtenues à partir des données expérimentales des différents auteurs, en fonction du nombre quantique de vibration (v'). Comme à la figure 4.23, une discontinuité apparaît à $v' = 5$ et 6.

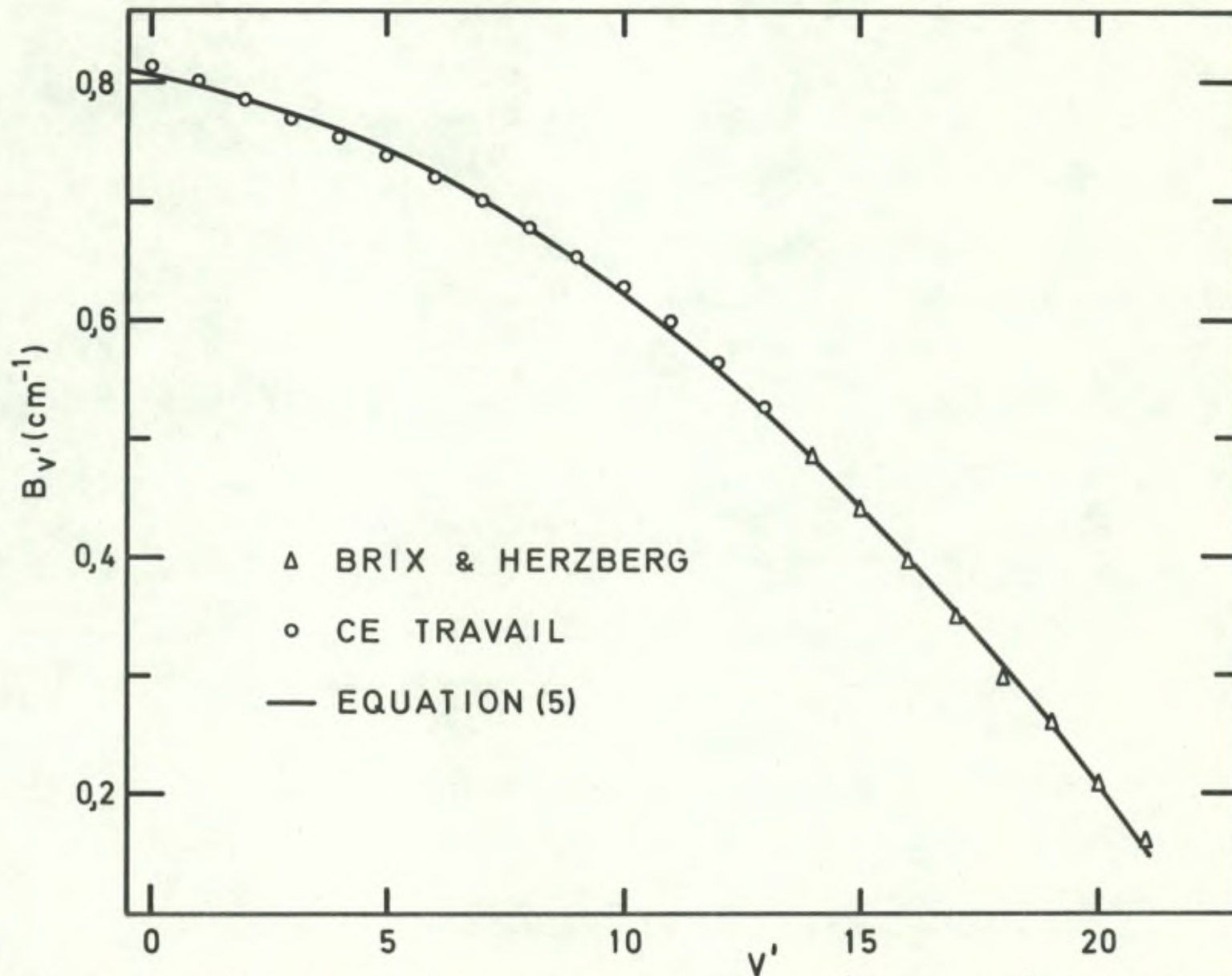


Fig. 4.25.- Courbe de variation des constantes de rotation $B_{v'}(\text{cm}^{-1})$ de l'état $B^3\Sigma_u^-$ en fonction du nombre quantique de vibration (v'). Les points expérimentaux représentent les données utilisées pour établir l'équation (4.5) de cette courbe.

valeurs mesurées $B_{v',m}$ et calculées $B_{v',c}$ sont représentées à la figure 4.26

Les valeurs de $\Delta G'_c$, $\Delta G'_m$, $B_{v',c}$, $B_{v',m}$ ainsi que leurs différences respectives sont données au Tableau 4.7. Les différences secondes $\Delta^2 G'$ obtenues à partir des données expérimentales des différents auteurs figurent au Tableau 4.8.

De toute évidence, les équations (4) et (5) du 3e degré ne peuvent représenter valablement les valeurs expérimentales de $\Delta G'$ et de $B_{v'}$, et même, si on utilise des équations d'ordres supérieurs, on ne parvient pas à une représentation correcte. Ce fait peut probablement être attribué à une perturbation de l'état $B^3\Sigma_u^-$ par un autre état, étant donné que le désaccord entre les valeurs mesurées et calculées ne peut être expliqué par les incertitudes expérimentales.

4.7 Etudes des phénomènes de prédissociation

Les phénomènes de prédissociation qui se manifestent en absorption par un élargissement notable des raies de rotation et en émission par l'absence apparemment anormale de certaines bandes, ont fait l'objet dans les bandes de Schumann-Runge, d'une hypothèse développée par Flory (1936).

Il faisait remarquer qu'aucune bande correspondant à des transitions issues des niveaux $v' > 2$ n'avait pu être observée en émission et que les bandes 3-0, 4-0, 5-1 et 6-1 analysées en absorption par Curry et Herzberg (1934) présentaient des raies larges et diffuses. Il concluait alors à la prédissociation des niveaux $v' > 2$ de l'état $B^3\Sigma_u^-$ en avançant les arguments photochimiques basés d'une part sur la formation d'ozone à partir d'oxygène moléculaire photodissocié par la raie du mercure à 1849 Å et d'autre part sur l'étude de la réaction photochimique hydrogène-oxygène entreprise aux longueurs d'onde de l'aluminium (1854 Å - 1862 Å) par Smith et Kistiakowsky (1935). L'étude de cette réaction à 1849 Å, effectuée par Volman (1956) fournit un argument de plus en faveur de la prédissociation.

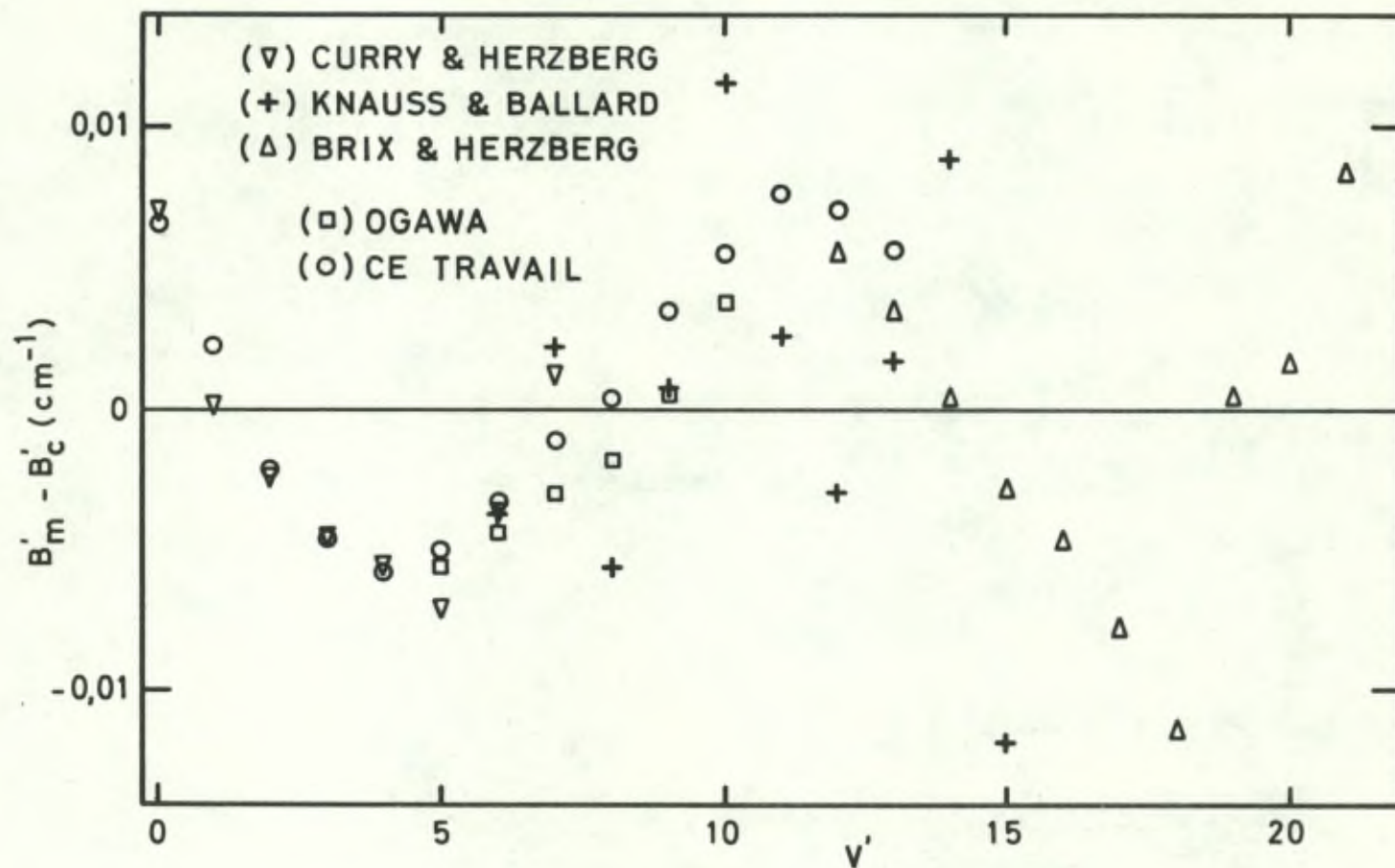


Fig. 4.26.- Différences entre les valeurs mesurées ($B'_{v'm}$) et calculées ($B'_{v'c}$) des constantes de rotation en fonction du nombre quantique de vibration (v') et écarts à l'équation (4.5) des données expérimentales des autres auteurs.

TABLEAU 4.7 : Quanta de vibration $\Delta G'$ et constantes de rotation B_V' (cm^{-1})
de l'état $B^3\Sigma_u^-$ de la molécule d'oxygène

v'	$\Delta G'_m$	$\Delta G'_c$	$\Delta G'_m - \Delta G'_c$	$B_{V'm}'$	$B_{V'c}'$	$B_{V'm}' - B_{V'c}'$
0	687,53	676,80	+ 10,73	0,8127	0,8062	+ 0,0065
1	665,15	664,67	+ 0,48	0,8001	0,7979	+ 0,0022
2	641,43	647,23	- 5,80	0,7852	0,7874	- 0,0022
3	617,55	625,00	- 7,45	0,7699	0,7746	- 0,0047
4	591,58	598,50	- 6,92	0,7537	0,7596	- 0,0059
5	561,40	568,28	- 6,88	0,7372	0,7423	- 0,0051
6	533,48	534,86	- 1,38	0,7194	0,7227	- 0,0033
7	500,01	498,76	+ 1,25	0,6997	0,7008	- 0,0011
8	466,39	460,51	+ 5,88	0,6771	0,6767	+ 0,0041
9	428,73	420,65	+ 8,08	0,6538	0,6502	+ 0,0036
10	388,00	379,69	+ 8,31	0,6270	0,6215	+ 0,0055
11	345,67	338,17	+ 7,50	0,5980	0,5904	+ 0,0076
12	300,90	296,62	+ 4,28	0,5640	0,5570	+ 0,0070
13	254,96	255,56	- 0,60	0,5269	0,5213	+ 0,0056
14	210,07	215,53	- 5,46	0,4836	0,4832	+ 0,0040
15	168,96	177,04	- 8,08	0,4399	0,4428	- 0,0029
16	132,91	140,64	- 7,73	0,3953	0,4000	- 0,0047
17	102,13	106,84	- 4,71	0,3470	0,3549	- 0,0079
18	75,64	76,18	- 0,54	0,2960	0,3074	- 0,0104
19	52,65	49,18	+ 3,47	0,2580	0,2576	+ 0,0004
20	31,94	26,37	+ 5,57	0,2070	0,2053	+ 0,0017
21				0,1590	0,1507	+ 0,0083

Les indices m et c indiquent qu'il s'agit de valeurs mesurées (m) ou calculées par moindres carrés (c).

TABEAU 4.8. : Différences secondes $\Delta^2 G'$ (cm^{-1}) obtenues à partir des données expérimentales des différents auteurs.

v'	K.B.	C.H. B.H.	O.C.	Ce travail
0				
1		22,95		22,38
2		23,65		23,72
3		23,81		23,88
4		25,83		25,97
5	31,3	30,66		30,18
6	27,5	27,15	28,1	27,92
7	33,8		33,6	33,47
8	34,9		33,6	34,12
9	36,6		37,2	37,16
10	40,7		41,7	40,73
11	42,8		41,0	42,33
12	44,7		46,4	44,77
13	45,7	45,96	45,1	
14	46,6	44,89		
15		41,11		
16		36,05		
17		30,78		
18		26,49		
19		22,99		
20		20,71		
21				

K.B. : Knauss et Ballard (1935)

C.H. : Curry et Herzberg (1934)

B.H. : Brix et Herzberg (1954)

O.C. : Ogawa et Chang (1969)

Quoique Feast (1949) ait observé en émission certaines bandes très peu intenses susceptibles de correspondre à des transitions issues du niveau $v' = 3$, l'hypothèse de Flory (1936) reste toujours valable aujourd'hui (Hudson et Carter 1968b, 1969 et Hudson, Carter et Breig, 1969).

Par l'analyse de spectres obtenus à haute résolution dans les bandes supérieures à 11-0, Wilkinson et Mulliken (1957) ont observé un élargissement notable des raies au niveau de $v' = 12$, mais pas de prédissociation détectable au-dessus de cette limite. Carroll (1962) confirma ces observations en examinant avec soin les spectres obtenus par Brix et Herzberg (1954). Il mit également en évidence une très forte prédissociation à $v' = 4$ et établit comme suit l'ordre de diffusion des raies dans les bandes : 4-1 plus diffuse que 5-1 et 3-1, 4-1 plus diffuse que 8-0, plus diffuse que 11-0, plus diffuse que 10-0, plus diffuse que 12-0, semblable à 9-0.

Dans son travail, Carroll préconise également qu'une étude théorique, basée sur les connaissances pratiques, soit entreprise pour étudier la probabilité de prédissociation dans les bandes. Riess et Ben Aryeh (1969) et Murrel et Taylor (1969) ont abordé le problème dans ce sens. En calculant, pour divers modèles, la probabilité de prédissociation à chacun des niveaux de vibration, ils ont caractérisé la forme de la courbe de potentiel de l'état répulsif ${}^3\Pi_u$ (déjà mentionné par Flory, 1936) et situé son point d'intersection avec la courbe de l'état B ${}^3\Sigma_u^-$.

Comme nous disposons de spectres à haute résolution dans toutes les bandes de Schumann-Runge, nous avons effectué des mesures de la largeur des raies sur les enregistrements microphotométriques de nos plaques photographiques. Ces enregistrements présentés aux figures 4.27 à 4.32 pour les 4-0 à 8-0 et 13-0 montrent notamment que les raies de rotation ont une largeur dans tous les cas supérieure au pouvoir résolvant du spectrographe ($0,012 \text{ \AA}$), que l'élargissement des raies ne peut être dû à la pression et que les raies d'émission du silicium représentées aux figures 4.33 et 4.34 au voisinage des

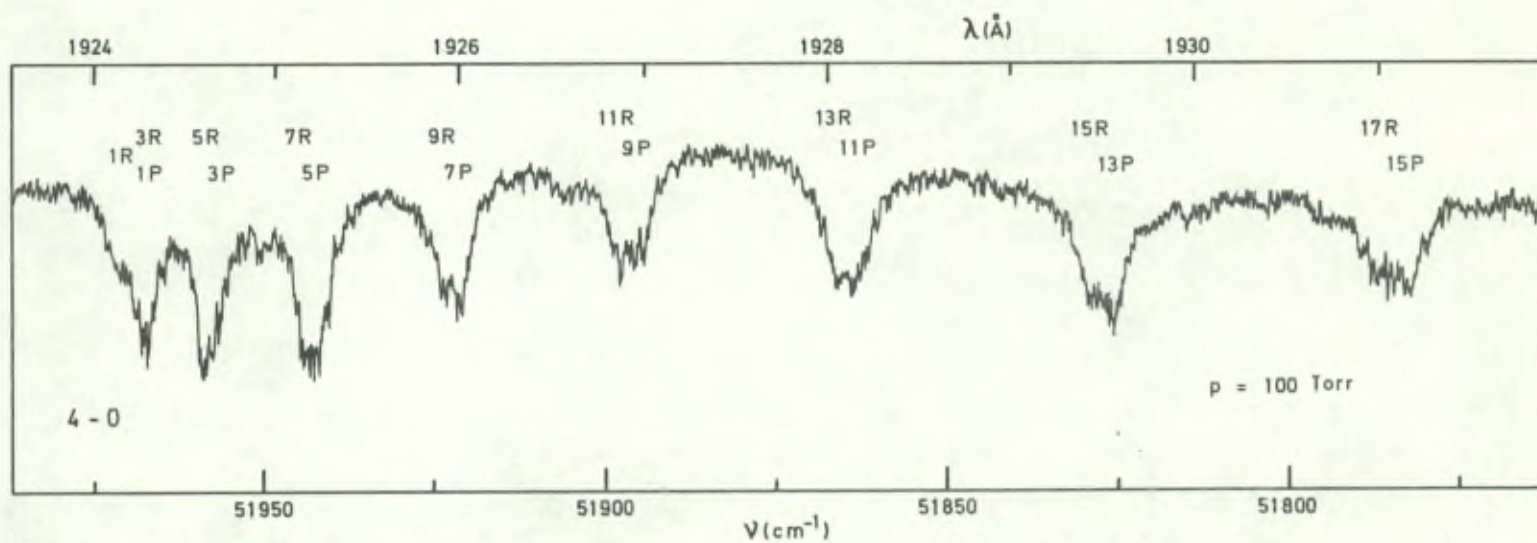


Fig. 4.27.- Enregistrement microphotométrique de la bande 4-0. La largeur extrêmement importante des raies de rotation de cette bande localise le maximum de prédissociation.

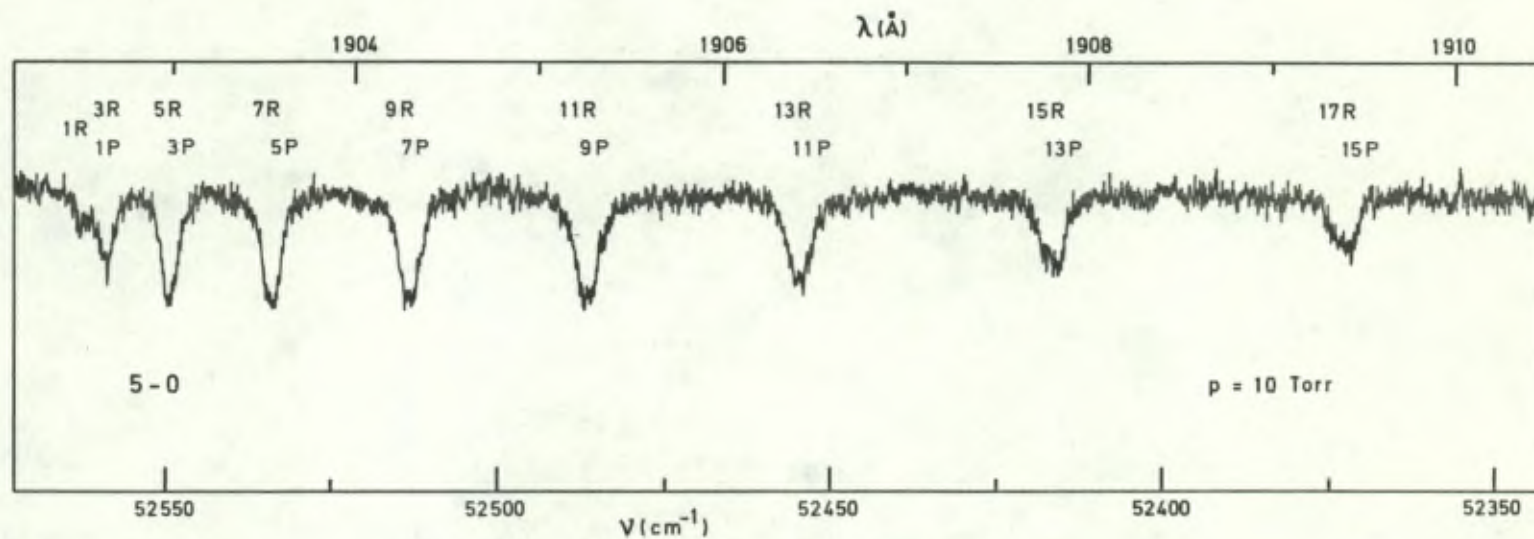


Fig. 4.28.- Enregistrement microphotométrique de la bande 5-0. Seulement à partir des raies 11R et 9P, les deux branches constituant la bande commencent à se séparer.

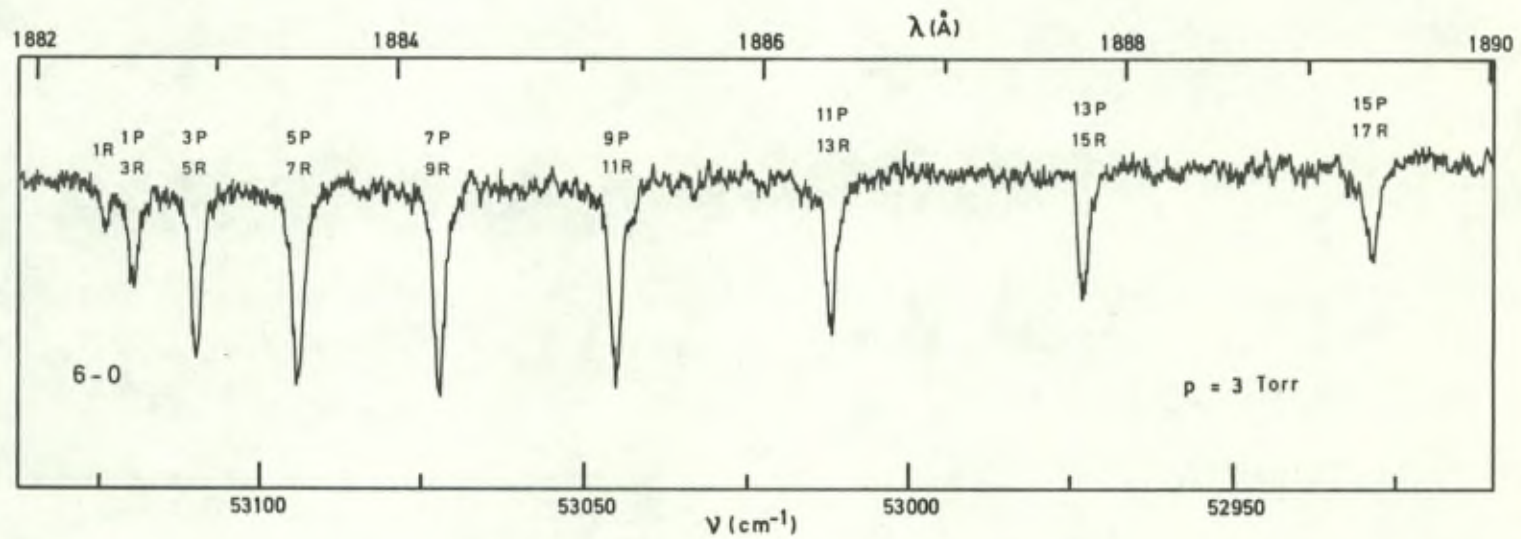


Fig. 4.29.- Enregistrement microphotométrique de la bande 6-0. Sur toute la longueur de la bande, les raies des branches R et P sont totalement confondues.

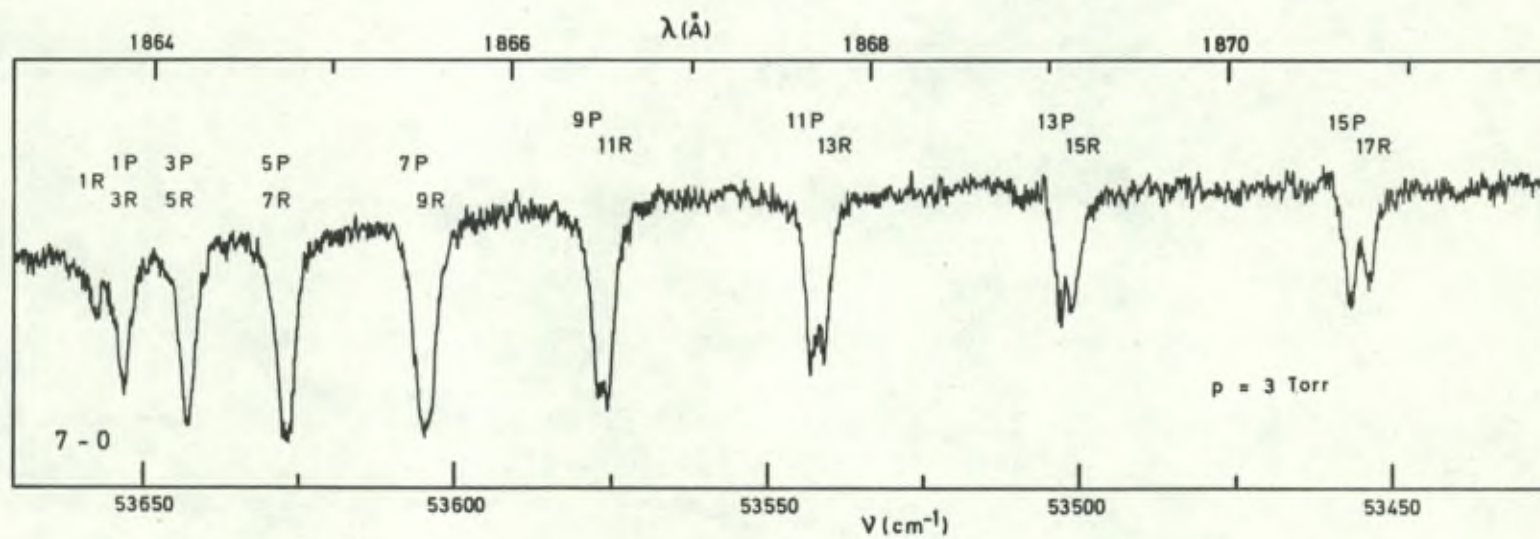


Fig. 4.30.- Enregistrement microphotométrique de la bande 7-0. Les branches P et R commencent à se séparer à nouveau à partir des raies 9P et 11R.

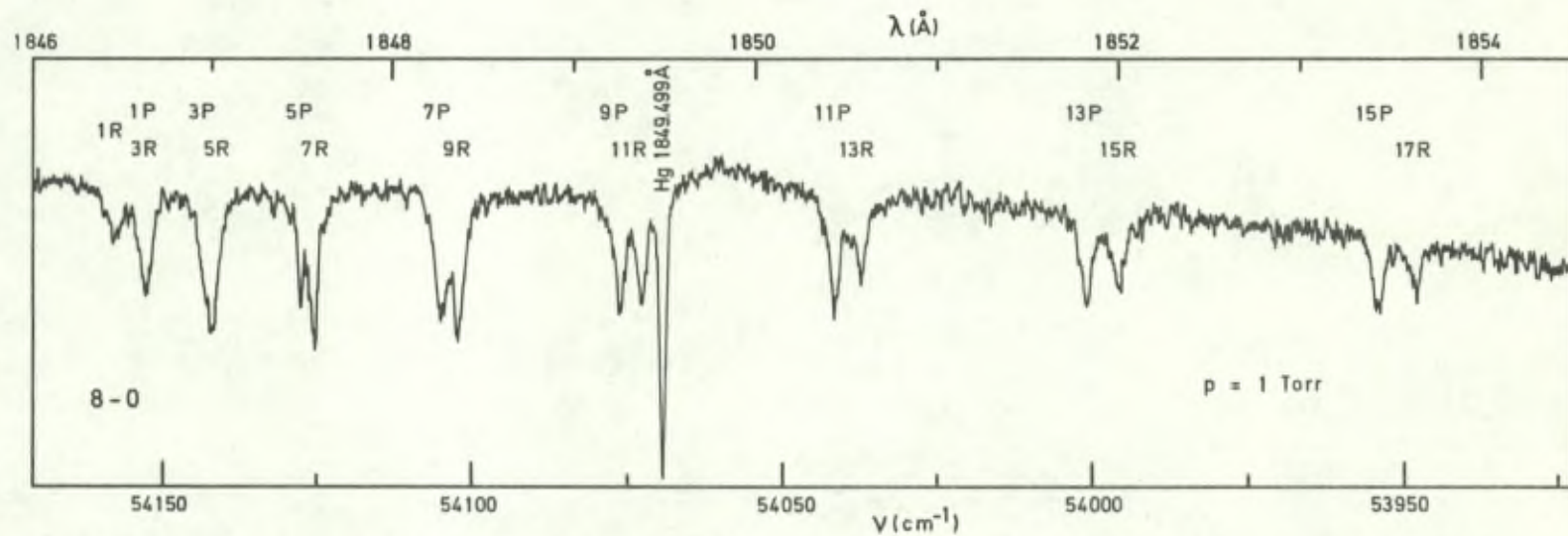


Fig. 4.31.- Enregistrement microphotométrique de la bande 8-0. La comparaison des deux raies voisines 9P et 11R à la raie du mercure à 1849 Å met en évidence la différence de profil entre une raie atomique normale et des raies moléculaires élargies par pré-dissociation.

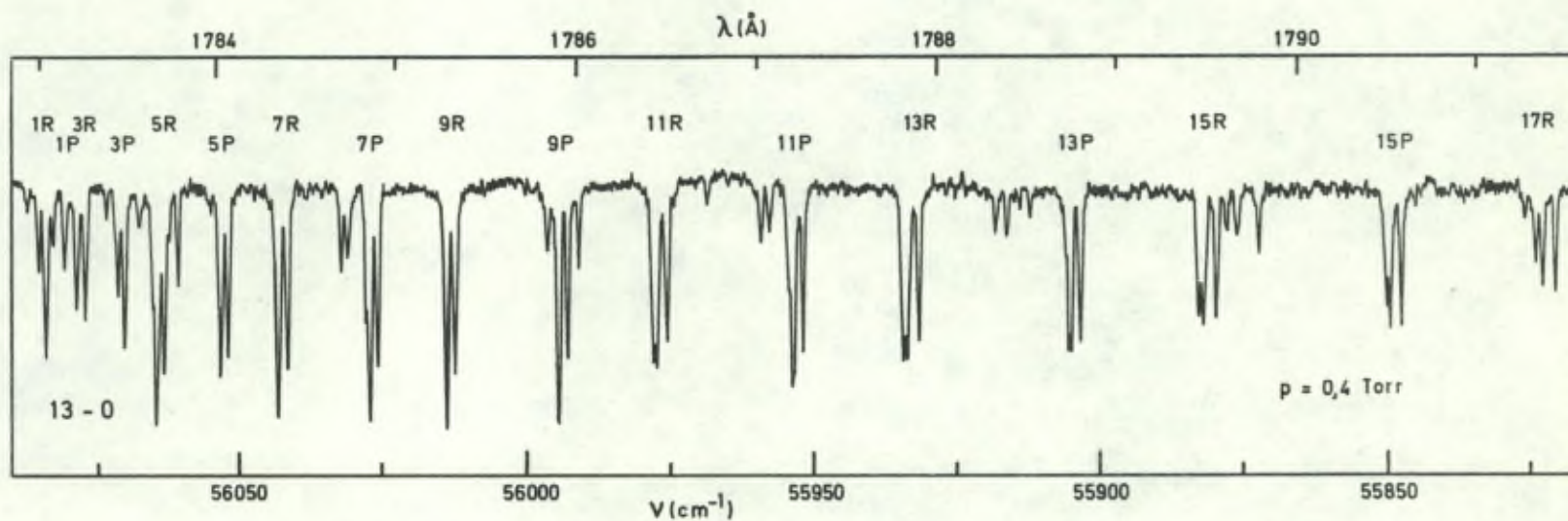


Fig. 4.32.- Enregistrement microphotométrique de la bande 13-0. La décomposition en triplet des raies de rotation apparaît nettement en queue de bande tandis que leur finesse dénote à ce niveau la décroissance de la prédissociation.

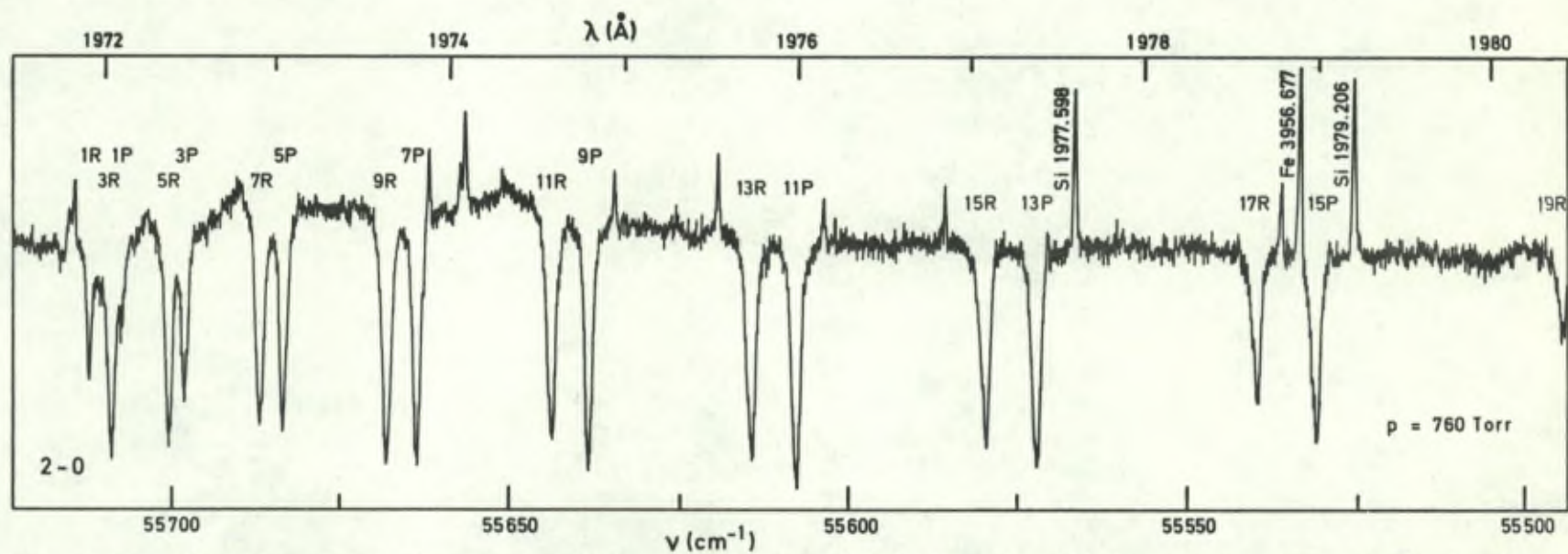


Fig. 4.33.- Enregistrement microphotométrique des raies d'émission du silicium au voisinage de la bande 2-0. La finesse des raies d'émission comparée à la largeur des raies d'absorption permet même de supposer que la bande 2-0 présente des indices de prédissociation.

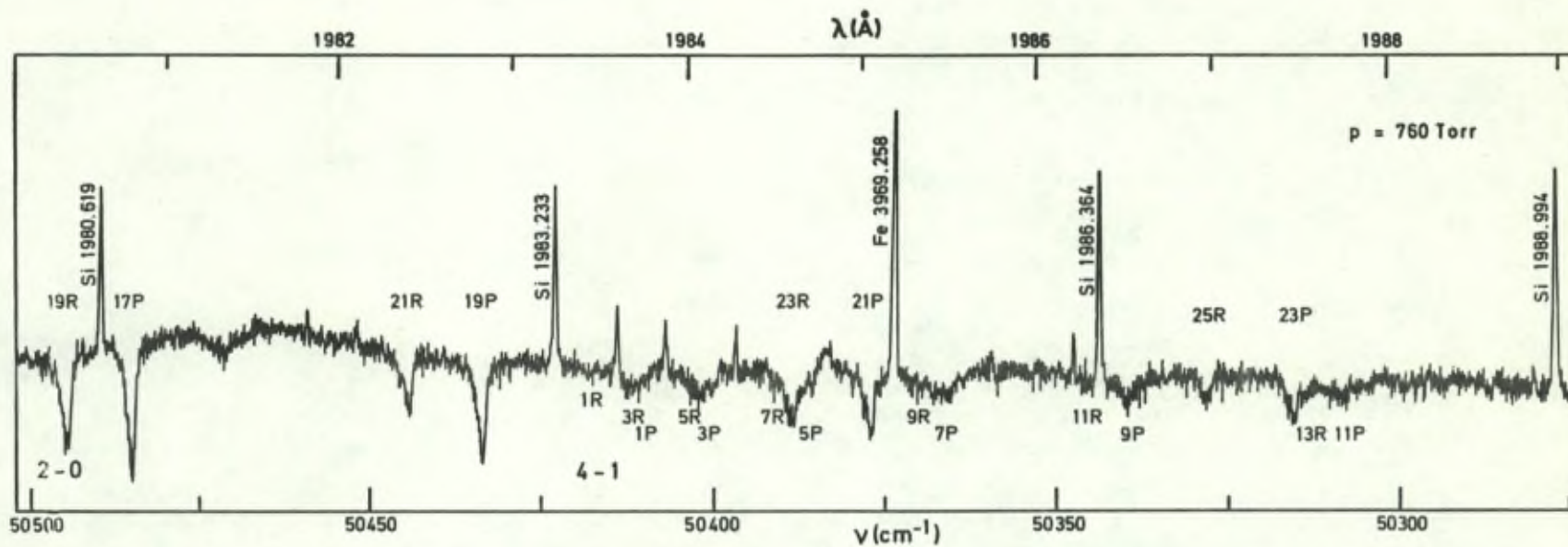


Fig. 4.34.- Enregistrement microphotométrique des raies d'émission du silicium au voisinage de la bande 4-1. La largeur des raies de la bande 4-1, comparée à celle des raies d'émission et des raies de la bande 2-0 qui apparaissent également, montre bien l'importance de la prédisociation à $v' = 4$.

bandes 2-0 et 4-1, ont en moyenne la même largeur ($0,65 \text{ cm}^{-1}$) que celle donnée pour les mêmes raies par Radziemski et Andrew (1965).

Les largeurs de raie mesurées sont fournies au Tableau 4.9 et représentées à la figure 4.35 en même temps que la courbe de variation des facteurs de Franck-Condon calculés pour la prédissociation par Murrel et Taylor (1969). Cette courbe de variation, traduite en largeur de raie est normalisée à $v' = 4$ où l'élargissement des raies est le plus important.

Une similitude frappante est mise en évidence entre la variation de largeur des raies de rotation en fonction de v' et l'allure générale de la courbe de Murrel et Taylor (1969). Il ne faut cependant pas considérer nos mesures comme une confirmation pratique de leur théorie, car dans certaines bandes, telles les 5-0, 6-0 et 7-0 où les branches P et R sont mal séparées, la mesure des largeurs est assez difficile. De même dans les bandes 9-0, 10-0 et 11-0, la résolution incomplète des éléments du triplet peut faire apparaître les raies trop larges.

Néanmoins, nos mesures confirment largement les observations des divers auteurs dont les résultats ont été utilisés par Murrel et Taylor (1969) et par Riess et Ben Aryeh (1969) pour établir la base de leurs études théoriques.

Remarquons encore que vu cet élargissement des raies par prédissociation, la précision des mesures de nombres d'onde est fortement limitée dans les bandes où les raies sont très élargies et que la précision de $\pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$ annoncée au paragraphe 4.3 n'est pas valable pour la bande 4-0 par exemple où l'on ne peut s'attendre à mieux que $\pm 0,4 \text{ cm}^{-1}$. Le graphique de la figure 4.35 donne en plus des largeurs de raies, une idée de la précision à laquelle on peut s'attendre dans chacune des bandes.

TABLEAU 4.9. : Largeurs des raies de rotation $\Delta\nu$ (cm^{-1}) mesurées à mi-hauteur de pic, sur les enregistrements microphotométriques des spectres.

Bande	Spectre n°	Pression (Torr)	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$ Valeurs moyennes
0-0	1	760 *	1,0	$1,0 \pm 0,1$
1-0	1	760 *	1,4	$1,2 \pm 0,2$
	2	760	1,1	
2-0	2	760	1,3	$1,2 \pm 0,2$
	3	100	1,1	
3-0	3	100	2,2	$2,1 \pm 0,2$
	4	25	2,0	
4-0	3	100	3,9	$3,7 \pm 0,2$
	4	25	3,6	
5-0	4	25	2,7	$2,5 \pm 0,2$
	5	10	2,3	
6-0	5	10	2,2	$1,9 \pm 0,2$
	6	3	1,7	
7-0	6	3	2,4	$2,2 \pm 0,2$
	7	1	2,0	
8-0	6	3	2,2	$2,1 \pm 0,2$
	7	1	2,0	
9-0	7	1	1,2	$1,1 \pm 0,1$
	8	0,4	1,1	
10-0	8	0,4	1,7	$1,7 \pm 0,1$
11-0	8	0,4	2,0	$2,0 \pm 0,1$
12-0	8	0,4	1,0	$1,0 \pm 0,1$
13-0	8	0,4	0,6	$0,6 \pm 0,1$
14-0	8	0,4	0,5	$0,5 \pm 0,1$
15-0	8	0,4	0,6	$0,6 \pm 0,1$

760* : le signe (*) indique que le tube d'absorption et le spectrographe étaient remplis d'oxygène à une pression de 760 Torr.

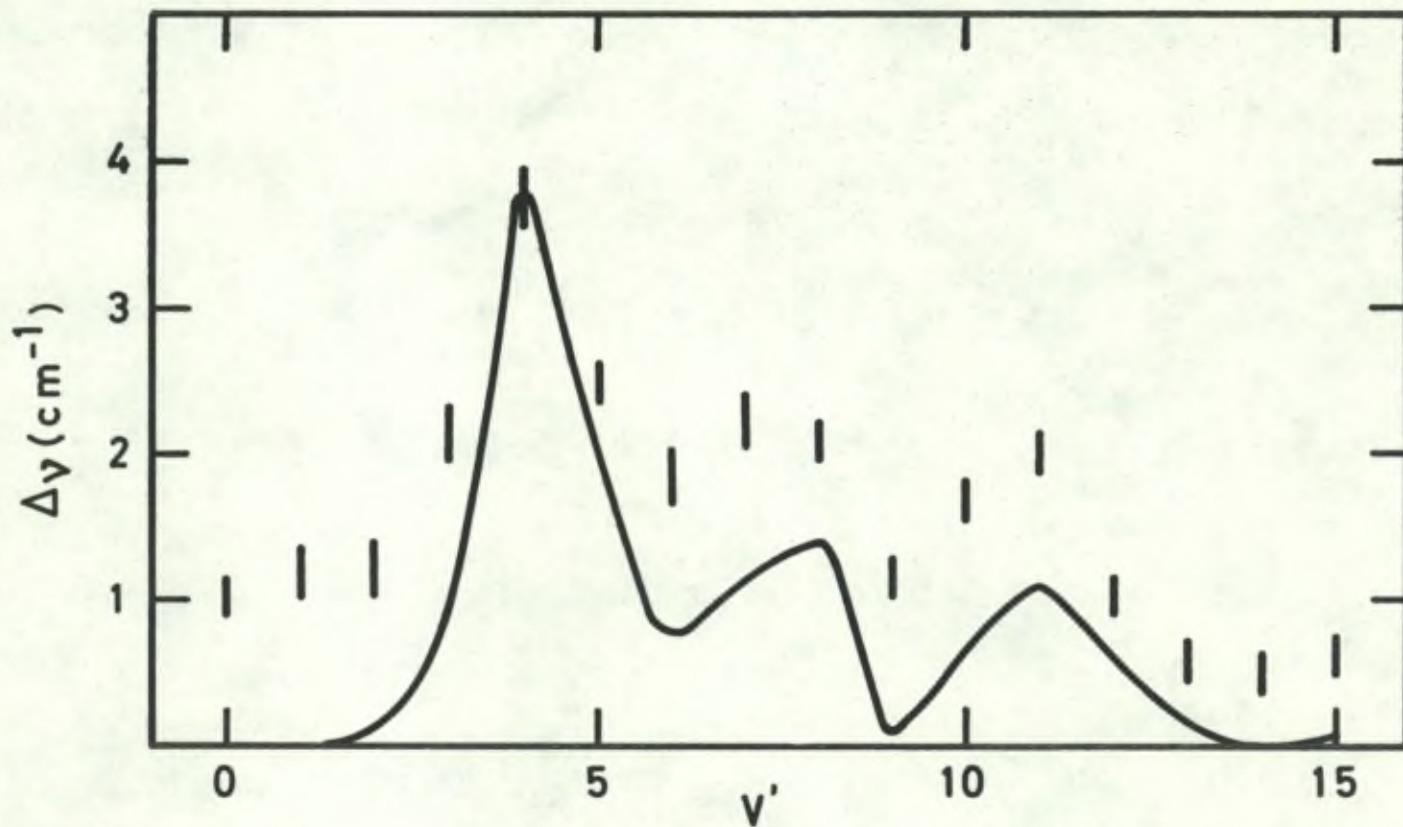


Fig. 4.35.- Largeur apparente $\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$ des raies de rotation en fonction du nombre quantique de vibration (v') de l'état B $^3\Sigma_u^-$ de O_2 . La courbe continue représente la variation des facteurs de Franck-Condon calculés pour la prédissociation par Murrell et Taylor (1969).

4.8. Conclusion

Des nouvelles données expérimentales sur le spectre d'absorption, une série complète et précise de valeurs des constantes de vibration et de rotation obtenues au moyen du même instrument a pu être fournie pour toutes les bandes de Schumann-Runge de O_2 . En outre, d'autres données essentielles concernant l'élargissement des raies de rotation par prédissociation ont été déduites des spectres d'absorption. Elles constituent ainsi un ensemble de données essentielles pour le calcul des sections efficaces d'absorption.

CHAPITRE 5.

SECTIONS EFFICACES D'ABSORPTION

5.1. Introduction

La pénétration du rayonnement ultraviolet solaire dans l'atmosphère supérieure dépend beaucoup de l'absorption due à l'oxygène moléculaire qui joue un rôle prépondérant dans le comportement de la chémosphère (Nicolet et Mange, 1954). En particulier, dans la région spectrale de 2050 Å à 1750 Å, il est clair que le système ($B^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$) des bandes de Schumann-Runge, détermine la pénétration du rayonnement ultraviolet solaire depuis la base de la stratosphère à 15 km jusqu'au-delà de la mésosphère à 90 km puisque le nombre total de molécules d'oxygène contenues par colonne de surface unitaire vaut, respectivement à ces deux altitudes, $5 \times 10^{23} \text{ cm}^{-2}$ et $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ et que la section efficace d'absorption de ce système de bandes varie approximativement de 10^{-23} cm^2 à $2 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$, depuis la bande 0-0 à 2050 Å jusqu'à la seconde limite de dissociation de la molécule à 7,083 eV.

Dès lors, l'étude de la pénétration du rayonnement ultraviolet du soleil requiert une connaissance précise de la variation de la section efficace d'absorption de O_2 dans ce domaine de longueurs d'onde. Comme nous l'avons déjà souligné lors de la discussion et dans la conclusion du chapitre 3 le seul moyen valable de représenter cette variation de manière rigoureuse est le calcul d'un spectre d'absorption théorique basé sur la connaissance précise du nombre d'onde et de la largeur de toutes les raies de rotation du spectre ainsi que sur des valeurs certaines de la section efficace d'absorption intégrée par bande. Un tel spectre doit pouvoir rendre compte de la variation de la section efficace d'absorption dans les bandes, en même temps que des mesures effectuées au laboratoire, à des longueurs d'onde du spectre du silicium.

Si la première série de données de base, permettant la réalisation de ce travail, a été obtenue (voir chapitre 4), la seconde série de données relatives aux sections efficaces d'absorption intégrées par bande (Ditchburn et Heddle, 1954 ; Bethke, 1959b ; Hudson et Carter, 1968b ; Farmer, Fabian, Lewis, Lokan et Haddad, 1969 et Hasson, Hebert et Nicholls, 1970) est incomplète et ces données ne sont pas toujours en parfait accord d'un auteur à l'autre. Dès lors plutôt que de les puiser directement dans la littérature, avons-nous préféré en effectuer le calcul théorique, afin de fournir, pour toutes les bandes, les valeurs de la section efficace d'absorption intégrée obtenues à l'aide d'une seule et même méthode. Celle-ci nous permet de donner à cette grandeur une variation régulière en fonction des niveaux de vibration de l'état supérieur ($B^3\Sigma_u^-$) de la molécule, tout en restant, grâce à un choix raisonnable de divers paramètres, dans les limites des erreurs expérimentales. (Ackerman, Biaumé, Kockarts, 1970).

Dans ce chapitre, nous fournirons d'abord des détails concernant la méthode de calcul des sections efficaces d'absorption intégrées de toutes les bandes de Schumann-Runge, susceptibles d'avoir une influence déterminante sur les mesures effectuées au laboratoire. Nous comparerons, ensuite, ces valeurs théoriques aux valeurs expérimentales avant de présenter, enfin, le calcul du spectre d'absorption théorique qui peut, à notre sens, représenter au mieux l'absorption du rayonnement ultraviolet solaire par l'oxygène moléculaire dans la haute atmosphère.

5.2. Calcul des sections efficaces d'absorption intégrées par bande.

Si nous représentons par $\sigma(\nu)$ (cm^2), la section efficace d'absorption d'une raie, en tant que fonction du nombre d'onde ν (cm^{-1}), la section efficace d'absorption intégrée par bande $K(\nu', \nu'')$ (cm) peut alors s'écrire (Bethke, 1959 a, b ; Herzberg, 1950)

$$K(v', v'') = \int_{\text{bande}} \sigma(v) dv = \frac{\pi e^2}{mc^2} \cdot f(v', v'') \cdot F(v'')$$

$$= 8,853 \times 10^{-13} f(v', v'') \cdot F(v'') \quad (5.1)$$

Dans cette relation, où v' et v'' représentent respectivement les niveaux de vibration des états supérieur ($B^3\Sigma_u^-$) et inférieur ($X^3\Sigma_g^-$) de la transition, $f(v', v'')$ est la force d'oscillateur totale par bande, e et m sont la charge et la masse de l'électron et c représente la vitesse de la lumière dans le vide. $F(v'')$ correspond à la fraction de molécules se trouvant dans le niveau de vibration considéré de l'état inférieur et se définit par la loi de distribution Boltzmanienne (Herzberg, 1950).

$$F(v'') = \exp - \left[\frac{G_o(v'') hc}{kT} \right], \quad (5.2)$$

où $G_o(v'')$ en cm^{-1} représente l'énergie du niveau de vibration v'' , comptée à partir du niveau $v'' = 0$ et T est la température absolue en °K. Dans des conditions aéronomiques, nous montrerons par la suite que l'effet de la température sur le facteur $F(v'')$ est extrêmement important.

La force d'oscillateur totale par bande $f(v', v'')$ est reliée aux facteurs de Franck-Condon $q(v', v'')$ et à la force d'oscillateur électronique $f_{\epsilon 1}$ par la relation, (Bethke, 1959 a, b)

$$f(v', v'') = f_{\epsilon 1} \cdot q(v', v'') \cdot \nu_o(v', v'') / \bar{\nu}_{\text{max}} \quad (5.3)$$

Dans cette relation, $\nu_o(v', v'')$ en cm^{-1} est le nombre d'onde de la transition (origine de bande) et $\bar{\nu}_{\text{max}}$, défini par la relation :

$$\bar{\nu}_{\text{max}} = \frac{\sum_{v'} \nu_o(v', v'') \cdot q(v', v'') + \int \nu(v'') \cdot q(v, v'') dv}{\sum q(v', v'') + \int q(v, v'') dv} \quad (5.4)$$

dans laquelle :

$$\sum_{v'} q(v', v'') + \int q(v, v'') dv = \sum_{v''} q(v', v'') + \int q(v, v') dv = 1 , \quad (5.5)$$

représente la moyenne, pondérée par les facteurs de Franck-Condon, des nombres d'onde de toutes les transitions. La suppression de v' ou son remplacement par v dans les parties intégrées des relations (5.4) et (5.5) signifie que la partie considérée de la courbe d'énergie potentielle de l'état supérieur impliqué est dissociative et conduit à un continuum d'absorption. La connaissance précise des facteurs de Franck-Condon pour tout le système de Schumann-Runge de O_2 étant encore insuffisante, la valeur de \bar{v}_{\max} ne peut être calculée à partir de la relation (5.4). Néanmoins, si on considère que le moment de transition électronique $R_e(r)$ ne varie que faiblement en fonction de la distance internucléaire r , (Marr, 1964 ; Hudson et Carter, 1968b) on peut alors le remplacer, en bonne approximation, par une valeur moyenne dans le domaine de variation de r associé à la transition. Dès lors, on peut admettre que la section efficace d'absorption intégrée est proportionnelle au produit des nombres d'onde de chacune des transitions et des facteurs de Franck-Condon correspondants, comme l'explicitent les relations (5.6) pour chacune des bandes du système et (5.7) pour le continuum :

$$K(v', v'') = \frac{8\pi^3 F(v'') \bar{R}_e^2(\bar{r})}{3hc g(v'')} \cdot \nu_0(v', v'') \cdot q(v', v'') , \quad (5.6)$$

$$\int_{\text{cont.}} \sigma(v) dv = \frac{8\pi^3 F(v'') \bar{R}_e^2(\bar{r})}{3hc g(v'')} \cdot \int \nu(v'') \cdot q(v, v'') dv , \quad (5.7)$$

où $g(v'')$ est le poids statistique du niveau de vibration inférieur et

$\bar{R}_e(\bar{r})$ est le moment de transition électronique évalué à une distance inter-nucléaire moyenne définie comme " centroïde \bar{r} " (Nicholls, 1958).

De plus, considérée globalement, la section efficace d'absorption intégrée du continuum de Schumann est tellement grande comparée à celle de toutes les bandes réunies, que les parties sommées des relations (5.4) et (5.5) peuvent être négligées devant les parties intégrées, ce qui permet d'écrire :

$$\bar{\nu}_{\max} = \frac{\int \nu(\nu'') \cdot q(\nu, \nu'') d\nu}{\int q(\nu, \nu'') d\nu} \quad (5.8)$$

où $\int q(\nu, \nu'') d\nu \simeq 1.$ (5.9)

En conséquence, la valeur de $\bar{\nu}_{\max}$ peut être déterminée à partir des données expérimentales, en considérant la relation

$$\bar{\nu}_{\max} = \frac{\int_{\text{cont}} \sigma(\nu) d\nu}{\int_{\text{cont}} \frac{\sigma(\nu)}{\nu} d\nu} \quad (5.10)$$

où $\sigma(\nu)$ représente dans le continuum de Schumann, la section efficace d'absorption de O_2 en fonction du nombre d'onde .

Cette relation a été utilisée et a permis d'obtenir pour $\bar{\nu}_{\max}$ la valeur de 68500 cm^{-1} en calculant le rapport des aires délimitées par les courbes de $\sigma(\nu, O_2)$ et $\sigma(\nu, O_2)/\nu$ présentées à la figure 5.1 pour le domaine spectral de 57000 cm^{-1} à 74500 cm^{-1} . Dans cette figure les barres horizontales représentent les valeurs fournies par Ackerman (1970) et moyennées par intervalle de nombres d'onde.

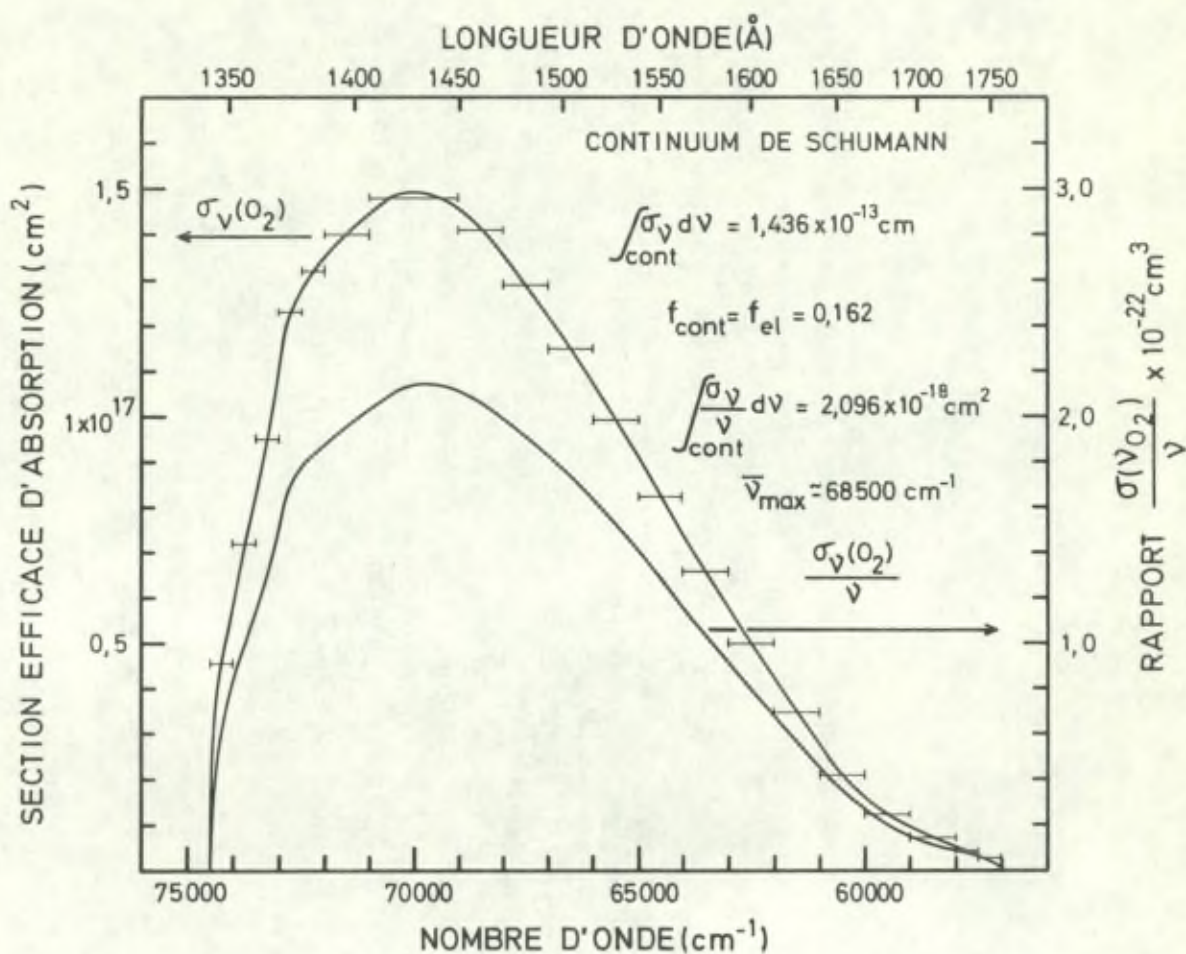


Fig. 5.1.- Section efficace d'absorption de O_2 dans le continuum de Schumann. Les valeurs adoptées par Ackerman (1970) et moyennées par intervalle de nombres d'onde sont représentées par des barres horizontales.

La valeur de $\bar{\nu}_{\max} = 68500 \text{ cm}^{-1}$ est en excellent accord avec la valeur de 68380 cm^{-1} adoptée par Bethke (1959b) qui, pour effectuer ce calcul, ne disposait pas d'un aussi grand nombre de données expérimentales relatives au continuum de Schumann.

A cet effet, nous ferons remarquer que les valeurs de $\sigma(\nu, O_2)$ fournies par Ackerman(1970) et utilisées ici, représentent pour chaque intervalle de nombres d'onde, la moyenne des mesures de Watanabe et al (1953), Watanabe et Marmo (1956), Metzger et Cook (1964), Huffman et al (1964) et Hudson et al (1966) dont les données sont en excellent accord.

Pour la force d'oscillateur électronique ($f_{\text{él}} = f_{\text{cont}}$) intervenant dans la relation (5.3), plusieurs valeurs déduites de mesures optiques relatives à la transition ($B \text{ } ^3\Sigma_u^- - X \text{ } ^3\Sigma_g^-$) de O_2 ont été publiées. On trouve notamment, en bon accord, les valeurs de 0,161 (Watanabe et al, 1953), 0,163 (Bethke, 1959b), 0,156 (Goldstein et Mastrup, 1966) et 0,162 (Farmer et al, 1968).

A partir de la relation :

$$f_{\text{él}} = f_{\text{cont}} = \frac{mc^2}{\pi e^2} \cdot \frac{1}{F(\nu'')} \int_{\text{cont}} \sigma(\nu) d\nu \quad (5.11)$$

où $\frac{mc^2}{\pi e^2} = 1,1295 \times 10^{12} \text{ cm}^{-1}$ et $F(\nu'') = 1$ pour $\nu'' = 0$, nous trouvons la valeur de $f_{\text{él}} = 0,162$ qui est en excellent accord avec celles mentionnées ci-dessus ; elle a été déduite de l'aire délimitée par la courbe de $\sigma(\nu, O_2)$ présentée à la figure 5.1.

Il est intéressant de noter qu'en substituant les valeurs numériques à présent calculées pour $f_{\text{él}}$ et $\bar{\nu}_{\max}$ dans la relation obtenue en combinant (5.7), (5.8) et (5.11)

$$\bar{R}_e^2(\bar{r}) = \frac{3he^2}{8\pi^2 mc} \cdot \frac{g(v'') f_{\epsilon 1}}{\bar{v}_{\max}} \cdot \left[\int q(v, v'') dv \right]^{-1} \quad (5.12)$$

où toutes les grandeurs sont exprimées dans le système des unités atomiques *, on parvient à une valeur du moment de transition électronique $\bar{R}_e(\bar{r}) = 1,534$, en excellent accord avec la moyenne des valeurs calculées par Marr (1964) et Hudson et Carter (1968b) pour chacune des bandes observées. Ceci permet d'affirmer que la variation de $R_e(r)$ est faible en fonction de la distance internucléaire et que l'adoption d'une valeur moyenne est raisonnable pour tout le système d'absorption de Schumann-Runge.

Afin de calculer, par la relation (5.3), la force d'oscillateur totale pour chacune des bandes, nous devons encore associer aux valeurs obtenues pour $f_{\epsilon 1}$ et \bar{v}_{\max} des valeurs convenables des facteurs de Franck-Condon

* Le système des unités atomiques suggéré par Hartree (1928) est défini par les grandeurs suivantes :

e = charge de l'électron ou unité de charge ($1,602 \times 10^{-19}$ C ou $4,803 \times 10^{-10}$ u es)

m = masse de l'électron ou unité de masse ($9,108 \times 10^{-28}$ gr)

a = rayon de la première orbite de Bohr de l'atome d'hydrogène ou unité de longueur ($5,2917 \times 10^{-9}$ cm)

$\frac{h}{2\pi}$ = , où h est la constante de Planck, unité d'action $\left(\frac{6,625 \times 10^{-27}}{2\pi} = 1,0544 \times 10^{-27} \text{ erg.sec} \right)$

$\frac{1}{4\pi Rc}$ = , où R est la constante de Rydberg et c la vitesse de la lumière, unité de temps ($2,419 \times 10^{-17}$ sec)

$\frac{e^2}{a}$ = $2Rhc$ = unité d'énergie ($4,3594 \times 10^{-11}$ erg), qui correspond à deux fois le potentiel d'ionisation de l'atome d'hydrogène.

$q(v',v'')$ pour chacune des transitions discrètes. Plusieurs séries de ces valeurs, calculées à partir de différents modèles de courbes de potentiel, ont été publiées. Parmi les plus récentes qui soient en bon accord, nous trouvons celles de Jarmain (1963) qui ont été calculées à partir de modèles de Klein-Dunham et celles de Harris, Blackledge et Generosa (1969) qui sont issues de modèles de Rydberg-Klein-Rees. Une troisième série de valeurs non publiées par Jarmain et Nicholls a été utilisée par Hudson et Carter (1968b) afin de calculer à partir de leurs données et des données de Bethke (1959b) les valeurs du moment de transition électronique dont nous avons déjà fait mention. Par le calcul inverse, nous avons pu retrouver, notamment pour les bandes 5-0 à 13-0 et 5-1 à 13-1, les valeurs non publiées de Jarmain et Nicholls, en nous servant de la relation (5.12) appliquée à un système de bandes, c'est-à-dire en y remplaçant respectivement \bar{v}_{\max} et $\int q(v,v'')dv$, par $v_0(v',v'')$ et $q(v',v'')$. Les valeurs de $q(v',0)$ et $q(v',1)$ ainsi déterminées pour $5 \leq v' \leq 13$ restent en bon accord avec les précédentes valeurs de Jarmain (1963) pour $v'' = 0$ et présentent en fonction de v' une variation plus proche de celle des valeurs de Harris et al (1969).

Ce sont ces valeurs non publiées de Jarmain et Nicholls pour les niveaux $5 \leq v' \leq 13$ associées à celles publiées en 1963 pour $0 \leq v' \leq 4$ et $14 \leq v' \leq 20$ que nous avons choisi d'adopter pour les transitions de la séquence $v'' = 0$. Pour les transitions de la séquence $v'' = 1$ qui, comme nous le verrons par la suite, interviennent pour une large part dans le spectre d'absorption de O_2 à 300°K, les valeurs non publiées que nous avons pu retrouver pour les bandes 5-1 à 13-1 seront utilisées également. Pour les autres bandes, notamment 2-1 à 4-1 et 14-1 à 17-1 dont nous tiendrons également compte dans le calcul du spectre d'absorption, les valeurs de $q(v',1)$ ont été calculées à partir des valeurs de $q(v',0)$ de Jarmain (1963) multipliées par le rapport $q(v',1)/q(v',0)$ calculé à l'aide des données de Harris et al (1969).

Afin d'illustrer ce calcul des facteurs de Franck-Condon $q(v',v'')$ obtenus, d'une part, à partir des données de Hudson et Carter (1968b) relatives

au moment de transition électronique et, d'autre part, à partir des valeurs de Jarmain (1963) multipliées par le rapport $q(v',1)/q(v',0)$, nous présentons aux Tableaux 5.1 et 5.2 les valeurs de $q(v',v'')$ reprises de la littérature ainsi que celles calculées respectivement par l'une et l'autre méthode que nous venons de mentionner. Les valeurs finalement adoptées sont marquées du signe (*). Toutes les valeurs de $q(v',v'')$ à présent disponibles, sont également représentées en graphique à la figure 5.2 où les valeurs adoptées sont reliées par une courbe continue.

Au tableau 5.3, nous présentons les valeurs numériques calculées, respectivement par les relations (5.3) et (5.1), pour la force d'oscillateur totale $f(v',v'')$ et pour la section efficace d'absorption intégrée par bande $K(v',v'')$ à 300°K. Dans ce Tableau, figurent également toutes les valeurs expérimentales reprises dans la littérature y compris celles publiées tout récemment par Hasson, Hebert et Nicholls (1970) pour les bandes 0-0 à 3-0 et 2-1 à 5-1.

Une meilleure vue d'ensemble de la variation de $f(v',v'')$ et de $K(v',v'')$ en fonction de v' est donnée par les figures 5.3 et 5.4 où sont représentées toutes les valeurs calculées et mesurées du Tableau 5.3. Seules ne sont pas représentées les données de Ditchburn et Heddle (1954) qui (voir Tableau 5.3) diffèrent d'un facteur 10 à 300 des valeurs des autres auteurs. Ces deux figures font apparaître le bon accord entre nos valeurs calculées et les valeurs mesurées de Bethke (1959b), Hudson et Carter (1968b) et Hasson et al (1970).

5.3 Nombres d'onde des raies de rotation

Ainsi que nous l'avons montré au chapitre 4, en nous référant aux mesures de Curry et Herzberg (1934), de Brix et Herzberg (1954) et aux nôtres, nous disposons maintenant, pour toutes les bandes de la séquence $v'' = 0$, d'un nombre suffisant de données expérimentales en excellent accord. Aussi, dans

TABLEAU 5.1. : Facteurs de Franck-Condon $q(v',v'')$ pour la transition ($B^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$) de O_2

v'	Jarman (1963)	Valeurs non publiées de Jarman et Nicholls et calculées à partir des données de Hudson et Carter (1968b).					
	$q(v', 0)$	$f(v', 0)$	$\bar{R}_e(\bar{r}_{v',0})$	$q(v', 0)$	$f(v', 1)$	$\bar{R}_e(\bar{r}_{v',1})$	$q(v', 1)$
0	$2,96 \times 10^{-9*}$						
1	$3,33 \times 10^{-8*}$						
2	$1,98 \times 10^{-7*}$						
3	$8,16 \times 10^{-7*}$						
4	$2,61 \times 10^{-6*}$						
5	$6,65 \times 10^{-6}$	$7,28 \times 10^{-7}$	1,419	$6,85 \times 10^{-6*}$	$1,50 \times 10^{-5}$	1,517	$1,27 \times 10^{-4*}$
6	$1,46 \times 10^{-5}$	$1,73 \times 10^{-6}$	1,459	$1,52 \times 10^{-5*}$	$3,00 \times 10^{-5}$	1,495	$2,59 \times 10^{-4*}$
7	$2,78 \times 10^{-5}$	$3,56 \times 10^{-6}$	1,490	$3,00 \times 10^{-5*}$	$4,80 \times 10^{-5}$	1,399	$4,69 \times 10^{-4*}$
8	$4,65 \times 10^{-5}$	$6,75 \times 10^{-6}$	1,543	$5,21 \times 10^{-5*}$	$8,20 \times 10^{-5}$	1,431	$7,58 \times 10^{-4*}$
9	$7,06 \times 10^{-5}$	$1,07 \times 10^{-5}$	1,543	$8,20 \times 10^{-5*}$	$1,60 \times 10^{-4}$	1,652	$1,10 \times 10^{-3*}$
10	$1,03 \times 10^{-4}$	$1,56 \times 10^{-5}$	1,527	$1,21 \times 10^{-4*}$	$1,97 \times 10^{-4}$	1,557	$1,51 \times 10^{-3*}$
11	$1,42 \times 10^{-4}$	$2,16 \times 10^{-5}$	1,560	$1,59 \times 10^{-4*}$	$2,21 \times 10^{-4}$	1,476	$1,87 \times 10^{-3*}$
12	$1,88 \times 10^{-4}$	$2,81 \times 10^{-5}$	1,622	$1,91 \times 10^{-4*}$	$2,76 \times 10^{-4}$	1,547	$2,12 \times 10^{-3*}$
13	$2,18 \times 10^{-4}$	$3,17 \times 10^{-5}$	1,611	$2,17 \times 10^{-4*}$	$2,32 \times 10^{-4}$	1,363	$2,28 \times 10^{-3*}$
14	$2,27 \times 10^{-4*}$						
15	$2,18 \times 10^{-4*}$						
16	$1,93 \times 10^{-4*}$						
17	$1,65 \times 10^{-4*}$						
18	$1,36 \times 10^{-4*}$						
19	$1,06 \times 10^{-4*}$						
20	$8,01 \times 10^{-5}$						

TABLEAU 5.2 : Facteurs de Franck-Condon $q(v',v'')$ pour la transition ($B^3\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-$) de O_2

v'	Valeurs adoptées (Tableau 5.1)			Harris, Blackledge et Generosa (1969) Valeurs calculées				Valeurs adoptées
	$q(v',0)$	$q(v',1)$	$\frac{q(v',1)}{q(v',0)} = a$	$q(v',0)$	$q(v',1)$	$\frac{q(v',1)}{q(v',0)} = b$	$\frac{b}{a}$	$q(v',1) (d)$
0	$2,96 \times 10^{-9}$		29,21 (c)	$3,547 \times 10^{-9}$	$1,021 \times 10^{-7}$	28,78	1,015 (c)	$8,65 \times 10^{-8}$
1	$3,33 \times 10^{-8}$		26,57 (c)	$3,489 \times 10^{-8}$	$9,090 \times 10^{-7}$	26,05	1,020 (c)	$8,85 \times 10^{-7}$
2	$1,98 \times 10^{-7}$		24,22 (c)	$2,143 \times 10^{-7}$	$5,059 \times 10^{-6}$	23,61	1,026 (c)	$4,80 \times 10^{-6*}$
3	$8,16 \times 10^{-7}$		22,12 (c)	$9,135 \times 10^{-7}$	$1,958 \times 10^{-5}$	21,43	1,032 (c)	$1,80 \times 10^{-5*}$
4	$2,61 \times 10^{-6}$		20,04 (c)	$2,914 \times 10^{-6}$	$5,680 \times 10^{-5}$	19,49	1,038 (c)	$5,23 \times 10^{-5*}$
5	$6,85 \times 10^{-6}$	$1,27 \times 10^{-4}$	18,54	$7,663 \times 10^{-6}$	$1,361 \times 10^{-4}$	17,76	1,044	
6	$1,52 \times 10^{-5}$	$2,59 \times 10^{-4}$	17,04	$1,773 \times 10^{-5}$	$2,811 \times 10^{-4}$	16,22	1,050	
7	$3,00 \times 10^{-5}$	$4,69 \times 10^{-4}$	15,63	$3,498 \times 10^{-5}$	$5,198 \times 10^{-4}$	14,86	1,052	
8	$5,21 \times 10^{-5}$	$7,58 \times 10^{-4}$	14,55	$6,299 \times 10^{-5}$	$8,594 \times 10^{-4}$	13,64	1,067	
9	$8,20 \times 10^{-5}$	$1,10 \times 10^{-3}$	13,41	$1,008 \times 10^{-4}$	$1,269 \times 10^{-3}$	12,59	1,065	
10	$1,21 \times 10^{-4}$	$1,51 \times 10^{-3}$	12,48	$1,477 \times 10^{-4}$	$1,724 \times 10^{-3}$	11,67	1,069	
11	$1,59 \times 10^{-4}$	$1,87 \times 10^{-3}$	11,76	$1,963 \times 10^{-4}$	$2,136 \times 10^{-3}$	10,88	1,080	
12	$1,91 \times 10^{-4}$	$2,12 \times 10^{-3}$	11,10	$2,399 \times 10^{-4}$	$2,449 \times 10^{-3}$	10,21	1,087	
13	$2,17 \times 10^{-4}$	$2,28 \times 10^{-3}$	10,51	$2,699 \times 10^{-4}$	$2,604 \times 10^{-3}$	9,65	1,089	
14	$2,27 \times 10^{-4}$		10,08 (c)	$2,807 \times 10^{-4}$	$2,580 \times 10^{-3}$	9,19	1,097 (c)	$2,29 \times 10^{-3*}$
15	$2,18 \times 10^{-4}$		9,73 (c)	$2,723 \times 10^{-4}$	$2,403 \times 10^{-3}$	8,82	1,103 (c)	$2,12 \times 10^{-3*}$
16	$1,93 \times 10^{-4}$		9,47 (c)	$2,481 \times 10^{-4}$	$2,118 \times 10^{-3}$	8,54	1,109 (c)	$1,83 \times 10^{-3*}$
17	$1,65 \times 10^{-4}$		9,27 (c)	$2,125 \times 10^{-4}$	$1,766 \times 10^{-3}$	8,31	1,115 (c)	$1,53 \times 10^{-3*}$
18	$1,36 \times 10^{-4}$		9,13 (c)	$1,736 \times 10^{-4}$	$1,414 \times 10^{-3}$	8,15	1,120 (c)	$1,24 \times 10^{-3}$
19	$1,06 \times 10^{-4}$		9,03 (c)	$1,349 \times 10^{-4}$	$1,082 \times 10^{-3}$	8,02	1,126 (c)	$9,57 \times 10^{-4}$
20	$8,01 \times 10^{-5}$		8,99 (c)	$8,805 \times 10^{-5}$	$6,991 \times 10^{-4}$	7,94	1,132 (c)	$7,20 \times 10^{-4}$
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)

(a) Les valeurs figurant dans cette colonne, sont calculées à partir des données de colonnes 2 et 3, pour $5 \leq v' \leq 13$.

(b) Toutes les valeurs figurant dans cette colonne, sont calculées à partir des données des colonnes 5 et 6.

(c) Ces valeurs de $\frac{q(v',1)}{q(v',0)}$ pour $0 \leq v' \leq 4$ et $14 \leq v' \leq 20$ sont calculées à partir des données de la colonne 7, multipliées par les valeurs extrapolées linéairement (c) de la colonne 8.

(d) Les valeurs de $q(v',1)$ figurant dans cette colonne ont été obtenues en multipliant finalement les données de la colonne 2 par celles de la colonne 4.

section efficace d'absorption intégrée par bande $K(v',v'')$ (cm)

Valeurs calculées		Valeurs expérimentales				Valeurs calculées	
Ce travail		Hudson et Carter (1968b)		Hasson et al (1970)		Ce travail	
$f(v',0)$	$K(v',0)$	$f(v',1)$	$K(v',1)$	$f(v',1)$	$K(v',1)$	$f(v',1)$	$K(v',1)$
$3,45 \times 10^{-10}$	$3,05 \times 10^{-22}$					$9,78 \times 10^{-9}$	$4,97 \times 10^{-24}$
$3,93 \times 10^{-9}$	$3,48 \times 10^{-21}$					$1,01 \times 10^{-7}$	$5,13 \times 10^{-23}$
$2,38 \times 10^{-8}$	$2,10 \times 10^{-20}$			$5,10 \times 10^{-7}$	$2,59 \times 10^{-22}$	$5,57 \times 10^{-7}$	$2,83 \times 10^{-22}$
$9,91 \times 10^{-8}$	$8,77 \times 10^{-20}$			$1,80 \times 10^{-6}$	$9,15 \times 10^{-22}$	$2,12 \times 10^{-6}$	$1,08 \times 10^{-21}$
$3,21 \times 10^{-7}$	$2,84 \times 10^{-19}$			$5,55 \times 10^{-6}$	$2,82 \times 10^{-21}$	$6,22 \times 10^{-6}$	$3,16 \times 10^{-21}$
$8,52 \times 10^{-7}$	$7,53 \times 10^{-19}$	$1,50 \times 10^{-5}$	$7,62 \times 10^{-21}$	$1,23 \times 10^{-5}$	$6,15 \times 10^{-21}$	$1,53 \times 10^{-5}$	$7,78 \times 10^{-21}$
$1,91 \times 10^{-6}$	$1,69 \times 10^{-18}$	$3,00 \times 10^{-5}$	$1,52 \times 10^{-20}$			$3,16 \times 10^{-5}$	$1,60 \times 10^{-20}$
$3,81 \times 10^{-6}$	$3,37 \times 10^{-18}$	$4,80 \times 10^{-5}$	$2,44 \times 10^{-20}$			$5,78 \times 10^{-5}$	$2,94 \times 10^{-20}$
$6,67 \times 10^{-6}$	$5,91 \times 10^{-18}$	$8,20 \times 10^{-5}$	$4,17 \times 10^{-20}$			$9,42 \times 10^{-5}$	$4,78 \times 10^{-20}$
$1,06 \times 10^{-5}$	$9,39 \times 10^{-18}$	$1,60 \times 10^{-4}$	$8,13 \times 10^{-20}$			$1,38 \times 10^{-4}$	$7,00 \times 10^{-20}$
$1,57 \times 10^{-5}$	$1,39 \times 10^{-17}$	$1,97 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-19}$			$1,91 \times 10^{-4}$	$9,72 \times 10^{-20}$
$2,09 \times 10^{-5}$	$1,85 \times 10^{-17}$	$2,21 \times 10^{-4}$	$1,12 \times 10^{-19}$			$2,38 \times 10^{-4}$	$1,21 \times 10^{-19}$
$2,53 \times 10^{-5}$	$2,24 \times 10^{-17}$	$2,76 \times 10^{-4}$	$1,40 \times 10^{-19}$			$2,72 \times 10^{-4}$	$1,39 \times 10^{-19}$
$2,88 \times 10^{-5}$	$2,55 \times 10^{-17}$	$2,32 \times 10^{-4}$	$1,18 \times 10^{-19}$			$2,93 \times 10^{-4}$	$1,49 \times 10^{-19}$
$3,03 \times 10^{-5}$	$2,68 \times 10^{-17}$					$2,98 \times 10^{-4}$	$1,51 \times 10^{-19}$
$2,92 \times 10^{-5}$	$2,58 \times 10^{-17}$					$2,77 \times 10^{-4}$	$1,41 \times 10^{-19}$
$2,59 \times 10^{-5}$	$2,29 \times 10^{-17}$					$2,39 \times 10^{-4}$	$1,21 \times 10^{-19}$
$2,22 \times 10^{-5}$	$1,97 \times 10^{-17}$					$2,00 \times 10^{-4}$	$1,02 \times 10^{-19}$
$1,83 \times 10^{-5}$	$1,62 \times 10^{-17}$					$1,62 \times 10^{-4}$	$8,23 \times 10^{-20}$
$1,43 \times 10^{-5}$	$1,27 \times 10^{-17}$					$1,25 \times 10^{-4}$	$6,35 \times 10^{-20}$
$1,08 \times 10^{-5}$	$9,56 \times 10^{-18}$					$9,46 \times 10^{-5}$	$4,81 \times 10^{-20}$

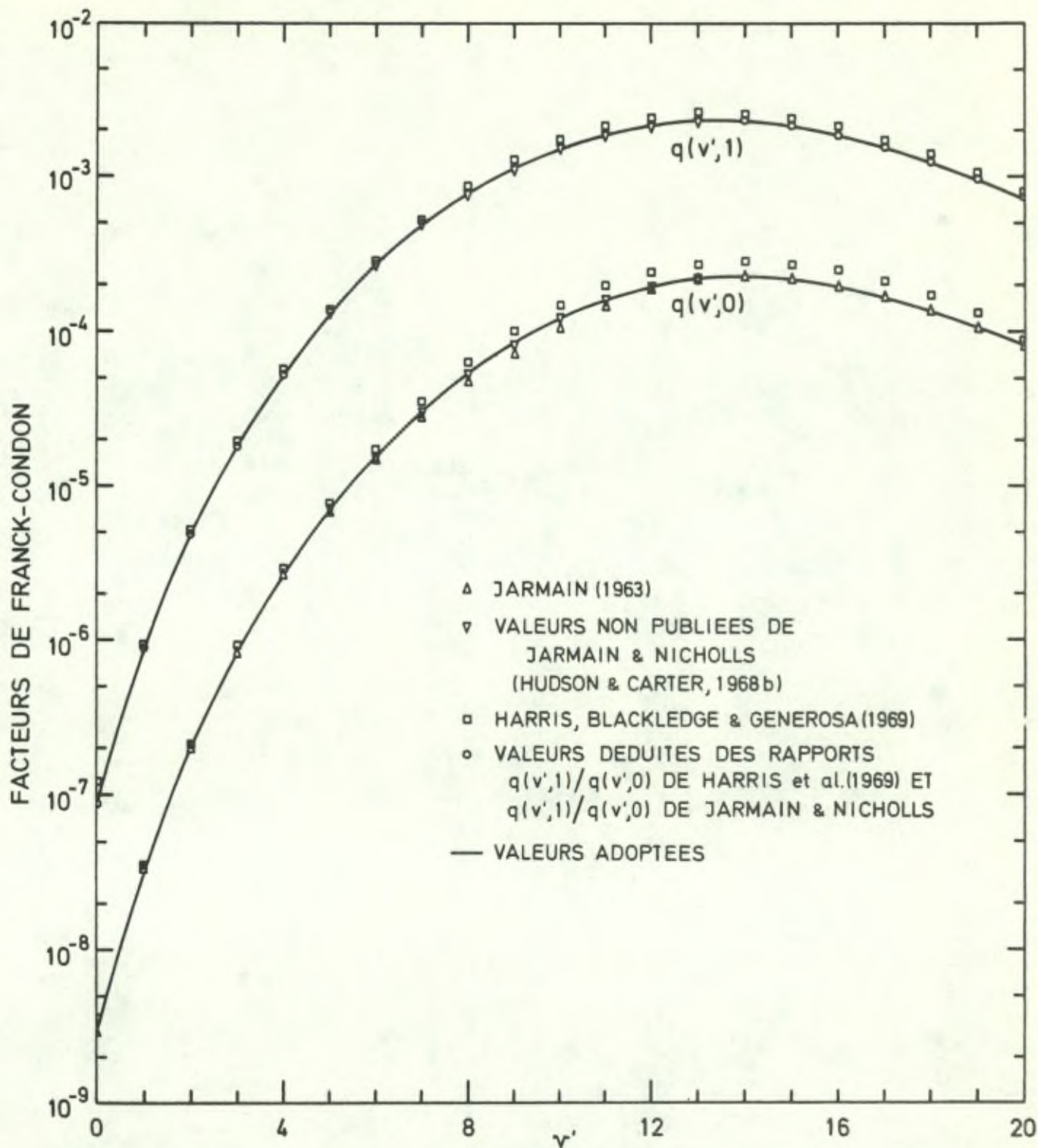


Fig. 5.2.- Facteurs de Franck-Condon de la transition ($B \ ^3\Sigma_u^- - X \ ^3\Sigma_g^-$) en fonction de v' . Les valeurs adoptées pour le calcul des forces d'oscillateur et des sections efficaces d'absorption sont reliées par une courbe continue.

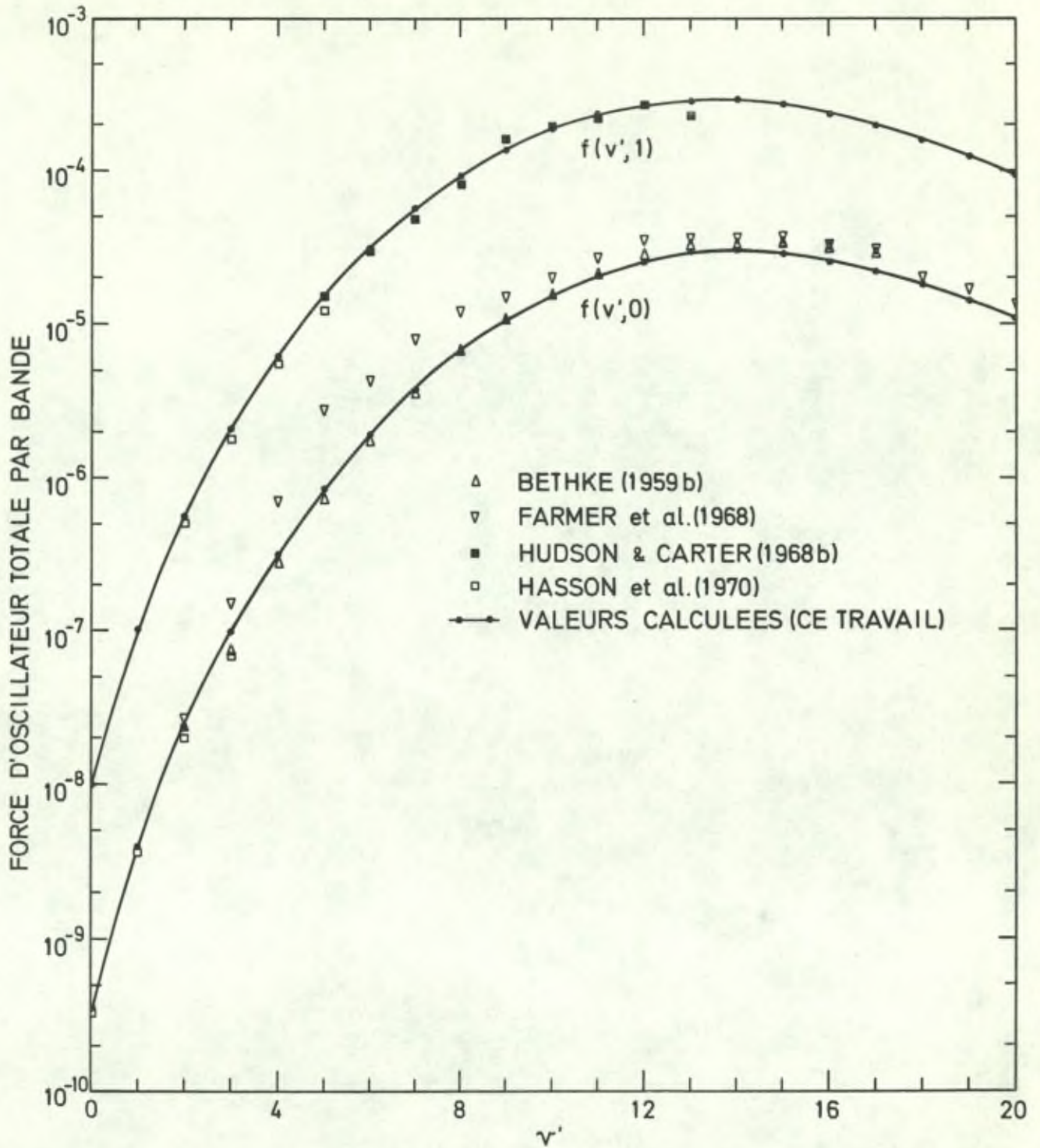


Fig. 5.3.- Force d'oscillateur totale par bande en fonction de v' . Les valeurs expérimentales de Ditchburn et Heddle (1954), de 10 à 300 fois supérieures à celles des autres auteurs, ne sont pas représentées.

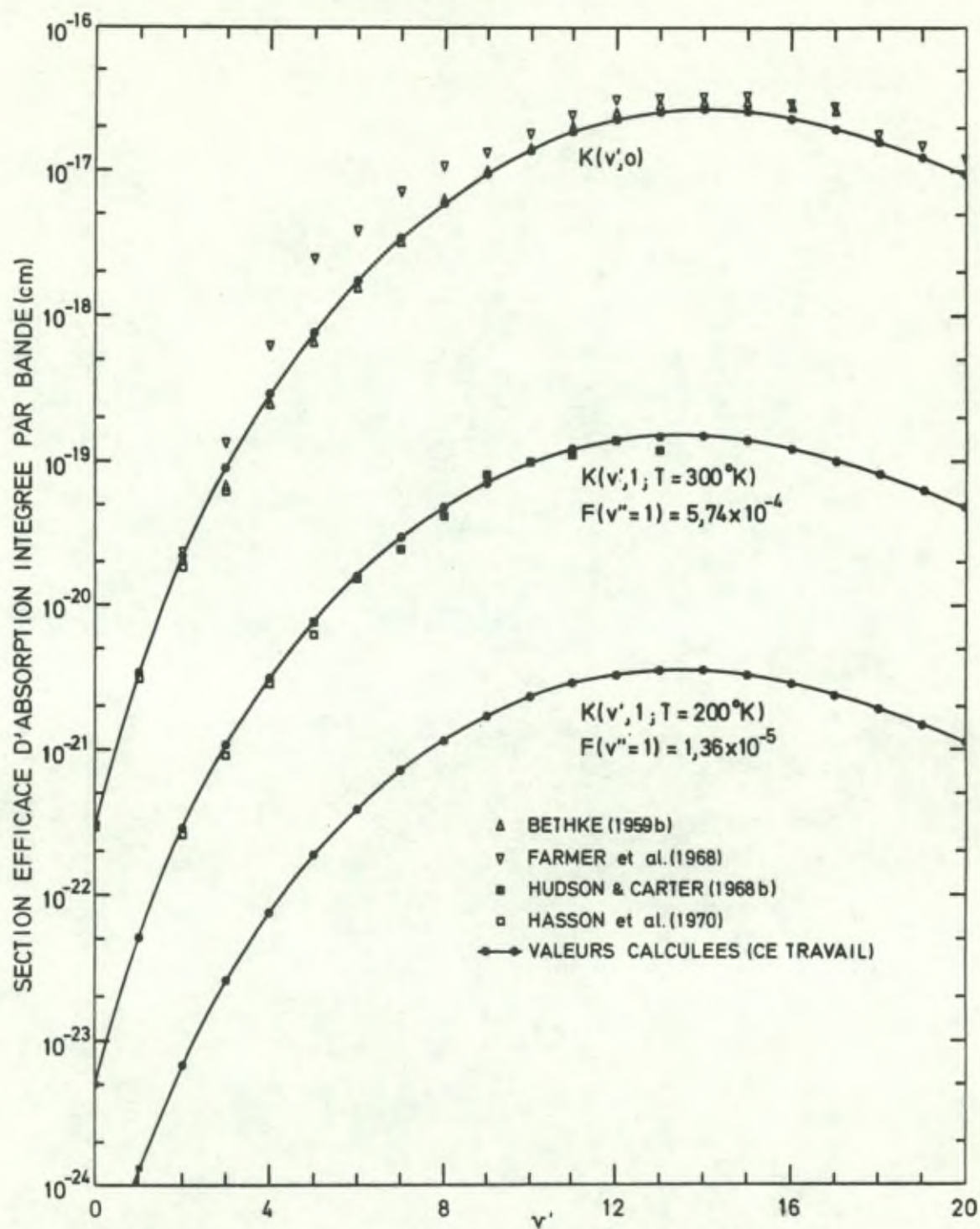


Fig. 5.4.- Section efficace d'absorption intégrée par bande en fonction de v' .

le calcul du spectre d'absorption théorique, avons-nous choisi de considérer les valeurs des nombres d'onde de toutes les transitions permises, observées à l'aide du même spectrographe, en associant nos mesures, pour les bandes 0-0 à 12-0, à celles de Brix et Herzberg (1954), pour les bandes 13-0 à 19-0. Les bandes 20-0 et 21-0 n'ont pas été directement considérées dans le calcul, par suite de leur structure très complexe et conséquemment du manque d'information dont on dispose quant aux nombres d'onde de leurs raies de rotation. De plus, comme le domaine couvert par ces deux bandes n'excède pas 100 cm^{-1} , le rôle qu'elles jouent en absorption dans la haute atmosphère n'est pas important et une extrapolation du continuum de Schumann dans cette région spectrale peut être raisonnablement utilisée pour les applications aéronautiques.

Pour les bandes de la séquence $v'' = 1$, étant donné que la plupart d'entre-elles sont partiellement recouvertes par les bandes de la séquence $v'' = 0$, les informations dont on dispose sur les nombres d'onde de leurs raies sont assez fragmentaires. Cependant, comme nous l'a montré l'expérience (voir figures 4.3 à 4.7) bon nombre de leurs raies apparaissent nettement à la température du laboratoire (300°K), lorsque le spectre est observé sous une épaisseur optique suffisante. Dès lors, pour interpréter correctement nos mesures de sections efficaces d'absorption effectuées à la même température, il est indispensable de prendre ces bandes en considération dans le calcul du spectre théorique.

En conséquence, pour les bandes 2-1 à 17-1 dont les sections efficaces d'absorption respectives ont une contribution significative dans le spectre d'absorption de O_2 à 300°K , (les bandes $< 2-1$ et $> 17-1$ étant masquées respectivement par le continuum de Herzberg et par les bandes de la séquence $v'' = 0$), les nombres d'onde ν_1 de chacune des raies de rotation ont été calculés en utilisant la relation (Herzberg, 1950) :

$$\begin{aligned} \nu_i = \nu_0 + (B_{v'} + B_{v''})m + (B_{v'} - B_{v''} - D_{v'} + D_{v''}) m^2 \\ - 2 (D_{v'} + D_{v''}) m^3 - (D_{v'} - D_{v''}) m^4 \end{aligned} \quad (5.13)$$

applicable aux branches P et R correspondant aux transitions permises dans le cas d'un système (${}^1\Sigma - {}^1\Sigma$). Dans cette relation, ν_0 est le nombre d'onde de l'origine de bande, calculable à partir des bandes de la séquence $v'' = 0$, puisque la différence d'énergie entre les niveaux de vibration $v'' = 1$ et $v'' = 0$ est parfaitement connue ($\Delta G''_{1/2} = 1556,39 \text{ cm}^{-1}$: Babcock et Herzberg, L., 1948) et m est le nombre courant "running number" qui, dans le cas d'une molécule homonucléaire, prend les valeurs de 2, 4, 6, ($m = N'' + 1$) pour la branche R et -1, -3, -5, ... ($m = -N''$) pour la branche P. Les valeurs des constantes de rotation B_v et D_v , présentées d'une part au chapitre 4 pour les niveaux $v' < 13$ et fournies d'autre part par Brix et Herzberg (1954) pour les niveaux $v' \geq 13$ de l'état supérieur ont été associées dans le calcul aux valeurs fournies par Babcock et Herzberg, L. (1948) pour le niveau $v'' = 1$ de l'état inférieur.

Comme les bandes de Schumann-Runge appartiennent à une transition (${}^3\Sigma - {}^3\Sigma$), chaque raie de rotation des deux branches principales P et R est constituée de triplets P_1, P_2, P_3 et R_1, R_2, R_3 et les valeurs numériques calculées par la relation (5.13) ne représentent alors que les nombres d'onde des raies de rotation P_2 et R_2 correspondant aux transitions impliquant les niveaux F_2 pour lesquels $N = J$. Pour les bandes d'absorption faisant intervenir les niveaux $v' < 12$, l'assimilation de la transition ($B {}^3\Sigma_u^- - X {}^3\Sigma_g^-$) à une transition du type (${}^1\Sigma - {}^1\Sigma$) est raisonnable étant donné que la décomposition des raies en triplet y est très faible, comparée à leur élargissement dû à la prédissociation. Par contre, pour les bandes d'absorption faisant intervenir les niveaux $v' \geq 12$, l'augmentation graduelle de la décomposition des raies et la décroissance de leur largeur en fonction de v' , nous obligent à tenir compte de la multiplicité des niveaux dans le calcul du spectre.

Dès lors, les valeurs des termes $(F_1 - F_2)_N$ et $(F_3 - F_2)_N$ fournies par Brix et Herzberg (1954) pour les niveaux $v' \geq 12$ de l'état supérieur et par Babcock et Herzberg, L. (1948) pour le niveau $v'' = 1$ de l'état inférieur, ont été associées aux nombres d'onde $\nu(P_2)$ et $\nu(R_2)$ issus de la relation (5.13), afin de calculer les valeurs correspondantes de $\nu(P_1)$, $\nu(P_3)$ et $\nu(R_1)$, $\nu(R_3)$ par les relations suivantes :

$$\nu(P_1) = \nu(P_2) + (F_1 - F_2)_{N'} + (F_2 - F_1)_{N''} \quad (5.14)$$

$$\nu(P_3) = \nu(P_2) + (F_3 - F_2)_{N'} + (F_2 - F_3)_{N''} \quad (5.15)$$

$$\nu(R_1) = \nu(R_2) + (F_1 - F_2)_{N'} + (F_2 - F_1)_{N''} \quad (5.16)$$

$$\nu(R_3) = \nu(R_2) + (F_3 - F_2)_{N'} + (F_2 - F_3)_{N''} \quad (5.17)$$

Les valeurs des termes $(F_1 - F_2)_{N'}$, $(F_2 - F_1)_{N''}$, $(F_3 - F_2)_{N'}$ et $(F_2 - F_3)_{N''}$ utilisées dans ces relations sont fournies aux Tableaux 5.4 et 5.5 et leur représentation graphique est donnée par la figure 5.5.

Enfin, les nombres d'onde des raies de rotation des bandes 2-1 à 17-1 calculés par les relations (5.13) et (5.14) à (5.17) sont fournis au Tableau 5.6.

5.4. Profil des raies de rotation

La contribution de chaque raie de rotation, dans le calcul détaillé du spectre d'absorption théorique, a été envisagée en considérant un profil de raie correspondant à la prédissociation. Dans ce cas, comme l'a montré Rice (1930), la section efficace d'absorption d'une raie $\sigma(\nu)$ peut être représentée en fonction du nombre d'onde ν par la relation

$$\sigma(\nu) = \frac{\sigma_i}{1 + [2(\nu - \nu_i)/\Delta\nu]^2} \quad (5.18)$$

TABLEAU 5.4 : Valeurs des termes des composants du triplet dans l'état $X^3\Sigma_g^-$

N''	v'' = 0 (Herzberg, 1952)		v'' = 1 (Babcock et Herzberg, L. 1948)	
	$F_2 - F_1$ (cm ⁻¹)	$F_2 - F_3$ (cm ⁻¹)	$F_2 - F_1$ (cm ⁻¹)	$F_2 - F_3$ (cm ⁻¹)
1	1,88	3,96	1,89	3,98
3	1,95	2,08	1,96	2,09
5	1,99	2,01	1,99	2,02
7	2,02	1,97	2,02	1,98
9	2,04	1,95	2,05	1,95
11	2,06	1,92	2,07	1,93
13	2,08	1,90	2,09	1,91
15	2,10	1,88	2,11	1,89
17	2,12	1,86	2,13	1,87
19	2,14	1,84	2,15	1,85
21	2,16	1,82	2,16	1,83
23	2,17	1,80	2,18	1,81
25	2,19	1,79	2,19*	1,80
27	2,21*	1,77*	2,21*	1,78*
29	2,22*	1,76*	2,22*	1,77*

La comparaison des valeurs numériques des termes $F_2 - F_1$ et $F_2 - F_3$, déduites des travaux de Herzberg (1952) pour $v''=0$ et de Babcock et Herzberg, L. (1948) pour $v'' = 1$, illustre la similitude de la décomposition en triplet dans ces deux niveaux de vibration qui conduit à une décomposition des raies de rotation pratiquement identique pour les bandes des deux séquences.

(*) les valeurs marquées de ce signe sont extrapolées linéairement. La même remarque est valable pour le tableau 5.5.

TABLEAU 5.5. : Valeurs des termes des composants du triplet dans l'état $B^3\Sigma_u^-$
Brix et Herzberg (1954)

N'	v' = 12		v' = 13	
	$F_1 - F_2$ (cm ⁻¹)	$F_3 - F_2$ (cm ⁻¹)	$F_1 - F_2$ (cm ⁻¹)	$F_3 - F_2$ (cm ⁻¹)
0	- 2,83		- 3,45	
2	- 2,56	- 1,60	- 3,16	- 1,69
4	- 2,56	- 1,84	- 3,25	- 1,85
6	- 2,61	- 1,75	- 3,32	- 1,81
8	- 2,75	- 1,76	- 3,46	- 1,64
10	2,91	- 1,62	- 3,63	- 1,60
12	- 3,05	- 1,57	- 3,79	- 1,44
14	- 3,21	- 1,45	- 3,94	- 1,24
16	- 3,34	- 1,27	- 4,18	- 1,08
18	- 3,54	- 1,14	- 4,40	- 0,80
20	- 3,76	- 1,05	- 4,58	- 0,56
22	- 3,95*	- 0,90*	- 4,82	- 0,37
24	- 4,15*	- 0,75*	- 5,14	- 0,18
26	- 4,35*	- 0,60*	- 5,36	+ 0,17
28	- 4,55*	- 0,45*	- 5,60*	+ 0,40*
30	- 4,75*	- 0,30*	- 5,85*	+ 0,65*

TABLEAU 5.5. : (suite) Brix et Herzberg (1954)

N'	v' = 14		v' = 15	
	$F_1 - F_2$ (cm ⁻¹)	$F_3 - F_2$ (cm ⁻¹)	$F_1 - F_2$ (cm ⁻¹)	$F_3 - F_2$ (cm ⁻¹)
0	- 4,04		- 4,98	
2	- 3,73	- 1,55	- 4,73	- 1,41
4	- 3,82	- 1,72	- 4,69	- 1,63
6	- 3,94	- 1,73	- 4,90	- 1,71
8	- 4,17	- 1,58	- 5,22	- 1,44
10	- 4,43	- 1,51	- 5,54	- 1,21
12	- 4,64	- 1,35	- 5,93	- 0,99
14	- 4,93	- 1,08	- 6,27	- 0,65
16	- 5,28	- 0,75	- 6,73	- 0,25
18	- 5,55	- 0,45	- 7,19	+ 0,15
20	- 5,83	- 0,11	- 7,60	+ 0,67
22	- 6,09	+ 0,16	- 8,18	+ 1,12
24	- 6,41	+ 0,61	- 8,68	+ 1,97
26	- 6,80	+ 1,07	- 9,24	+ 2,08
28	- 7,26	+ 1,30*	- 10,00	+ 2,74
30	- 7,90	+ 1,53	- 10,75	+ 2,94

TABLEAU 5.5. : (suite) Brix et Herzberg (1954)

N'	v' = 16		v' = 17	
	F ₁ -F ₂ (cm ⁻¹)	F ₃ -F ₂ (cm ⁻¹)	F ₁ -F ₂ (cm ⁻¹)	F ₃ -F ₂ (cm ⁻¹)
0	- 6,57		- 9,02	
2	- 6,23	- 1,30	- 8,49	- 1,22
4	- 6,34	- 1,82	- 8,56	- 1,85
6	- 6,60	- 1,72	- 8,85	- 1,63
8	- 7,08	- 1,51	- 9,38	- 1,30
10	- 7,53	- 1,23	- 9,90	- 0,78
12	- 8,08	- 0,78	- 10,45	- 0,10
14	- 8,59	- 0,23	- 10,91	+ 0,72
16	- 9,16	+ 0,32	- 11,35	+ 1,64
18	- 9,71	+ 0,95	- 11,95*	+ 2,53*
20	- 10,31	+ 1,78	- 12,45*	+ 3,40*
22	- 10,80	+ 2,68	- 12,95*	+ 4,25*
24	- 11,30	+ 2,82	- 13,45*	+ 5,12*
26	- 11,73	+ 3,87	- 13,95*	+ 6,00*
28	- 12,21	+ 4,55*	- 14,45*	+ 6,85*
30	- 12,79	+ 5,25*	- 14,95*	+ 7,70*

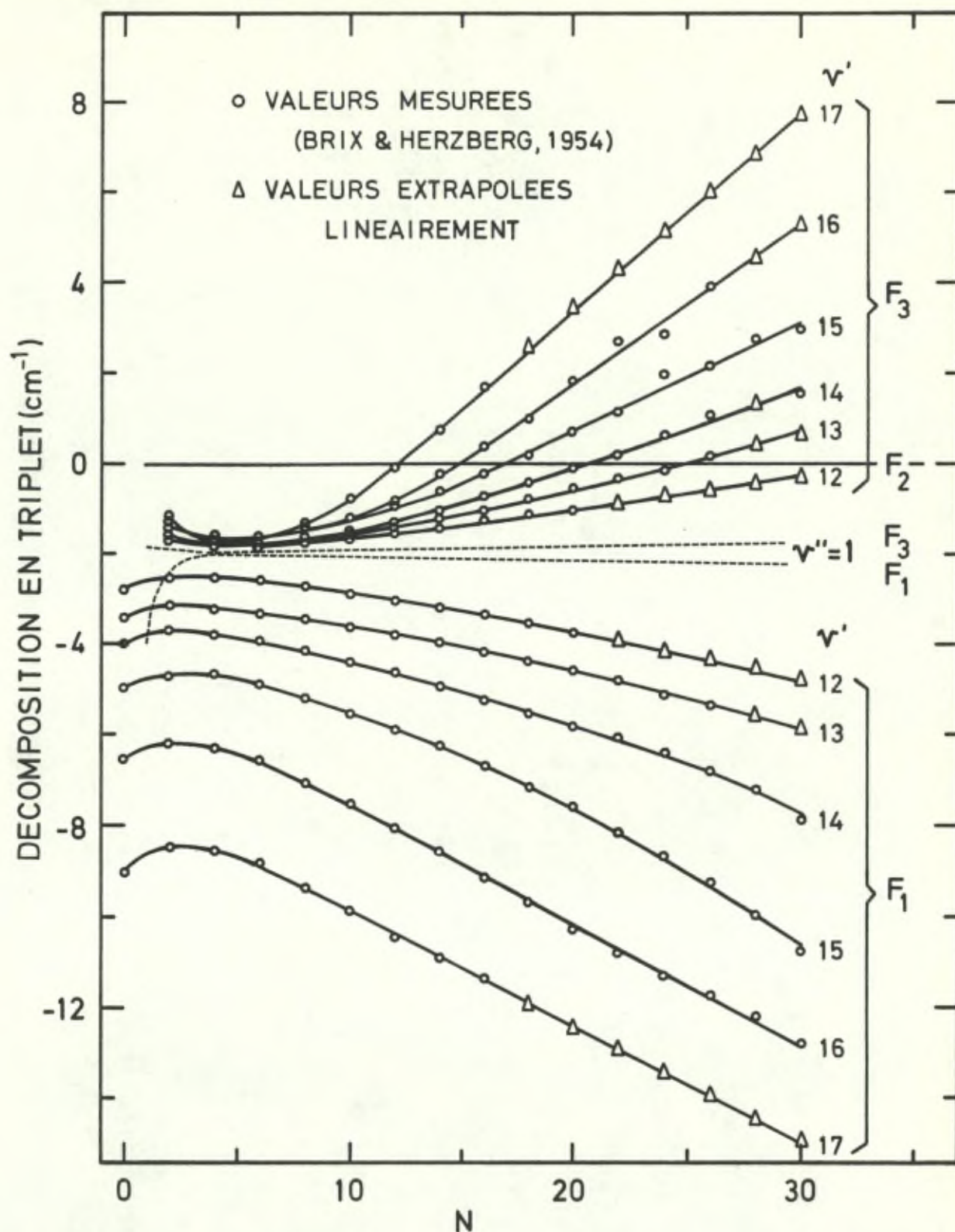


Fig. 5.5.- Décomposition en triplet dans l'état $B \ ^3\Sigma_u^-$ de O_2 en fonction de N pour les niveaux de vibration $12 < v' < 17$ (Brix et Herzberg, 1954). La décomposition dans l'état $X \ ^3\Sigma_g^-$ à $v'' = 1$ est donnée pour comparaison. L'extrapolation de ce diagramme aux niveaux $v' < 12$, montre que leur décomposition en triplet est semblable à celle de l'état fondamental et que la décomposition des raies peut être négligée au-dessous de cette limite.

TABLEAU 5.6. : Nombres d'onde des raies de rotation pour la séquence $v'' = 1$

N''	Bande 2 - 1 $\nu_0 = 49154,44 \text{ cm}^{-1}$		Bande 3 - 1 $\nu_0 = 49795,88 \text{ cm}^{-1}$		Bande 4 - 1 $\nu_0 = 50413,42 \text{ cm}^{-1}$	
	P	R	P	R	P	R
1	49151,59	49156,30	49793,02	49797,65	50410,57	50415,09
3	142,08	153,07	783,43	794,20	400,88	411,43
5	127,49	144,76	768,61	785,55	385,84	402,41
7	107,80	131,33	748,59	771,66	365,45	388,04
9	083,00	112,81	723,34	752,56	339,73	368,34
11	053,13	089,19	692,89	728,25	308,66	343,29
13	018,17	060,47	657,22	698,71	272,26	312,90
15	48978,11	026,64	616,35	663,96	230,54	277,16
17	932,96	48987,71	570,27	623,97	183,48	236,09
19	882,73	943,67	518,99	578,77	131,11	189,69
21	827,40	894,52	462,50	528,35	073,42	137,96
23	766,99	840,26	400,81	472,71	010,41	080,89
25	701,48	780,89	333,93	411,86	49942,11	018,51
27	630,88	716,40	261,85	345,78	868,50	49950,81
29	555,19	646,80	184,57	274,48	789,60	877,81

TABLEAU 5.6. : (suite)

N''	Bande 5 - 1 $\nu_0 = 51005,00 \text{ cm}^{-1}$		Bande 6 - 1 $\nu_0 = 51566,40 \text{ cm}^{-1}$		Bande 7 - 1 $\nu_0 = 52099,88 \text{ cm}^{-1}$	
	- P	R	P	R	P	R
1	51002,15	51006,59	51563,55	51567,88	52097,03	52101,23
3	50992,36	002,68	553,66	563,73	087,01	096,81
5	977,09	50993,30	538,13	553,96	071,22	086,60
7	956,34	978,44	516,99	538,55	049,64	070,61
9	930,11	958,08	490,23	517,53	022,28	048,82
11	898,40	932,25	457,85	490,88	51989,14	021,24
13	861,22	900,92	419,85	458,59	950,22	51987,87
15	818,57	864,10	376,22	420,66	905,51	948,69
17	770,43	821,78	326,99	377,09	855,00	903,69
19	716,81	773,97	272,11	327,89	798,71	852,87
21	657,70	720,64	211,62	273,03	736,60	796,22
23	593,10	661,81	145,49	212,52	668,69	733,74
25	523,02	597,46	073,74	146,36	594,95	665,39
27	447,44	527,59	50996,35	074,53	515,38	591,18
29	366,37	452,19	913,32	50997,03	429,98	511,11

TABLEAU 5.6. : (suite)

N''	Bande 8 - 1 $\nu_0 = 52599,89 \text{ cm}^{-1}$		Bande 9 - 1 $\nu_0 = 53065,78 \text{ cm}^{-1}$		Bande 10 - 1 $\nu_0 = 53494,51 \text{ cm}^{-1}$	
	P	R	P	R	P	R
1	52597,03	52601,10	53062,93	53066,86	53491,66	53495,43
3	586,88	596,36	052,64	061,79	481,21	489,99
5	570,77	585,66	036,20	050,57	464,39	478,17
7	548,70	568,99	013,61	033,20	441,21	459,99
9	520,66	546,35	52984,87	009,67	411,66	435,42
11	486,67	571,74	949,99	52979,98	375,75	404,47
13	446,71	483,14	908,95	944,12	333,44	367,11
15	400,79	442,56	861,75	902,08	284,76	323,33
17	348,89	396,00	808,41	853,86	229,66	273,13
19	291,01	343,43	748,88	799,45	168,14	216,48
21	227,16	284,86	683,18	738,83	100,21	153,35
23	157,22	220,27	611,30	672,00	025,82	083,74
25	081,48	149,66	533,22	598,94	52944,96	007,62
27	51999,65	073,00	448,94	519,65	857,61	52924,96
29	911,80	51990,32	358,44	434,11	763,74	835,73

TABLEAU 5.6. : (suite)

	Bande 11 - 1 $\nu_0 = 53882,51 \text{ cm}^{-1}$		Bande 12 - 1 $\nu_0 = 54228,20 \text{ cm}^{-1}$					
N''	P	R	P ₁	P ₂	P ₃	R ₁	R ₂	R ₃
1	53879,66	52883,25	54224,41	---	---	54228,06	54228,73	54231,11
3	869,03	877,40	213,91	54214,51	54215,00	221,78	222,38	222,63
5	851,81	864,96	196,22	196,79	196,97	208,52	209,14	209,41
7	827,99	845,91	171,59	172,18	172,41	188,28	189,01	189,23
9	797,58	820,24	140,00	140,70	140,89	161,12	161,98	162,31
11	760,56	787,96	101,46	102,30	102,61	127,03	128,01	128,37
13	716,93	749,03	056,03	056,99	057,33	085,99	087,11	087,57
15	666,69	703,48	003,66	004,76	005,20	038,01	039,24	039,86
17	609,81	651,26	53944,35	53945,56	53946,16	53982,97	53984,38	53985,11
19	546,28	592,37	878,01	879,40	880,11	920,90	922,51	923,31
21	476,11	526,80	804,63	806,23	807,01	851,79	853,58	854,51
23	399,25	454,50	724,26	726,03	726,94	775,59	777,56	778,62
25	315,72	375,48	636,81	638,77	639,82	692,26	694,42	695,62
27	225,46	289,70	542,27	544,41	545,59	601,78	604,12	605,45
29	128,48	197,13	440,59	442,92	444,24	504,09	506,62	508,09

TABLEAU 5.6. : (suite)

Bande 13 - 1 $\nu_0 = 54529,12 \text{ cm}^{-1}$						
N''	P ₁	P ₂	P ₃	R ₁	R ₂	R ₃
1	54524,71	---	---	54528,15	54529,42	54531,71
3	514,00	54515,20	54515,60	521,26	522,55	522,79
5	495,70	496,96	497,13	507,15	508,48	508,69
7	470,21	471,51	471,68	485,75	487,19	487,53
9	437,47	438,88	439,19	457,12	458,70	459,05
11	397,45	399,01	399,34	421,24	422,96	423,45
13	350,23	351,93	352,40	378,08	379,93	380,60
15	295,74	297,57	298,22	327,53	329,60	330,41
17	233,88	235,93	236,72	269,67	271,94	273,01
19	164,71	166,96	168,01	204,45	206,88	208,17
21	088,19	090,61	091,88	131,74	134,40	135,86
23	004,22	006,86	008,30	051,48	054,44	056,07
25	53912,71	53915,66	53917,28	53963,78	53966,95	53968,92
27	813,78	816,93	818,88	868,46	871,85	874,03
29	707,26	710,64	712,81	765,47	769,10	771,52

TABLEAU 5.6. : (suite)

Bande 14 - 1 $\nu_0 = 54784,08 \text{ cm}^{-1}$						
N''	P ₁	P ₂	P ₃	R ₁	R ₂	R ₃
1	54779,08	---	---	54782,30	54784,14	54786,57
3	768,15	54769,92	54770,46	774,82	776,68	777,05
5	749,26	751,09	751,39	759,75	761,70	761,99
7	722,82	724,74	724,99	737,03	739,18	739,58
9	688,73	690,85	691,22	706,70	709,08	709,52
11	647,04	649,40	649,82	668,82	671,39	671,97
13	597,81	600,36	600,92	623,22	626,06	626,89
15	540,89	543,71	544,52	569,89	573,06	574,20
17	476,23	479,38	480,05	508,91	512,33	513,75
19	403,94	407,34	408,74	440,08	443,81	445,55
21	323,87	327,54	329,26	363,51	367,44	369,43
23	235,99	239,90	241,87	278,92	283,15	285,57
25	140,15	144,37	146,78	186,27	190,88	193,75
27	036,29	040,88	043,73	085,49	090,54	093,62
29	53924,29	53929,33	53932,24	53976,35	53982,03	53985,33

TABLEAU 5.6. : (suite)

Bande 15 - 1 $\nu_0 = 54994,15 \text{ cm}^{-1}$						
N''	P ₁	P ₂	P ₃	R ₁	R ₂	R ₃
1	54988,21	----	----	54991,11	54993,95	54996,52
3	976,96	54979,73	54980,41	983,15	985,88	986,32
5	957,59	960,29	960,68	967,02	969,93	970,24
7	930,09	932,97	933,24	942,87	946,07	946,61
9	894,59	897,76	898,27	910,80	914,29	915,03
11	851,15	854,62	855,34	870,68	874,54	875,48
13	799,67	803,51	804,43	822,59	826,77	828,03
15	740,24	744,40	745,64	766,30	770,92	772,56
17	672,63	677,23	678,85	701,86	706,92	708,94
19	596,91	601,95	603,95	629,28	634,73	637,25
21	513,02	518,46	520,96	548,23	554,25	557,20
23	420,71	426,71	429,64	458,89	465,39	469,17
25	320,12	326,61	330,38	361,01	368,06	371,94
27	211,02	218,05	221,91	254,37	262,16	266,68
29	093,18	100,96	105,47	139,05	147,58	152,29

TABLEAU 5.6. : (suite)

Bande 16 - 1						
$\nu_0 = 55163,11 \text{ cm}^{-1}$						
N''	P ₁	P ₂	P ₃	R ₁	R ₂	R ₃
1	55155,58	---	---	55158,30	55162,64	55165,32
3	144,15	55148,42	55149,21	149,57	153,95	154,17
5	124,00	128,35	128,55	132,39	137,00	137,30
7	095,45	100,03	100,29	106,72	111,78	112,25
9	058,43	063,46	063,90	072,76	078,24	078,96
11	013,11	018,57	019,27	030,32	036,33	037,48
13	54959,32	54965,31	54966,44	54979,48	54985,98	54987,66
15	897,14	903,62	905,28	920,06	927,11	929,32
17	826,40	833,43	835,62	852,05	859,63	862,45
19	747,09	754,65	757,45	775,28	783,44	787,07
21	659,03	667,18	770,79	689,80	698,44	702,95
23	562,29	570,91	575,40	595,38	604,50	609,13
25	456,61	465,72	470,34	491,94	501,48	507,15
27	341,96	351,48	357,13	379,25	389,25	395,58
29	218,04	228,03	234,35	257,06	267,63	274,65

TABLEAU 5.6. : (suite)

Bande 17 - 1 $\nu_0 = 55296,02 \text{ cm}^{-1}$						
N''	P ₁	P ₂	P ₃	R ₁	R ₂	R ₃
1	55286,04	---	---	55288,65	55295,25	55298,01
3	274,50	55281,03	55281,90	279,28	285,88	286,12
5	253,72	260,29	260,46	261,00	267,86	268,25
7	224,07	230,90	231,25	233,79	241,15	241,83
9	185,51	192,84	193,49	197,86	205,71	206,88
11	138,20	146,03	147,18	153,06	161,44	163,27
13	082,06	090,42	092,23	099,45	108,27	110,90
15	017,12	025,92	028,53	036,84	046,08	049,71
17	54943,19	54952,41	54955,92	54964,95	54974,77	54979,17
19	859,99	869,79	874,17	883,88	894,18	899,43
21	767,63	777,92	783,15	793,38	804,17	810,25
23	665,87	676,64	682,70	693,31	704,58	711,51
25	554,54	565,80	572,72	583,46	595,22	603,02
27	433,47	445,21	452,99	463,64	475,88	484,51
29	302,45	314,68	323,30	333,64	346,37	355,84

où σ_i et ν_i sont respectivement la section efficace d'absorption et le nombre d'onde au sommet de la raie dont la largeur à mi-hauteur est représentée par $\Delta\nu$.

D'autre part la section efficace d'absorption $\sigma(\nu)$ est reliée directement à la section efficace d'absorption intégrée par raie κ_i en considérant l'expression :

$$\kappa_i = \int \sigma(\nu) d\nu \quad (5.19)$$

dont l'intégration, après remplacement de $\sigma(\nu)$ par sa valeur issue de (5.18), donne σ_i en fonction de κ_i et de $\Delta\nu$

$$\sigma_i = 2 \kappa_i / \pi \Delta\nu \quad (5.20)$$

et la substitution de cette grandeur dans la relation de départ (5.18) permet d'exprimer $\sigma(\nu)$ en fonction de paramètres aisément calculables

$$\sigma(\nu) = \frac{2 \kappa_i / \pi \Delta\nu}{1 + [2(\nu - \nu_i) / \Delta\nu]^2} \quad (5.21)$$

Les valeurs de κ_i intervenant dans cette relation peuvent être déterminées à partir des sections efficaces d'absorption intégrées par bande $K(\nu', \nu'')$, en tenant compte, dans les niveaux de vibration de l'état électronique inférieur, de la population des niveaux de rotation régissant la distribution de l'intensité des raies dans chacune des bandes du système. Cette distribution, calculable pour différentes températures à partir de la relation (3.15) que nous écrivons

$$I_{\text{abs}} = C_{\text{abs}} \nu_i \frac{hc}{kT} B_{\nu''} (N' + N'' + 1) \exp - \left[\frac{hc}{kT} B_{\nu''} N'' (N'' + 1) \right] \quad (3.15)$$

est fournie par le Tableau 5.7 pour les séquences $v'' = 0$ et $v'' = 1$ aux températures de 300°K et 200°K et est représentée à la figure 5.6 pour la séquence $v'' = 0$. Comme cette équation de distribution est telle que

$$\sum_{N''} I_{\text{abs}} \approx 1, \quad (5.22)$$

elle permet d'attribuer un poids statistique à chaque raie d'une bande et, dès lors, la somme des valeurs de κ_i obtenues par la relation

$$\kappa_i = I_{\text{abs}} \cdot K(v', v'') \quad (5.23)$$

conduit naturellement à la section efficace d'absorption intégrée par bande $K(v', v'')$.

Pour les bandes d'absorption où la multiplicité des raies a été prise en considération, afin d'accorder une égale importance à chacun des éléments du triplet, la répartition des sections efficaces d'absorption intégrées a été effectuée en divisant par un facteur 3 chacune des valeurs de κ_i issue de la relation (5.23).

Les largeurs de raie $\Delta\nu$ intervenant dans la relation (5.21) et adoptées pour le calcul du spectre théorique sont présentées au Tableau 5.8. Elles correspondent pratiquement aux valeurs mesurées sur les enregistrements microphotométriques des spectres présentés au chapitre 4. Toutes les raies d'une même bande ont été supposées d'égale largeur et, pour une même valeur de v' , une largeur de raie identique a été utilisée pour les deux séquences $v'' = 0$ et $v'' = 1$.

Les grandeurs ν_i , κ_i et $\Delta\nu$ intervenant dans la relation (5.21) étant définies d'une manière précise pour toutes les raies de rotation des bandes d'absorption du système de Schumann-Runge, il est maintenant possible

TABLEAU 5.7. : Distribution relative de l'intensité des raies de rotation dans les bandes du système de Schumann-Runge à 300⁰ K

N''	Séquence v'' = 0 B _v '' = 1,437770 cm ⁻¹		Séquence v'' = 1 B _v '' = 1,421979 cm ⁻¹	
	Branche R N' = N'' + 1	Branche P N' = N'' - 1	Branche R N' = N'' + 1	Branche P N' = N'' - 1
1	0,02720	0,01360	0,02691	0,01345
3	0,05078	0,03809	0,05027	0,03770
5	0,06728	0,05607	0,06670	0,05558
7	0,07499	0,06561	0,07448	0,06517
9	0,07414	0,06673	0,07383	0,06645
11	0,06660	0,06105	0,06653	0,06099
13	0,05504	0,05111	0,05519	0,05125
15	0,04217	0,03953	0,04247	0,03982
17	0,03010	0,02842	0,03046	0,02877
19	0,02007	0,01907	0,02043	0,01941
21	0,01255	0,01198	0,01285	0,01227
23	0,00736	0,00705	0,00759	0,00727
25	0,00406	0,00390	0,00421	0,00405
27	0,00210	0,00203	0,00220	0,00212
29	0,00103	0,00099	0,00108	0,00105

TABLEAU 5.7. : Distribution relative de l'intensité des raies de rotation dans les bandes du système de Schumann-Runge à 200^o K

N''	Séquence v'' = 0 Bv'' = 1,437770 cm ⁻¹		Séquence v'' = 1 Bv'' = 1,421979 cm ⁻¹	
	Branche R N' = N'' + 1	Branche P N' = N'' - 1	Branche R N' = N'' + 1	Branche P N' = N'' - 1
1	0,04053	0,02026	0,04009	0,02004
3	0,07309	0,05482	0,07238	0,05429
5	0,09101	0,07584	0,09031	0,07526
7	0,09273	0,08114	0,09230	0,08076
9	0,08155	0,07339	0,08148	0,07333
11	0,06338	0,05809	0,06363	0,05832
13	0,04408	0,04093	0,04451	0,04133
15	0,02765	0,02592	0,02810	0,02635
17	0,01572	0,01485	0,01610	0,01520
19	0,00812	0,00772	0,00839	0,00797
21	0,00383	0,00365	0,00399	0,00381
23	0,00165	0,00158	0,00173	0,00166
25	0,00065	0,00062	0,00069	0,00066

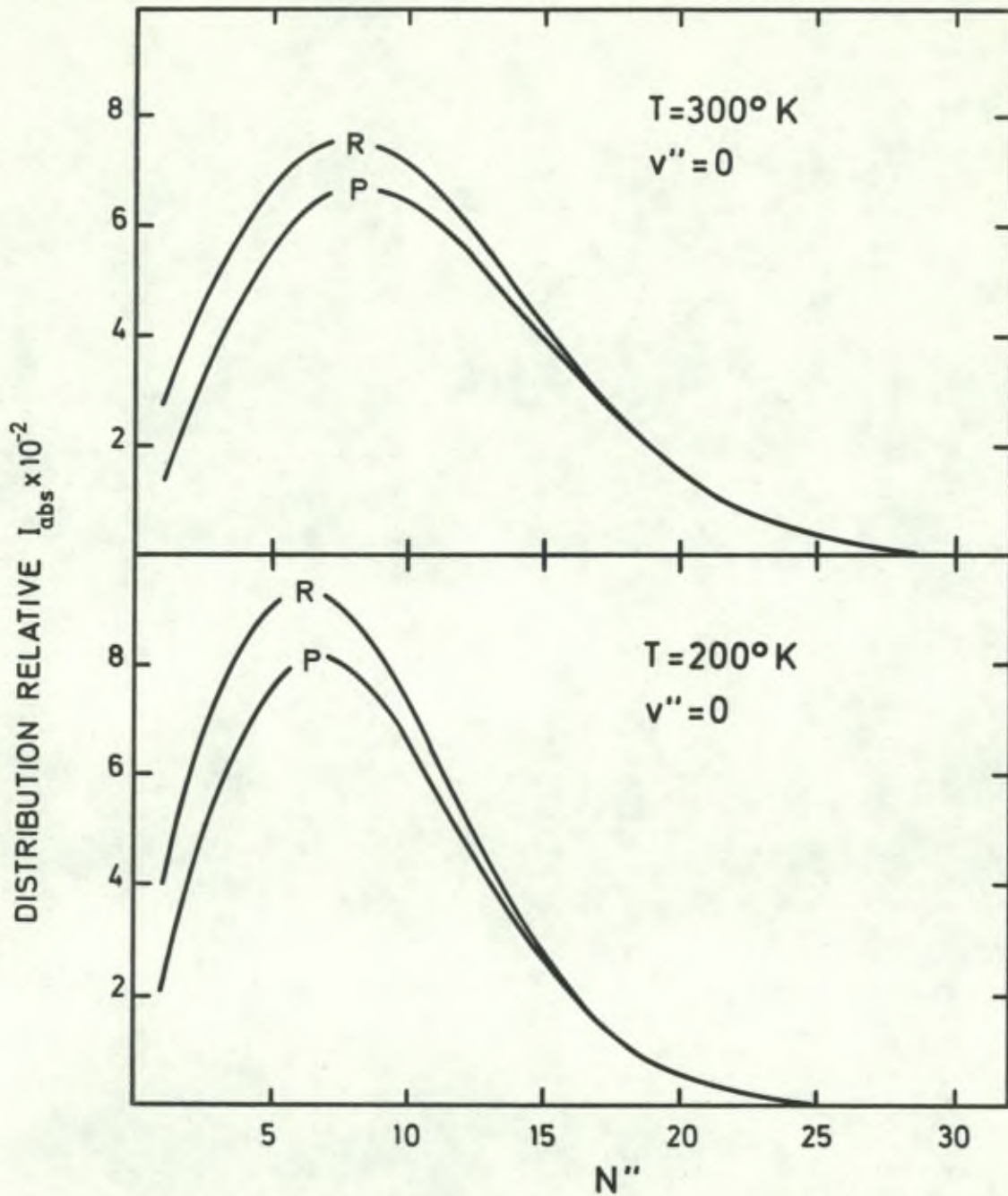


Fig. 5.6.- Distribution relative de l'intensité des raies de rotation dans les bandes de la séquence $v'' = 0$ pour les températures de $300^\circ K$ et $200^\circ K$. Le diagramme pour $v'' = 1$ est pratiquement identique.

TABLEAU 5.8. : Largeurs de raie adoptées pour le calcul du spectre d'absorption théorique

v'	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)		v'	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	
	val. mesurées	val. adoptées		val. mesurées	val. adoptées
0	1,0	1,0	10	1,7	1,7
1	1,2	1,1	11	2,0	1,7
2	1,2	1,2	12	1,0	1,0
3	2,1	2,2	13	0,6	0,6
4	3,7	3,7	14	0,5	0,5
5	2,5	2,3	15	0,6	0,5
6	1,9	1,9	16	-	0,5
7	2,2	2,2	17	-	0,5
8	2,1	2,0	18	-	0,5
9	1,1	1,1	19	-	0,5

de calculer point par point la valeur de $\sigma(\nu)$ en fonction de $\nu - \nu_1$ et d'en déduire ainsi la variation de la section efficace d'absorption en fonction du nombre d'onde. Aussi, comme nous allons le voir, c'est en nous basant sur cette variation, qu'a été effectué le calcul du spectre théorique.

5.5. Calcul du spectre théorique

Lors de l'interprétation préliminaire des résultats expérimentaux présentée au chapitre 3, une décroissance systématique des sections efficaces d'absorption mesurées a été mise en évidence en fonction de l'accroissement des différences de nombres d'onde entre les raies du silicium et les raies de rotation de la molécule d'oxygène et une corrélation entre ces deux grandeurs en a été déduite.

Néanmoins, afin de fournir une meilleure interprétation de ces résultats expérimentaux, nous avons montré qu'il était nécessaire de représenter la variation de la section efficace d'absorption de O_2 dans les bandes de Schumann-Runge, par le recouvrement partiel d'un grand nombre de raies de rotation ayant chacune une zone d'influence s'étendant dans un domaine spectral assez large.

Puisque les nombres d'onde de chacune des transitions sont maintenant connus avec précision, le calcul du spectre a été effectué en répartissant les sections efficaces d'absorption intégrées par bande sur toutes les raies de rotation ayant un profil de Lorentz de largeur finie et une intensité relative régie par la température du gaz. Avant de décrire la méthode, il est indispensable de préciser qu'en raison de la structure fine des bandes, la section efficace varie très rapidement en fonction du nombre d'onde. Aussi, à cause de cette variation rapide, le calcul a été effectué par pas de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ afin d'obtenir une résolution qui permette de suivre la nature discrète du spectre de rotation.

En tenant compte de la décomposition en triplet dans toutes les bandes, et en négligeant les raies $> 23P$ et $25R$ pour les bandes de la séquence $v'' = 1$, un nombre total de 2622 raies de rotation a été utilisé dans la détermination de la structure du spectre.

Comme le recouvrement partiel des raies appartenant soit à une même bande soit à différentes bandes est important, la méthode utilisée revient à calculer, pour un nombre d'onde donné, la contribution à la section efficace, de toutes les raies de rotation ayant leur intensité maximum située dans un intervalle de 150 cm^{-1} centré sur ce nombre d'onde. La somme des différentes contributions est alors faite et le même procédé est utilisé à nouveau pour un autre nombre d'onde différant de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ du précédent et ainsi de suite.

Puisque le continuum de Herzberg, sous jacent aux bandes de Schumann-Runge, est susceptible d'apporter une contribution dans le spectre d'absorption, principalement au voisinage de 50.000 cm^{-1} , la variation de sa section efficace calculée dans l'intervalle de 40.000 cm^{-1} à 70.000 cm^{-1} par Jarman et Nicholls (1967), a été prise en considération dans le domaine spectral couvert par les bandes et ajoutée en chaque point aux valeurs calculées par la méthode qui vient d'être décrite.

Les données de Jarman et Nicholls (1967), en excellent accord avec les valeurs expérimentales de Ditchburn et Young (1962) au-dessus de 2000 \AA sont fournies au Tableau 5.9 et représentées graphiquement à la figure 5.7.

Enfin, le calcul du spectre théorique, incluant toutes les données qui ont été mentionnées, a été effectué à l'aide de l'ordinateur IBM 1800 de l'Institut d'Aéronomie Spatiale de Belgique, dans le domaine de $57030,5 \text{ cm}^{-1}$ à $48767,5 \text{ cm}^{-1}$ et pour les températures de 300°K et 200°K .

TABLEAU 5.9. : Section efficace d'absorption de O₂ dans le continuum de Herzberg (Jarman et Nicholls 1967)

Valeurs moyennées par intervalle de 200 cm⁻¹.

$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\sigma(\nu) \times 10^{-23} \text{ cm}^2$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\sigma(\nu) \times 10^{-23} \text{ cm}^2$
48000	1,02	53000	1,22
200	1,06	200	1,21
400	1,09	400	1,20
600	1,11	600	1,17
800	1,13	800	1,15
49000	1,16	54000	1,13
200	1,17	200	1,11
400	1,19	400	1,09
600	1,21	600	1,07
800	1,24	800	1,05
50000	1,25	55000	1,04
200	1,27	200	1,01
400	1,28	400	0,99
600	1,29	600	0,97
800	1,30	800	0,95
51000	1,30	56000	0,93
200	1,30	200	0,90
400	1,30	400	0,87
600	1,29	600	0,85
800	1,28	800	0,83
52000	1,27	57000	0,81
200	1,26	200	0,79
400	1,25	400	0,77
600	1,24	600	0,75
800	1,23	800	0,72
53000		58000	

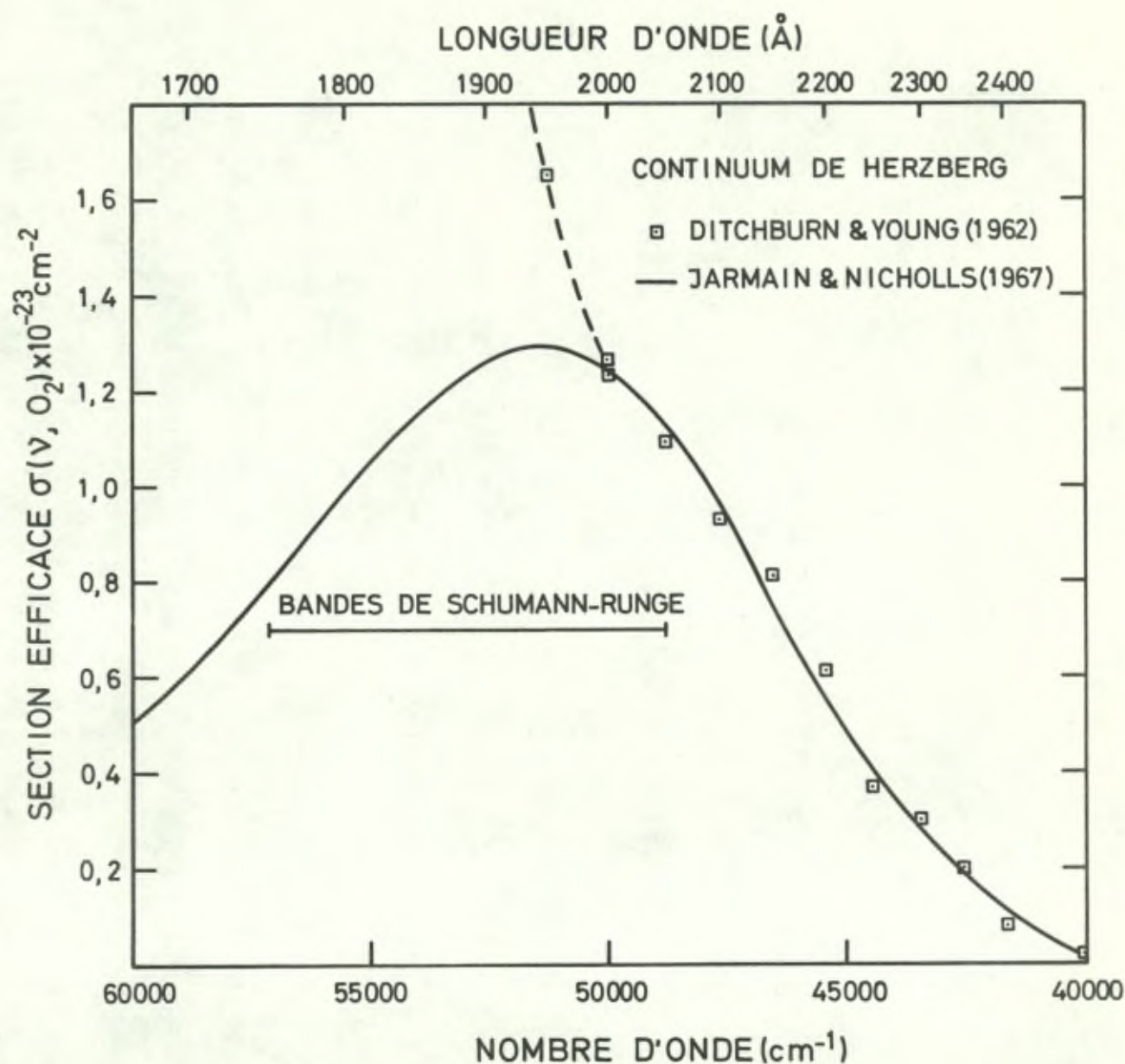


Fig. 5.7.- Section efficace d'absorption de O_2 dans le continuum de Herzberg (Jarman et Nicholls 1967). La bonne concordance entre ces valeurs calculées et les valeurs expérimentales de Ditchburn et Young (1962) apparaît clairement au-dessus de 2000 Å. Au-dessous de cette valeur, la courbe en pointillé montre l'influence des bandes de Schumann-Runge.

5.6. Résultats et discussion

Les spectres de section efficace d'absorption calculés par l'ordinateur ont été tracés directement au moyen d'un "data plotter". Ils sont représentés aux figures 5.8a, 5.9a et 5.10a pour la température de 300°K et aux figures 5.8b, 5.9b et 5.10b pour la température de 200°K. Il a été nécessaire de scinder les spectres en trois parties successives pour chaque température afin de fournir une vue complète de tous les éléments.

Les croix et les cercles qui apparaissent sur les spectres à 300°K représentent respectivement les valeurs expérimentales fournies au Tableau 3.1 et les résultats obtenus à haute résolution par Ogawa (1971). Il est intéressant de constater que ces dernières mesures qui ont été effectuées dans les "fenêtres" situées en queue de bande en vue de détecter la présence de continua sous-jacents au système de Schumann-Runge peuvent être représentées aussi valablement que les nôtres par le spectre calculé théoriquement en tenant compte du recouvrement des ailes des raies dans un intervalle de 150 cm^{-1} .

L'accord entre les valeurs calculées et mesurées des sections efficaces d'absorption est particulièrement satisfaisant. Il indique que le modèle choisi pour représenter le spectre d'absorption de O_2 dans les bandes de Schumann-Runge est consistant avec les résultats expérimentaux et que des mesures correctes de la section efficace d'absorption, effectuées à des nombres d'onde spécifiques à l'aide de sources de raies d'émission, fournissent des informations valables à propos de tels spectres.

Comme la largeur des raies de rotation varie d'une bande à l'autre entre des valeurs de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ à $3,7 \text{ cm}^{-1}$, une section efficace d'absorption expérimentale peut en fait se rapporter à l'aile d'une raie de rotation dont l'absorption varie de plus d'un ordre de grandeur en quelques cm^{-1} . Pour cette raison, les sections efficaces d'absorption ont dû être calculées tous les $0,5 \text{ cm}^{-1}$ en tenant compte du recouvrement de toutes les raies ayant leur inten-

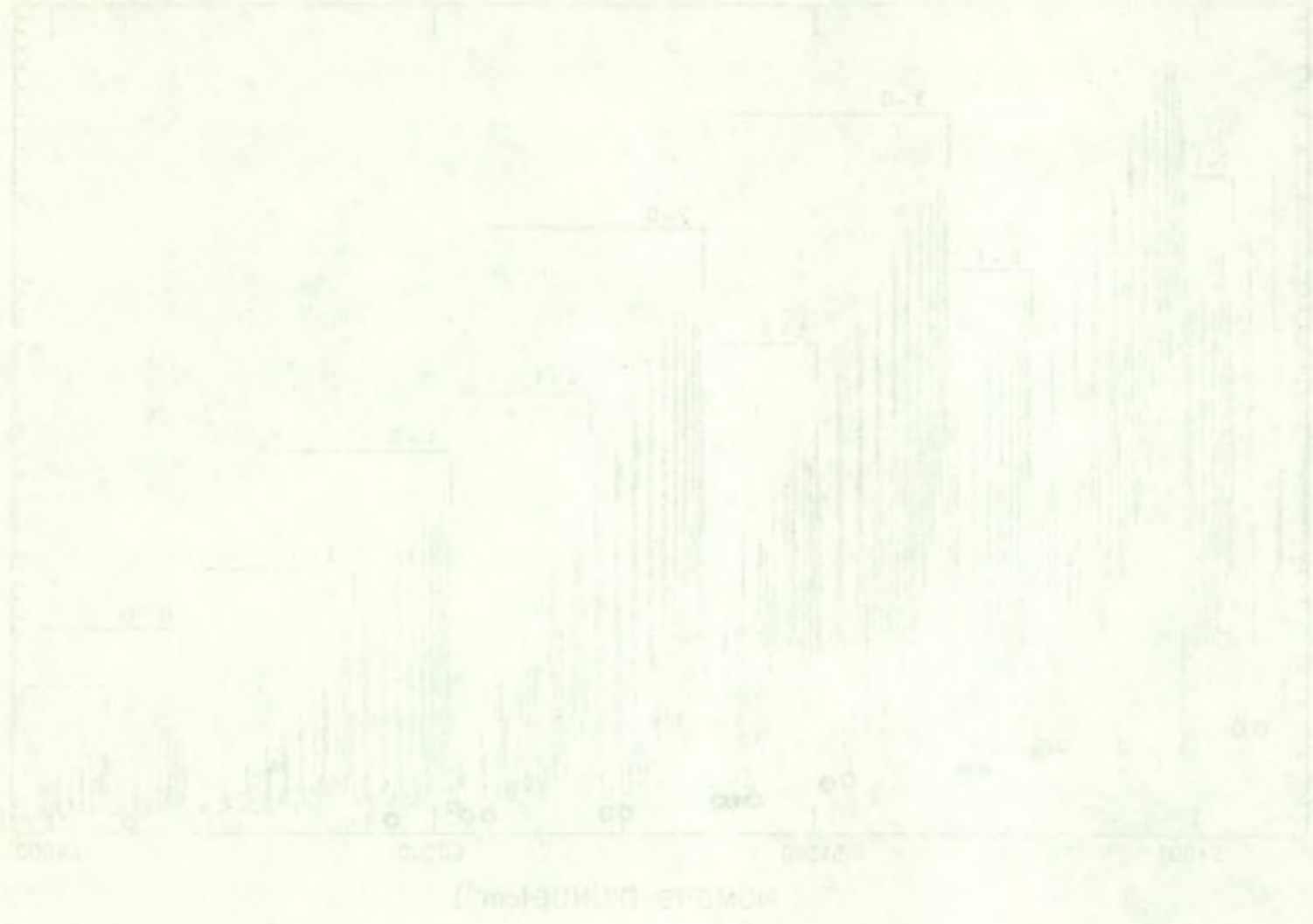


Рис. 1. Амплитудно-временная диаграмма импульсов.

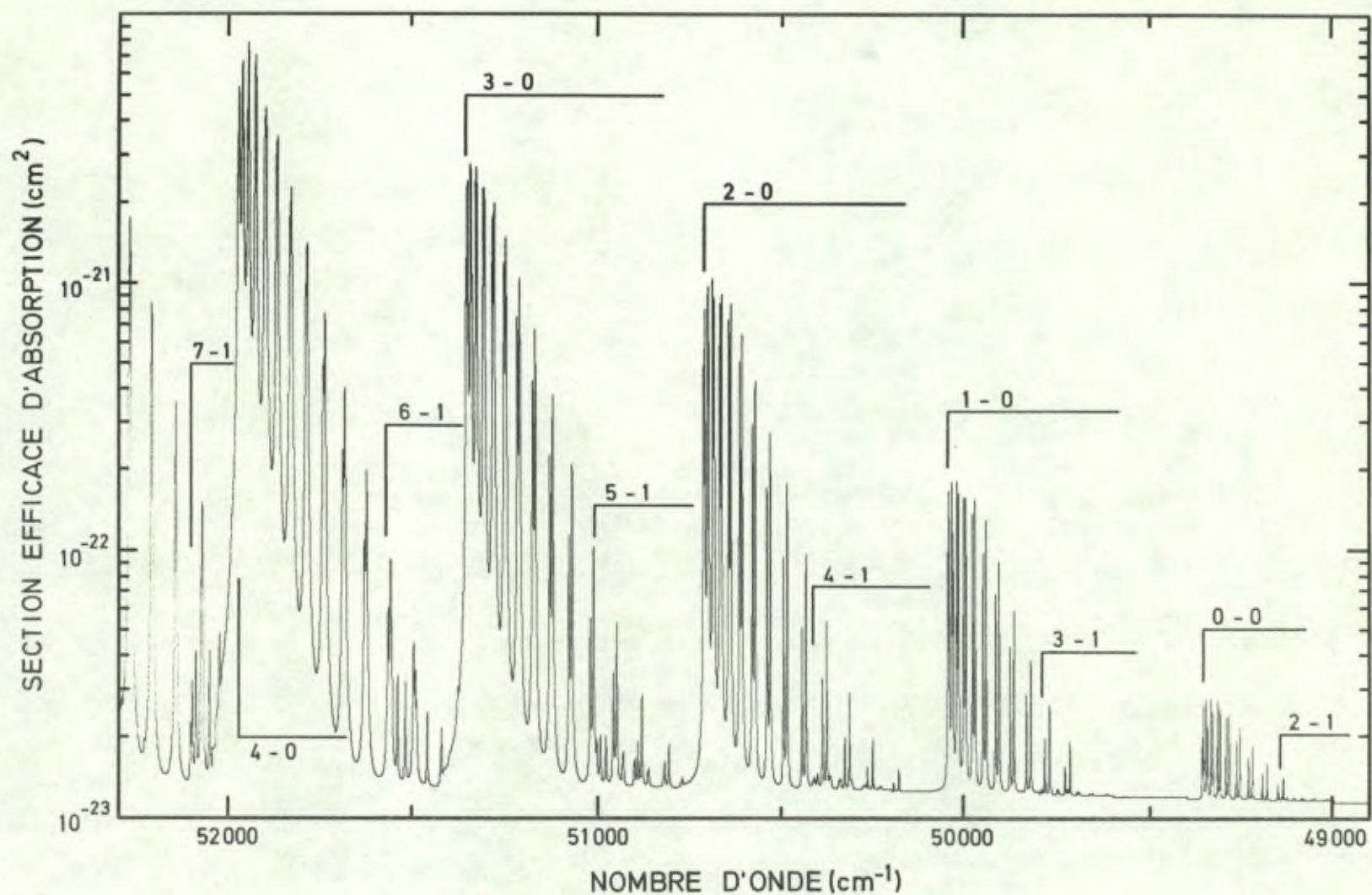


Fig. 5.8b.- Section efficace d'absorption calculée dans la région spectrale des bandes 2-1 à 7-1 pour une température de 200°K. A cette température, l'effet des bandes de la séquence $v'' = 1$ devient très faible tandis que le continuum de Herzberg joue un rôle jusque 52000 cm^{-1} .

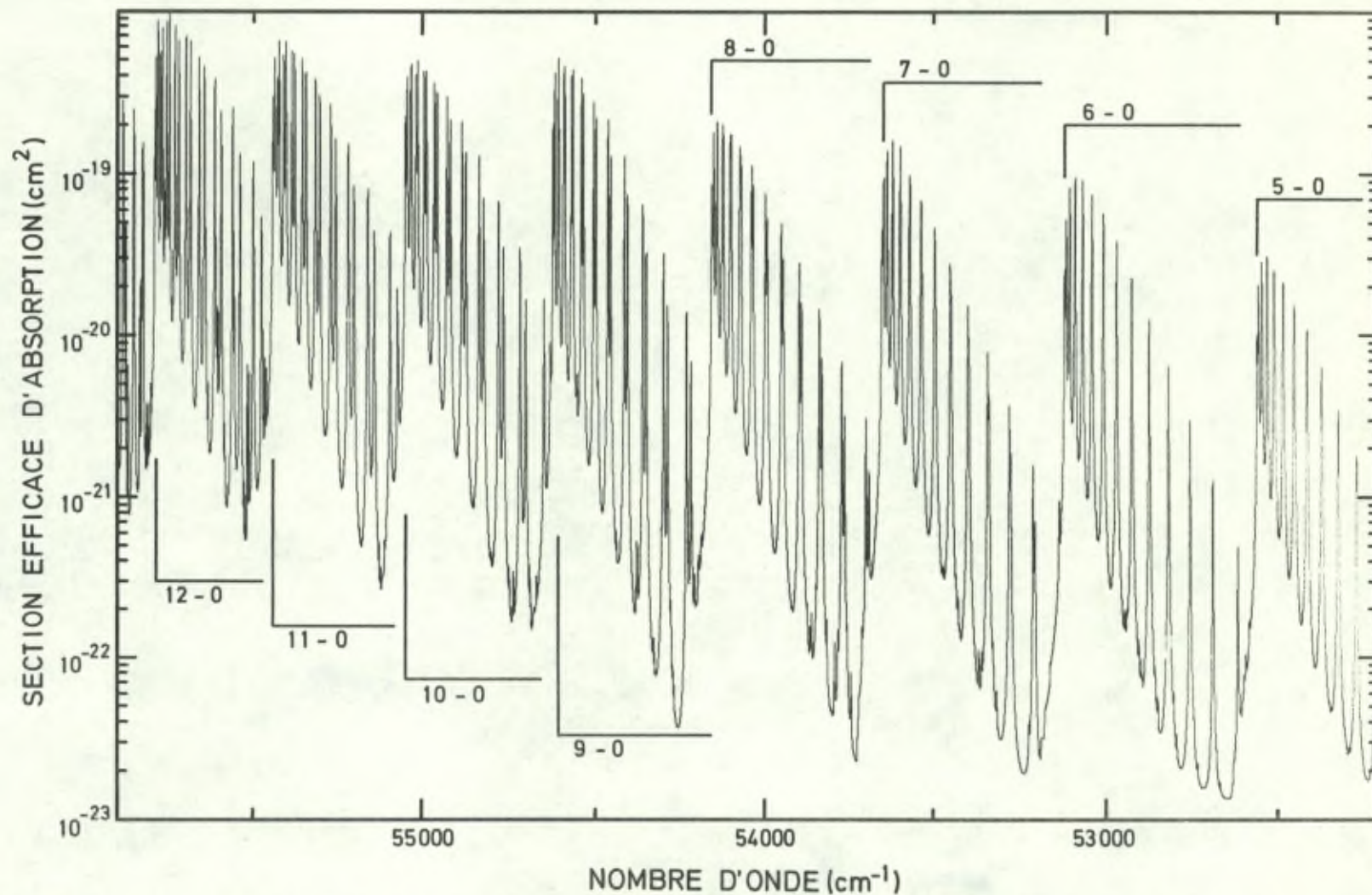


Fig. 5.9b.-Section efficace d'absorption calculée dans la région spectrale des bandes 5-0 à 12-0 pour une température de 200°K. L'importance croissante des "fenêtres" atmosphériques se manifeste lorsque la température décroît.



HEIGHT IN CM (Y) vs. TIME (X)

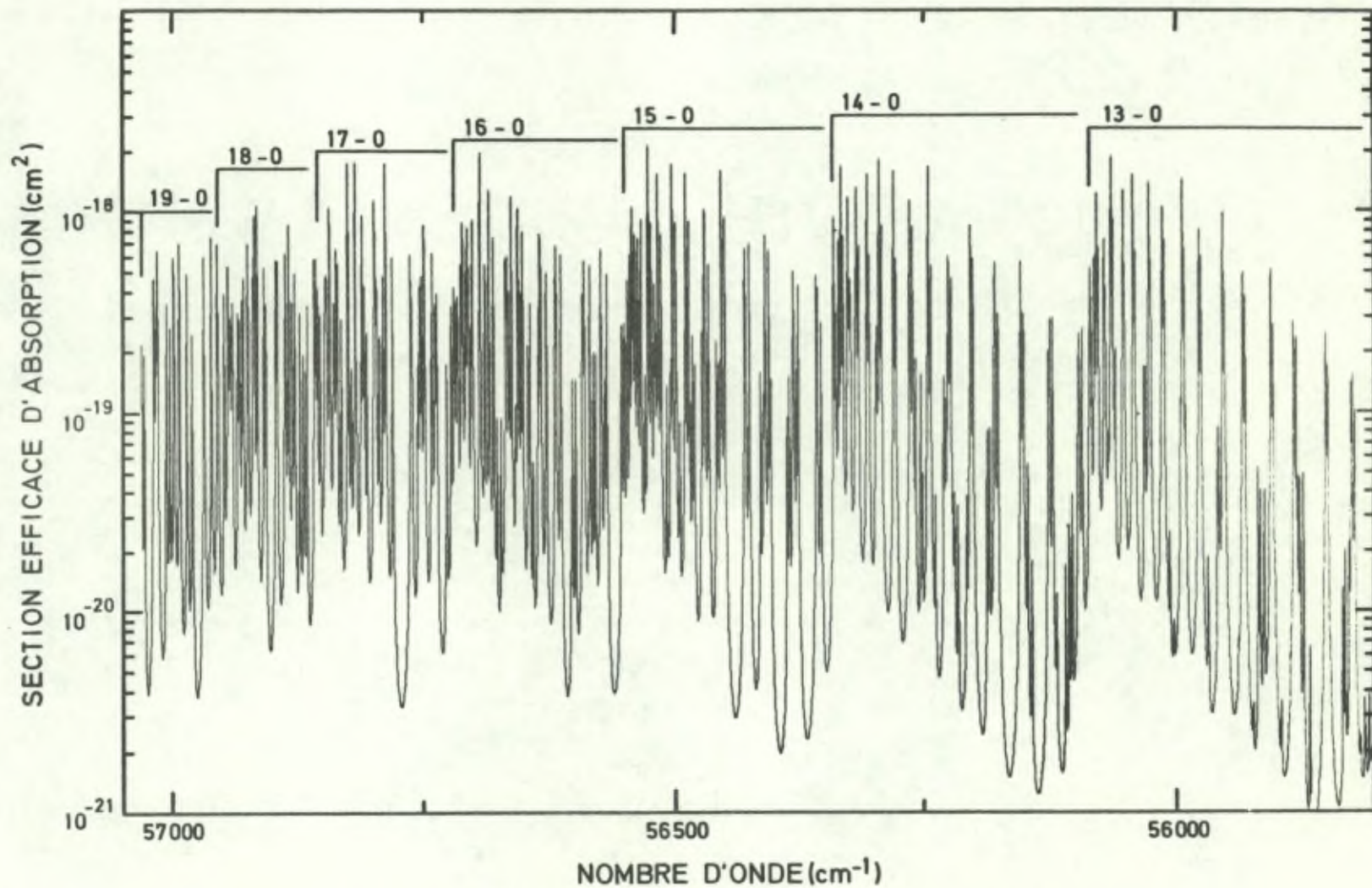


Fig. 5.10b.- Section efficace d'absorption calculée dans la région spectrale des bandes 13-0 à 19-0 pour une température de 200°K.

sité maximum dans un intervalle de 150 cm^{-1} centré sur chaque nombre d'onde.

La combinaison des valeurs adoptées pour les sections efficaces d'absorption intégrées par bande $k(v',v'')$ et pour les largeurs de raie $\Delta\nu$ conduit à un accord parfait avec les mesures. Par exemple, à la figure 5.11 où la structure détaillée des bandes 8-0 et 9-0 apparaît, 11 valeurs de la section efficace d'absorption, mesurées dans un intervalle de 470 cm^{-1} , sont représentées et il n'apparaît pratiquement aucune différence entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées. Néanmoins, il est essentiel de remarquer que les mesures effectuées à 300°K ne pourraient être interprétées correctement sans l'introduction dans le spectre des raies de rotation appartenant à la séquence $v'' = 1$ ainsi que du continuum de Herzberg dont le rôle est particulièrement important du côté des grandes longueurs d'onde. Par exemple, à la figure 5.8a, les points expérimentaux dans les bandes 3-1 et 4-1 sont en bon accord avec le spectre théorique à 300°K . Par contre, si ces valeurs avaient été représentées à la figure 5.8b, correspondant au même domaine spectral à 200°K , elles n'auraient pas été en accord avec le spectre théorique. Ceci montre clairement l'effet de la température sur la section efficace d'absorption des raies dépendant essentiellement de la population sur les niveaux de vibration et de rotation de l'état électronique inférieur. Cependant, comme le montrent les figures, un spectre de raies conduit, en quelque sorte, à une absorption de nature continue, même si la section efficace varie de plusieurs ordres de grandeur dans des intervalles spectraux très restreints.

Les spectres des figures 5.8b, 5.9b et 5.10b montrent l'influence de la température sur les sections efficaces d'absorption due aux changements de la population sur les niveaux de rotation et de vibration de l'état électronique fondamental. En particulier, à 200°K , l'effet dû aux bandes de la séquence $v'' = 1$ n'est pas important.

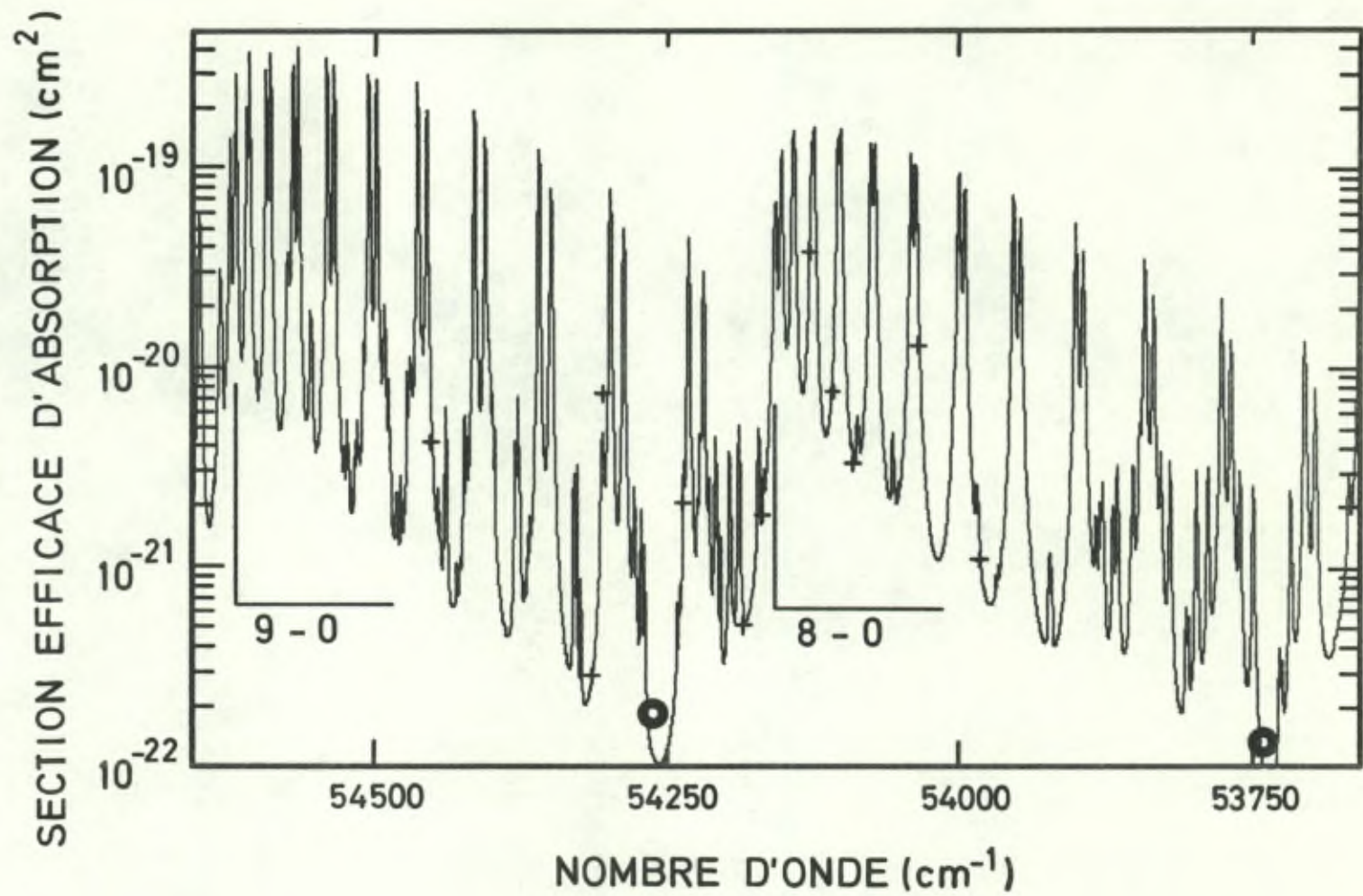


Fig. 5.11.- Comparaison détaillée dans la région spectrale des bandes 8-0 et 9-0 entre les valeurs calculées de la section efficace d'absorption et les valeurs mesurées aux longueurs d'onde des raies du silicium.

5.7. Conclusion

La structure complète des valeurs absolues de la section efficace d'absorption de O_2 dans le système des bandes de Schumann-Runge a été obtenue à l'aide d'un modèle théorique reproduisant parfaitement les données expérimentales. Ce modèle tient compte de l'élargissement des raies par prédissociation et peut prendre en considération les effets de température qui influencent la population sur les niveaux de rotation et de vibration. Ces effets qui apportent une modification importante dans la structure du spectre atmosphérique en fonction de l'altitude, indiquent qu'une valeur moyenne de la section efficace d'absorption ne peut être adoptée pour l'étude de la pénétration du rayonnement solaire dans ce domaine spectral. En fait, les valeurs des sections efficaces d'absorption intégrées par bande et les largeurs de raie qui ont été adoptées déterminent les valeurs des sections efficaces du modèle.

Grâce à ce modèle, un nombre suffisant de données est maintenant disponible pour permettre d'évaluer correctement, dans le domaine des bandes de Schumann-Runge, la pénétration de la radiation solaire ultraviolette dans une atmosphère planétaire. Cette pénétration est complexe puisqu'elle est sujette à des effets de température et nécessite une haute résolution spectrale. Dans l'atmosphère terrestre, l'absorption a lieu principalement au-dessous de 120 km où la température varie de 160°K à 300°K.

Une analyse complète de l'absorption de la radiation solaire ultraviolette a été effectuée à partir de ce modèle (Kockarts, 1970). Elle est présentée au chapitre 6 où on constatera qu'elle requiert la connaissance précise de la structure fine de la section efficace d'absorption de O_2 dans le système des bandes de Schumann-Runge.

CHAPITRE 6.

ABSORPTION DANS L'ATMOSPHERE TERRESTRE

6.1. Introduction

Ainsi que nous l'avons déjà mentionné, l'oxygène moléculaire atmosphérique est photodissocié par le rayonnement ultraviolet solaire et donne naissance aux atomes d'oxygène qui interviennent dans de nombreuses réactions aéronomiques au-dessous de 100 km d'altitude.

Dans la thermosphère inférieure, au-dessus de 85 km, l'oxygène atomique provient principalement de la photodissociation de O_2 dans le continuum de Schumann-Runge ($\lambda < 1750 \text{ \AA}$). Dans la stratosphère et la mésosphère, entre 15 km et 85 km, l'oxygène atomique est produit par le processus normal de photodissociation dans le continuum de Herzberg ($2050 \text{ \AA} < \lambda < 2424 \text{ \AA}$) et par la prédissociation dans les bandes de Schumann-Runge ($1750 \text{ \AA} < \lambda < 2050 \text{ \AA}$). Les effets de la prédissociation ont été récemment étudiés par Hudson et Carter (1969), Hudson, Carter et Breig (1969) et par Brinkmann (1969).

La détermination des sections efficaces d'absorption de O_2 à des longueurs d'onde bien déterminées et l'analyse détaillée de la structure des bandes 0-0 à 13-0 ont permis de calculer la répartition spectrale de l'absorption de O_2 avec une très haute résolution ($0,5 \text{ cm}^{-1}$) dans tout le système des bandes de Schumann-Runge. A leur tour, la détermination de la pénétration du rayonnement ultraviolet solaire et l'évaluation de ses premières conséquences aéronomiques ont été effectuées à l'aide de ces nouvelles données (Kockarts, 1970). Divers aspects de cette analyse sont présentés dans ce chapitre où l'on montre notamment qu'il est très important de connaître la structure fine de l'absorption de O_2 dans les bandes de Schumann-Runge, pour l'étude de la chemosphère et en particulier lorsque des constituants mineurs sont étudiés

par des techniques d'absorption. Jursa, Tanaka et Leblanc (1959) ont tenté de détecter l'oxyde nitrique dans l'atmosphère entre 60 et 90 km et ont obtenu le spectre d'absorption des bandes de Schumann-Runge qui montre clairement l'importance de la structure rotationnelle.

6.2. Influence de la température sur les sections efficaces d'absorption

Les spectres d'absorption théoriques présentés au chapitre 5 font apparaître le rôle important des bandes de la séquence $v'' = 1$ lorsque la température varie entre 300°K et 200°K. Ces bandes, dont l'amplitude dépend de la distribution thermique des niveaux de vibration de l'état électronique inférieur, apportent une contribution dans l'absorption globale à 300°K. Par contre, lorsque la température décroît, cette contribution devient de plus en plus faible jusqu'à pouvoir être négligée en-dessous de 200°K. Cet effet s'observe particulièrement bien lorsque les valeurs de la section efficace d'absorption, calculées à haute résolution pour différentes températures, sont moyennées dans des intervalles spectraux suffisamment larges que pour englober une ou même plusieurs bandes d'absorption.

Ainsi, pour les températures de 300°K, 200°K et 160°K, le Tableau 6.1 donne les valeurs moyennes de la section efficace d'absorption calculées par intervalle de 500 cm^{-1} ($\approx 20 \text{ \AA}$) entre 57000 cm^{-1} et 49500 cm^{-1} . Les valeurs adoptées au chapitre 5 pour le continuum de Herzberg sont également incluses dans le calcul de ces valeurs moyennes et il ressort du Tableau 6.1 que leur contribution devient de plus en plus importante en deçà de 51500 cm^{-1} puisque la section efficace d'absorption du continuum de Herzberg dans ce domaine spectral est de l'ordre de 10^{-23} cm^2 .

Dans les limites de leurs erreurs expérimentales, Hudson et Carter (1969) n'ont pu détecter un changement significatif dans les sections efficaces d'absorption lorsque la température varie entre 300°K et 200°K.

TABLEAU 6.I. : Sections efficaces d'absorption moyennes σ pour différentes températures.

$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\lambda(\text{\AA})$	$\sigma(\text{cm}^2)$ $T = 300^{\circ}\text{K}$	$\sigma(\text{cm}^2)$ $T = 200^{\circ}\text{K}$	$\sigma(\text{cm}^2)$ $T = 160^{\circ}\text{K}$
57000-56500	1754,4-1769,9	$1,28 \times 10^{-19}$	$1,50 \times 10^{-19}$	$1,57 \times 10^{-19}$
56500-56000	1769,9-1785,7	1,18	1,19	1,18
56000-55500	1785,7-1801,8	$7,37 \times 10^{-20}$	$6,47 \times 10^{-20}$	$6,06 \times 10^{-20}$
55500-55000	1801,8-1818,2	4,77	5,05	5,21
55000-54500	1818,2-1834,9	3,16	3,02	2,94
54500-54000	1834,9-1851,8	1,61	1,40	1,33
54000-53500	1851,8-1869,2	$8,74 \times 10^{-21}$	$7,57 \times 10^{-21}$	$7,25 \times 10^{-21}$
53500-53000	1869,2-1886,8	4,19	3,48	3,40
53000-52500	1886,8-1904,8	1,90	1,44	1,37
52500-52000	1904,8-1923,1	$9,48 \times 10^{-22}$	$6,04 \times 10^{-22}$	$4,84 \times 10^{-22}$
52000-51500	1923,1-1941,8	6,24	5,72	5,72
51500-51000	1941,8-1960,8	2,15	1,87	1,87
51000-50500	1960,8-1980,2	$7,56 \times 10^{-23}$	$5,40 \times 10^{-23}$	$5,42 \times 10^{-23}$
50500-50000	1980,2-2000,0	3,06	1,83	1,77
50000-49500	2000,0-2020,2	1,94	1,54	1,49

Le Tableau 6.1 fait apparaître un rapport de l'ordre de 2 dans les sections efficaces d'absorption moyennes entre 52500 cm^{-1} et 52000 cm^{-1} , lorsque la température décroît de 300°K à 160°K et, du côté des plus courtes longueurs d'onde, une faible augmentation peut même être observée. Ce comportement s'explique lorsque l'on considère les différents facteurs responsables de l'effet de température. En premier lieu, la section efficace d'absorption dépend de la population relative du premier niveau $v'' = 1$ vibrationnellement excité de l'état électronique fondamental. Lorsque la température décroît, ce niveau est de moins en moins peuplé et les bandes d'absorption appartenant à la séquence correspondante tendent à disparaître du spectre. Ceci explique l'importante diminution de la section efficace d'absorption moyenne dans l'intervalle de 52500 cm^{-1} à 52000 cm^{-1} qui couvre toute la bande 7-1 dont la contribution, effective à 300°K , devient pratiquement négligeable à 160°K . En second lieu, au sein d'une bande d'absorption, la section efficace d'absorption est régie par la distribution des intensités relatives des raies de rotation appartenant aux branches P et R de cette bande. Lorsqu'une section efficace d'absorption moyenne est calculée dans un certain intervalle spectral, cet effet est pratiquement tronqué et une augmentation de la section efficace d'absorption moyenne peut même être observée à cause d'une distribution rotationnelle différente à basse température.

Par contre, lorsque les sections efficaces d'absorption sont considérées avec une résolution de $0,5 \text{ cm}^{-1}$, les effets de température sont particulièrement importants et, de 300°K à 200°K , des variations de plus d'un facteur 2 peuvent être observées. C'est ainsi que seuls les spectres calculés à 300°K permettent de reproduire à la fois nos valeurs expérimentales et celles d'Ogawa (1970) qui ont été obtenues à la même température. Des sections efficaces d'absorption dépendant de la température et calculées à haute résolution seront d'ailleurs utilisées dans les parties ultérieures de ce chapitre.

6.3 Épaisseur optique

La pénétration du rayonnement ultraviolet solaire est limitée par l'épaisseur optique de l'atmosphère qui dépend à son tour de la nature et du contenu total des espèces absorbantes. Dans la thermosphère inférieure et dans la mésosphère, l'oxygène moléculaire est le constituant principal responsable de l'atténuation du rayonnement solaire dans le domaine spectral de Schumann-Runge. Par contre, dans la stratosphère, l'absorption du rayonnement par l'ozone ne peut être négligée à côté de l'absorption par l'oxygène moléculaire. La courbe de section efficace de l'ozone (Ackerman, 1970) représentée à la figure 6.1 conduit en effet, à l'altitude de la stratopause (50 km), à une épaisseur optique qui, de l'ordre de 10^{-2} dans la région des bandes de Schumann-Runge, augmente rapidement dans le domaine du continuum de Herzberg. La présence de l'ozone affecte fortement la vitesse de dissociation de l'oxygène moléculaire au-dessous de la stratopause (Nicolet, 1964) et l'absorption due à O_3 doit être prise en considération pour le calcul de l'épaisseur optique totale dans la région des bandes de Schumann-Runge. Le Tableau 6.2 donne, en fonction de l'altitude, la concentration et le contenu total de l'oxygène moléculaire et de l'ozone qui seront utilisés dans les calculs ultérieurs. Ces valeurs sont reprises d'un modèle déduit par Nicolet (1970) pour l'analyse des réactions de l'ozone et de l'hydrogène et elles correspondent à des conditions de jour.

Comme les sections efficaces d'absorption de l'oxygène moléculaire sont à présent disponibles tous les $0,5 \text{ cm}^{-1}$, il est possible de définir, pour le même intervalle de nombres d'onde, une épaisseur optique $\tau_z(\nu)$ à l'altitude z par la relation :

$$\tau_z(\nu) = \int_z^{\infty} \sigma(\nu, O_2) n(O_2) dz + \sigma(O_3) \int_z^{\infty} n(O_3) dz \quad (6.1)$$

où $n(O_2)$ et $n(O_3)$ sont respectivement les concentrations de l'oxygène molé-

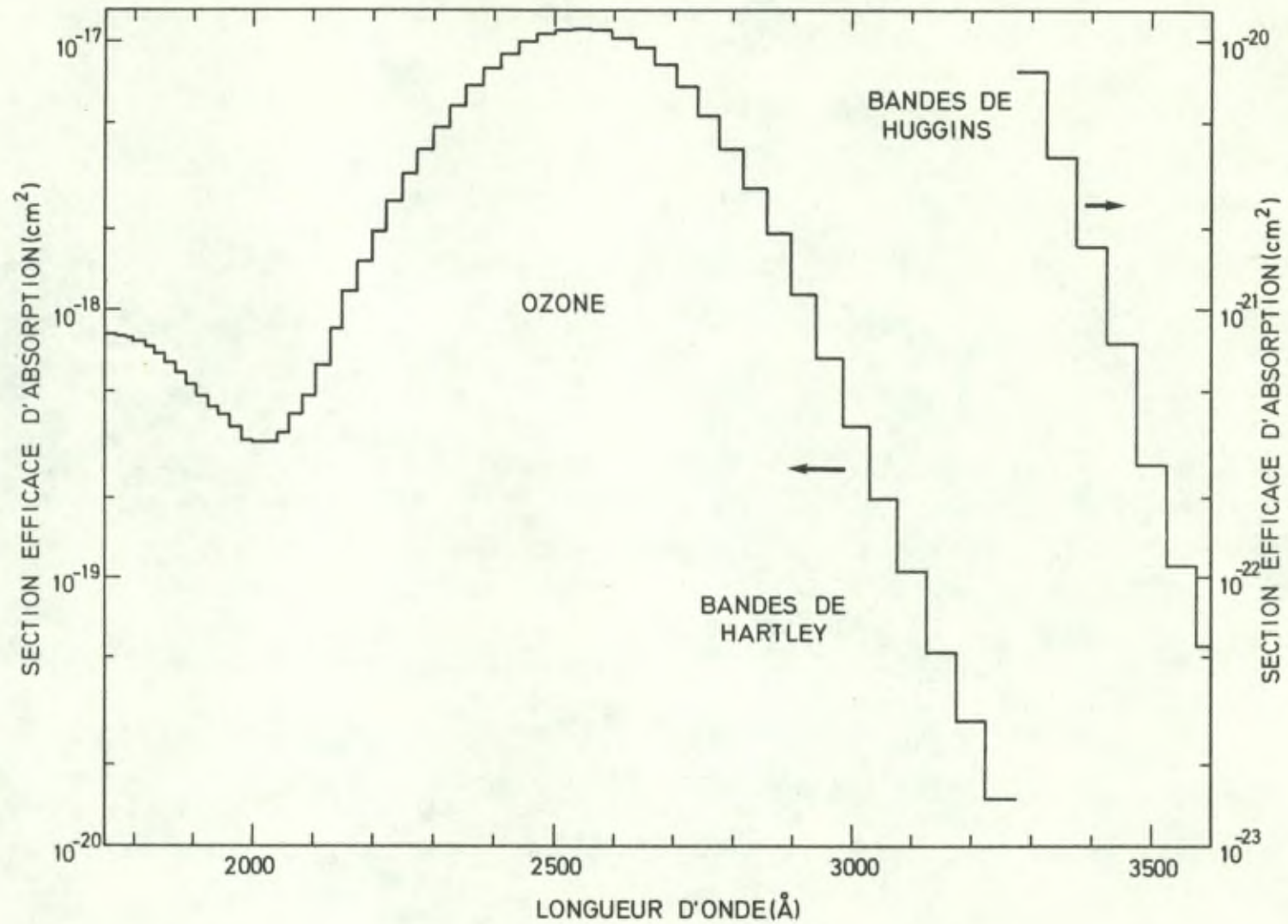


Fig. 6.1.- Section efficace d'absorption de l'ozone dans les bandes de Hartley et de Huggins en fonction de la longueur d'onde (Ackerman, 1970).

TABLEAU 6.2 : Température, concentrations d'oxygène moléculaire et d'ozone et leur contenu total en fonction de l'altitude.

z (km)	T (°K)	$n(O_2)$ (cm^{-3})	$n(O_3)$ (cm^{-3})	$\int_z^{\infty} n(O_2) dz$ (cm^{-2})	$\int_z^{\infty} n(O_3) dz$ (cm^{-2})
15	210,8	$8,14 \times 10^{17}$	$1,10 \times 10^{12}$	$5,07 \times 10^{23}$	$6,59 \times 10^{18}$
20	218,9	3,55	2,90	2,30	5,54
25	227,1	1,60	3,25	1,08	3,96
30	235,2	$7,43 \times 10^{16}$	2,90	$5,19 \times 10^{22}$	2,40
35	251,7	3,47	2,00	2,59	1,19
40	268,2	1,70	1,00	1,36	$4,37 \times 10^{17}$
45	274,5	$8,92 \times 10^{15}$	$3,17 \times 10^{11}$	$7,30 \times 10^{21}$	1,38
50	274,0	4,84	1,00	3,96	$4,39 \times 10^{16}$
55	273,6	2,62	$3,17 \times 10^{10}$	2,14	1,40
60	252,8	1,50	1,01	1,14	$4,50 \times 10^{15}$
65	231,9	$8,19 \times 10^{14}$	$3,18 \times 10^9$	$5,70 \times 10^{20}$	1,49
70	211,2	4,23	1,01	2,68	$5,42 \times 10^{14}$
75	194,2	2,02	$3,20 \times 10^8$	1,18	2,41
80	177,2	$9,00 \times 10^{13}$	1,40	$4,79 \times 10^{19}$	1,35
85	160,3	3,71	1,00	1,77	$7,89 \times 10^{13}$
90	176,7	1,25	1,10	$6,48 \times 10^{18}$	2,64
95	193,0	$4,67 \times 10^{12}$	$1,33 \times 10^7$	2,51	$3,16 \times 10^{12}$
100	209,2	1,89	$1,58 \times 10^6$	$9,80 \times 10^{17}$	$3,93 \times 10^{11}$
105	230,9	$6,50 \times 10^{11}$	$2,00 \times 10^5$	4,03	$5,36 \times 10^{10}$
110	261,9	2,85	$2,70 \times 10^4$	1,80	$8,10 \times 10^9$
115	293,0	1,10	$4,00 \times 10^3$	$8,85 \times 10^{16}$	2,14

culaire et de l'ozone. Les sections efficaces d'absorption de l'ozone $\sigma(O_3)$, reprises de la figure 6.1 sont considérées comme constantes dans chaque intervalle de 500 cm^{-1} du Tableau 6.1. Puisque les sections efficaces d'absorption de l'oxygène moléculaire dépendent de la température, donc de l'altitude, il est nécessaire d'introduire $\sigma(\nu, O_2)$ sous le signe intégrale dans la relation (6.1). Les épaisseurs optiques définies par cette relation correspondent à un soleil au zénith et ont été calculées dans tout le système des bandes de Schumann-Runge avec une résolution spectrale de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ et une résolution en altitude de 1 km. (Kockarts, 1970).

A titre d'exemple, la figure 6.2 montre l'épaisseur optique obtenue à 60 km entre 1818 \AA et 1835 \AA . Les bandes 10-0 et 9-0 dont les origines sont respectivement situées à $50050,90 \text{ cm}^{-1}$ et $54622,17 \text{ cm}^{-1}$ apparaissent clairement et la structure de l'absorption due aux branches P et R de ces bandes peut être aisément repérée. En particulier, au-dessus de 54600 cm^{-1} , la structure doublet résulte des triplets alternés P et R de la bande 10-0 : 21 P à $54649,7 \text{ cm}^{-1}$ et 23 R à $54631,9 \text{ cm}^{-1}$; 19 P à $54718,9 \text{ cm}^{-1}$ et 21 R à $54702,7 \text{ cm}^{-1}$; 17 P à $54781,5 \text{ cm}^{-1}$ et 19 R à $54767,4 \text{ cm}^{-1}$... Les bandes 14-1 et 15-1 se situent également dans le domaine spectral de la figure 6.2 et leur effet apparaît surtout entre 54650 cm^{-1} et 54800 cm^{-1} où l'épaisseur optique est inférieure à l'unité.

Quoique les bandes de la séquence $v'' = 1$ disparaissent pratiquement du spectre lorsque la température devient inférieure à 200°K , elles ne sont nullement négligeables à 60 km étant donné que la contribution à l'épaisseur optique à cette altitude provient d'une région supérieure de l'atmosphère où la température est suffisamment élevée. C'est seulement au niveau de la mésopause (85 km, 160°K) que les bandes de la séquence $v'' = 1$ sont moins efficaces pour l'absorption, mais il faut bien se rendre compte que l'épaisseur optique, à une altitude donnée, résulte de l'intégration de la variation combinée de $n(O_2)$ et $\sigma(\nu, O_2)$ dans un domaine d'altitudes. A ce sujet, pour

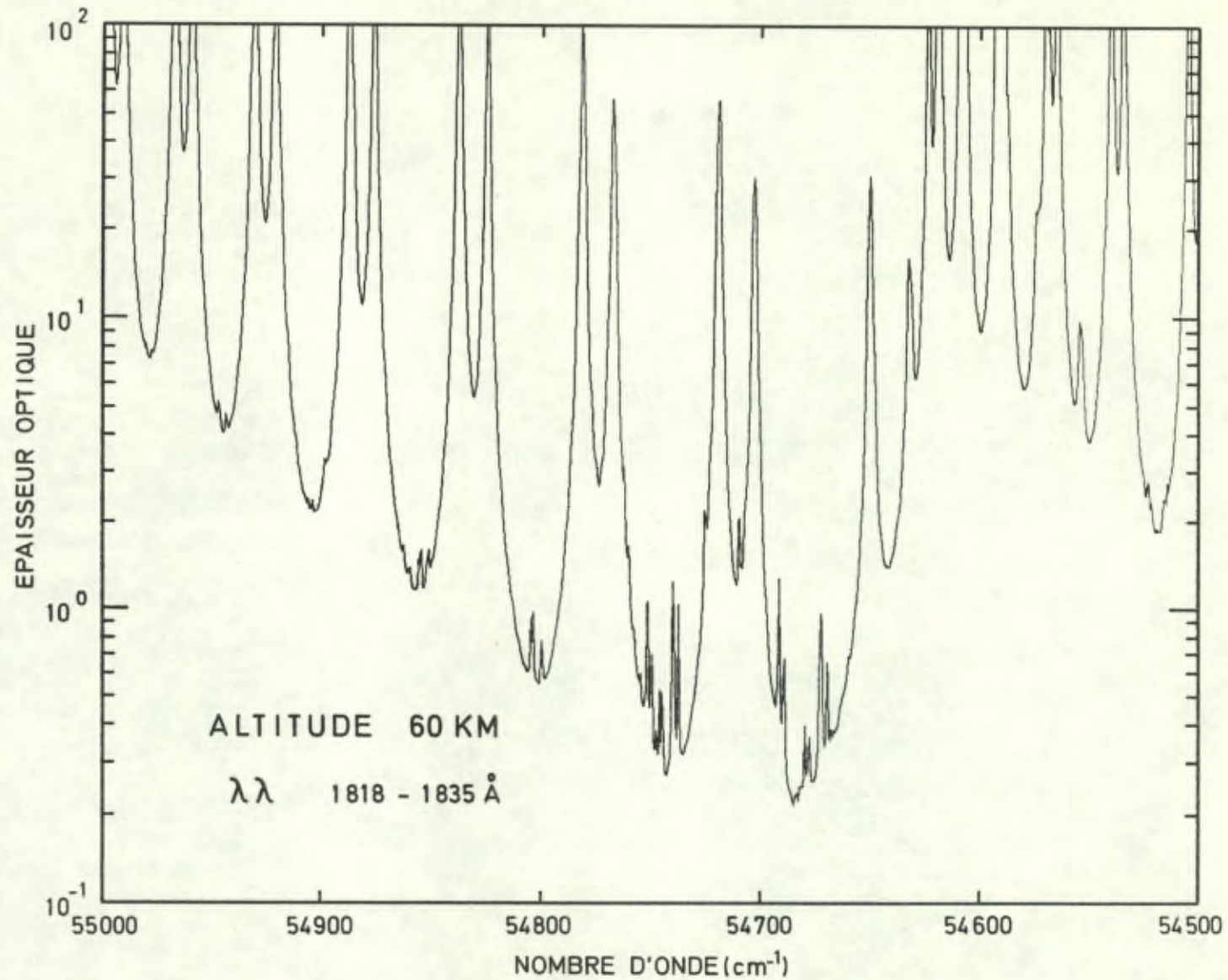


Fig. 6.2.- Epaisseur optique de l'atmosphère à 60 km entre 1818 Å et 1835 Å. Résolution : 0,5 cm⁻¹.

les altitudes de 55 km et de 40 km, les figures 6.3a et 6.3b font apparaître un comportement semblable entre 1887 Å et 1905 Å et la comparaison des deux figures permet de mettre en évidence la variation de l'épaisseur optique en fonction de l'altitude pour un domaine spectral considéré. La structure résulte des bandes 6-0 et 5-0 dont les origines sont respectivement situées à $53122,79 \text{ cm}^{-1}$ et $52561,39 \text{ cm}^{-1}$ et les plus petits pics proviennent des bandes 9-1 et 8-1. La figure 6.4 donne l'épaisseur optique à 35 km entre 1961 Å et 1980 Å. Dans cette figure, l'effet de l'absorption du continuum de Herzberg et de l'ozone apparaît clairement sous forme d'une épaisseur optique résiduelle de 0,8 résultant de $\tau_z(\text{Herzberg}) = 0,33$ et $\tau_z(\text{O}_3) = 0,44$. La plupart des pics au-delà de 50750 cm^{-1} sont dus à la bande 5-1 et les pics plus importants, en deçà de 50750 cm^{-1} proviennent de la bande 2-0 qui a son origine à $50710,83 \text{ cm}^{-1}$. En quelques cm^{-1} , l'épaisseur optique croît de 1 à 10 et un tel caractère devrait être aisément détectable au moyen d'instruments à haute résolution emportés par ballons stratosphériques.

De l'examen des figures 6.2, 6.3a, 6.3b et 6.4, il apparaît clairement que tout projet d'expérience d'absorption ou de fluorescence à haute résolution dans le domaine spectral de Schumann-Runge doit être envisagé en tenant compte de la structure fine des bandes d'absorption de O_2 . Par exemple, une détermination à haute résolution de l'absorption ou de l'émission d'un constituant mineur ne peut être effectuée qu'à des longueurs d'onde où l'absorption de l'oxygène moléculaire n'est pas trop élevée. Cette situation particulière a été décrite par Jursa, Tanaka et Leblanc (1959) qui ont tenté de déterminer la concentration de l'oxyde nitrique par la mesure de sa bande d'absorption $\delta(0,0)$ et dont les têtes : $P_{2,1}$ à 1909,45 Å ; $P_{1,1}$ à 1910,33 Å ; $P_{2,2}$ à 1913,88 Å et $P_{1,2}$ à 1914,91 Å se situent à proximité des doublets alternés 15P, 17R ; 17P, 19R ; 19P, 21R et 21P, 23R de la bande 5-0 du système de Schumann-Runge de O_2 .

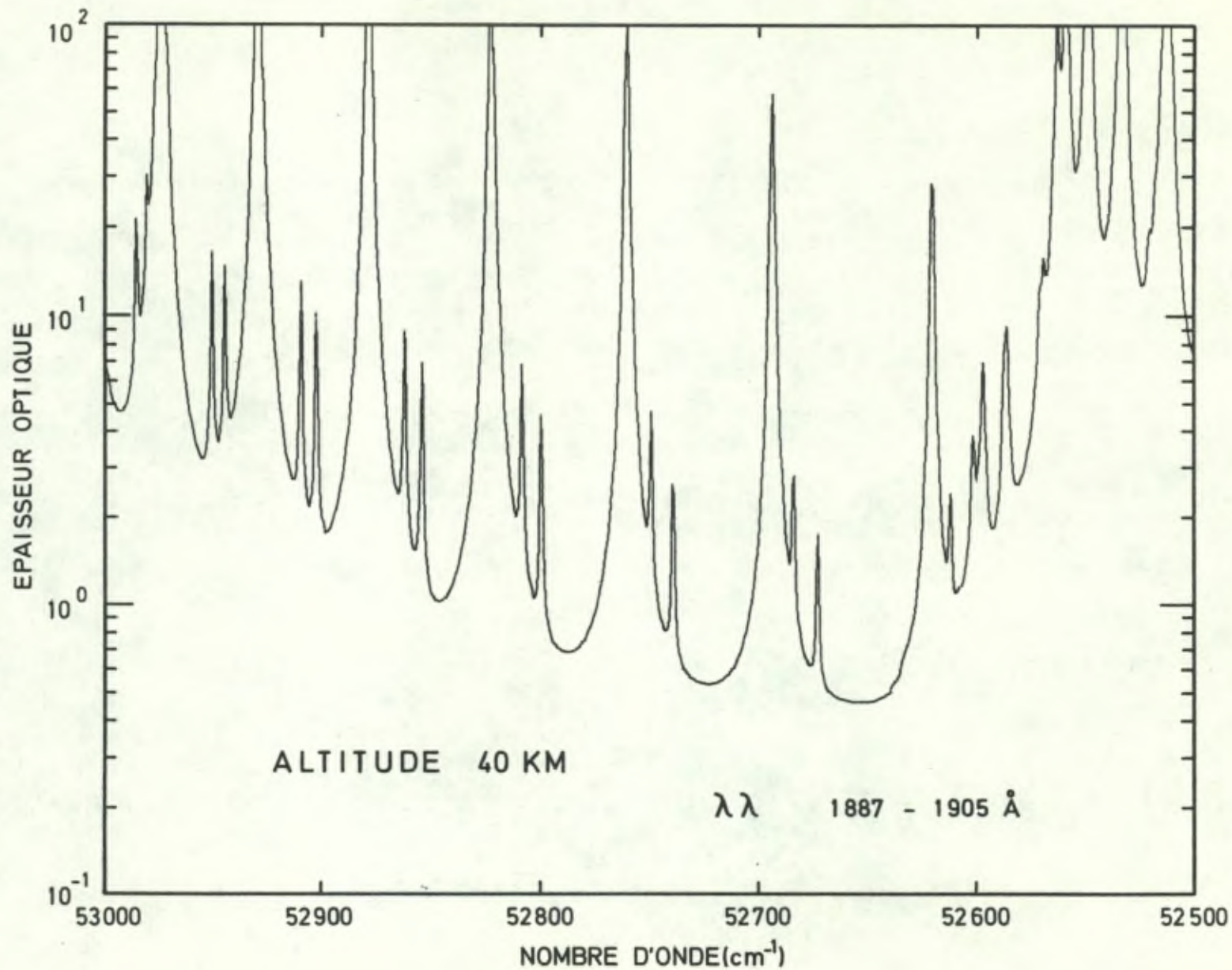


Fig. 6.3b.- Epaisseur optique de l'atmosphère à 40 km entre 1887 Å et 1950 Å. Résolution : 0,5 cm⁻¹.

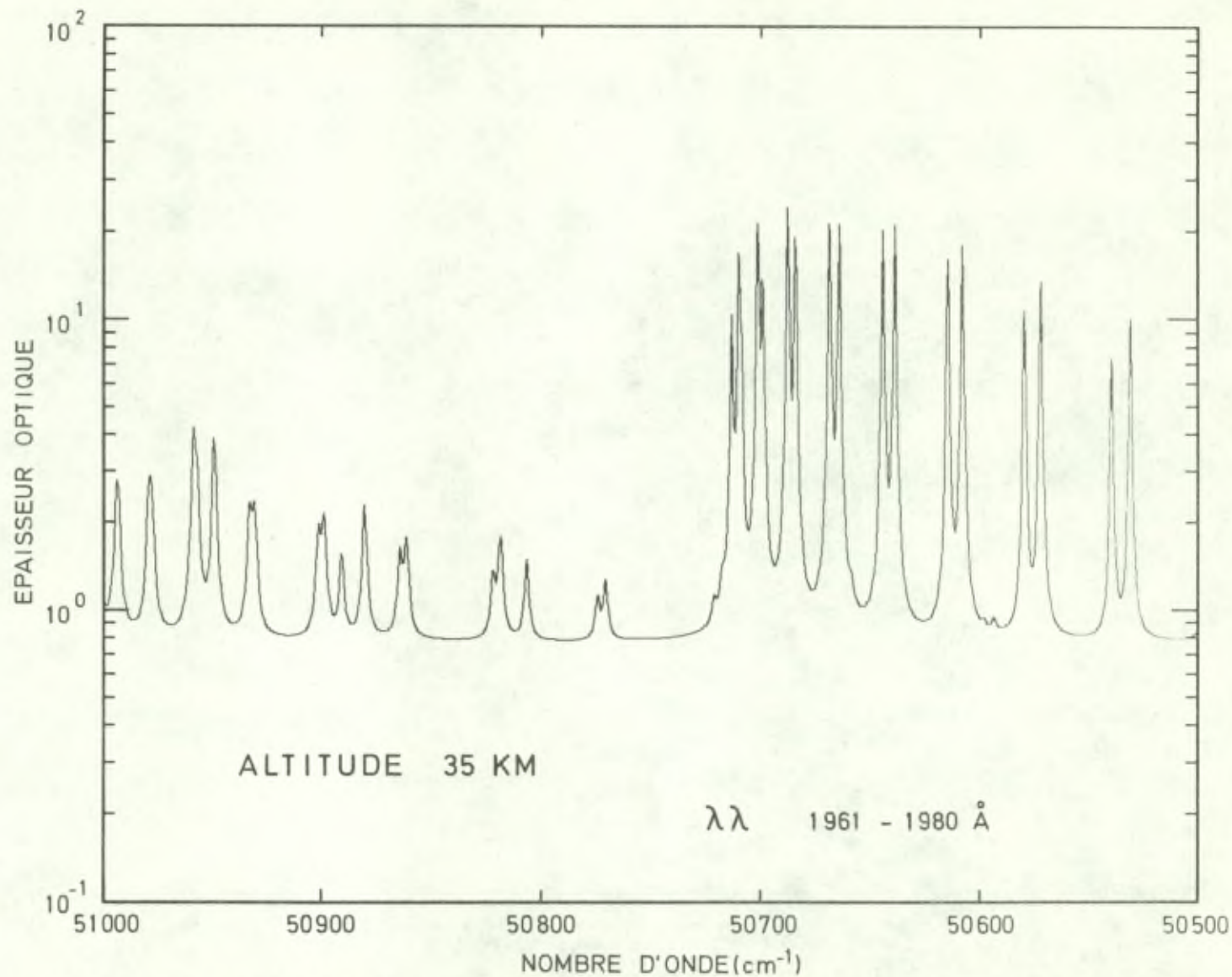


Fig. 6.4.- Epaisseur optique de l'atmosphère à 35 km entre 1961 Å et 1980 Å. Résolution : $0,5 \text{ cm}^{-1}$.

6.4 Facteurs de réduction et pénétration du rayonnement solaire

Si nous désignons par $\Phi_{\infty}(\nu)$, le flux de photons solaires au sommet de l'atmosphère pour un intervalle de nombres d'onde de $0,5 \text{ cm}^{-1}$, le flux $\Phi_z(\nu)$ à l'altitude z est donné par la relation :

$$\Phi_z(\nu) = \Phi_{\infty}(\nu) \exp - [\tau_z(\nu)] \quad (6.2)$$

où $\tau_z(\nu)$ représente l'épaisseur optique obtenue à partir de l'expression (6.1).

Quoique le flux solaire au sommet de l'atmosphère ne soit pas encore connu avec une résolution de $0,5 \text{ cm}^{-1}$, le facteur de réduction $R_z(\nu)$ correspondant à l'exponentielle de (6.2) et défini par (Kockarts, 1970)

$$R_z(\nu) = \frac{\Phi_z(\nu)}{\Phi_{\infty}(\nu)} = \exp - [\tau_z(\nu)] \quad (6.3)$$

peut être calculé tous les $0,5 \text{ cm}^{-1}$ et peut représenter, pour une altitude donnée, l'atténuation du rayonnement solaire en fonction du nombre d'onde.

A titre d'exemple, les figures 6.5 et 6.6 montrent le facteur de réduction à 60 km et 40 km d'altitude dans les intervalles de 55000 cm^{-1} à 54500 cm^{-1} et de 52000 cm^{-1} à 51500 cm^{-1} . Pour une altitude donnée, la distribution du flux solaire dans les bandes de Schumann-Runge est ainsi modulée par une courbe analogue à celles qui sont présentées dans ces deux figures. Comme conséquence de la structure des bandes, le facteur de réduction $R_z(\nu)$ peut changer de plus d'un facteur 1000 dans un intervalle de quelques cm^{-1} .

Pour chaque intervalle spectral figurant au Tableau 6.1 et pour une altitude donnée, un facteur de réduction total R_z peut être défini par la relation

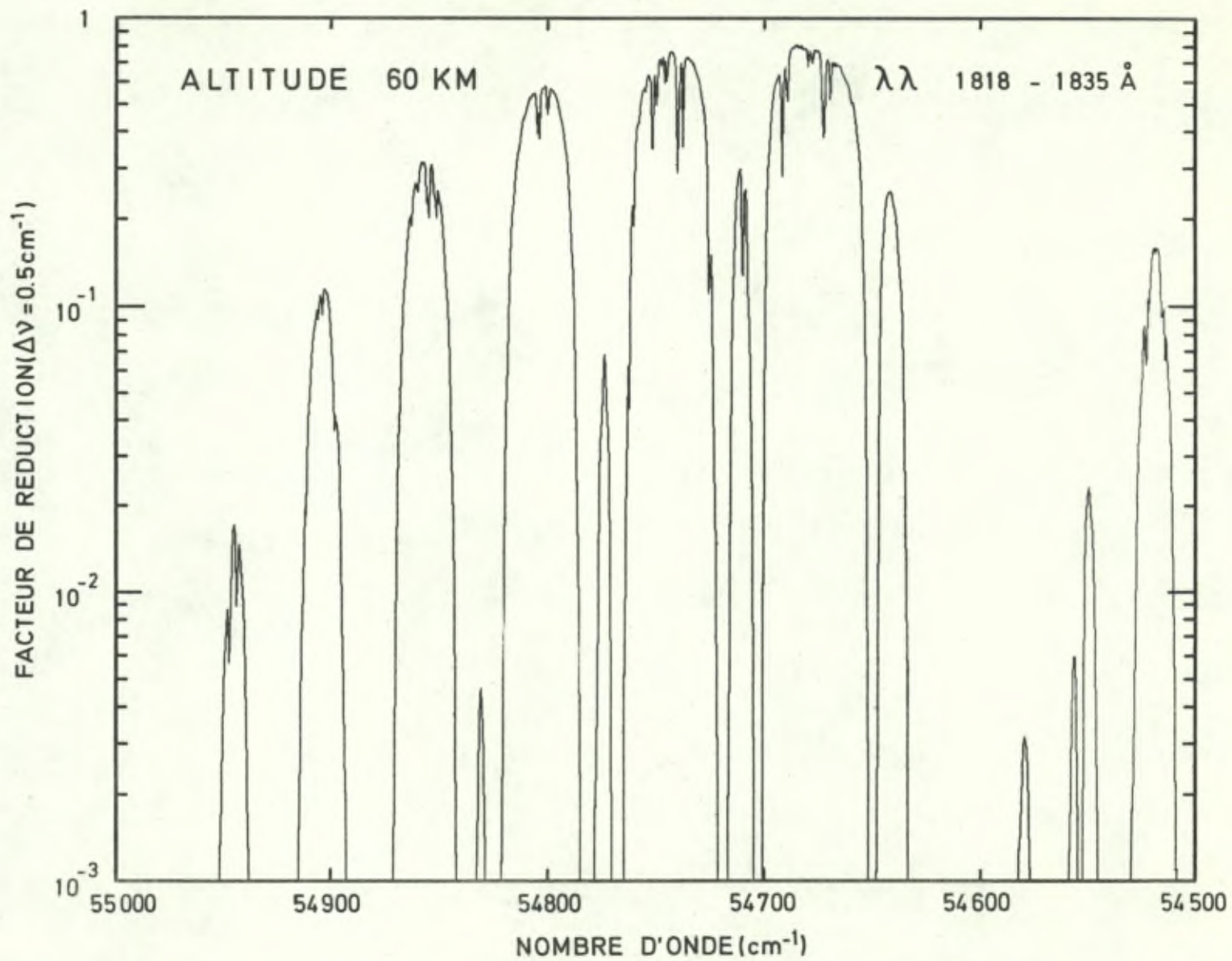


Fig. 6.5.- Facteur de réduction du flux solaire entre 1818 Å et 1835 Å à 60 km.

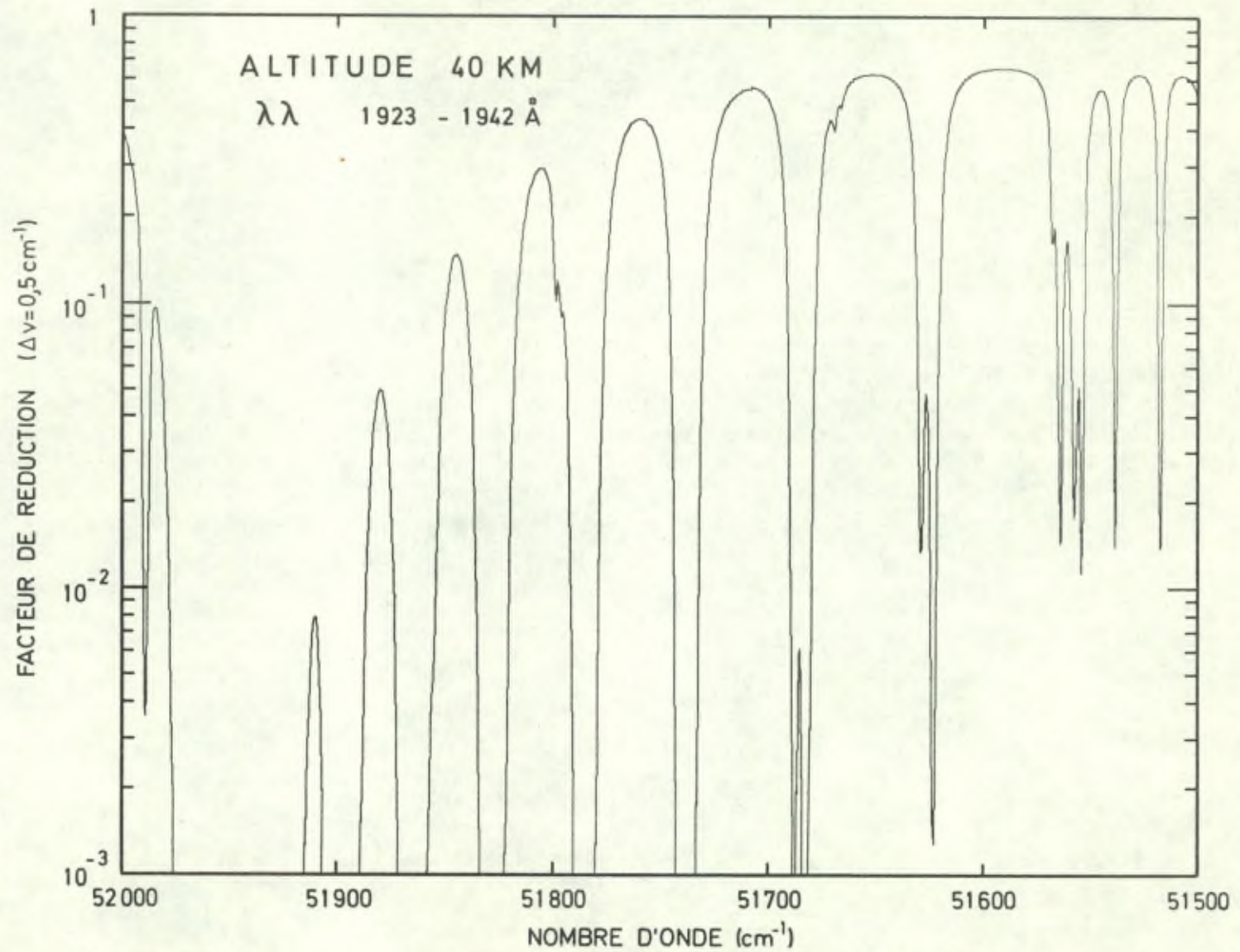


Fig. 6.6.- Facteur de réduction du flux solaire entre 1923 Å et 1942 Å à 40 km.

$$R_z = \sum_{\nu=1}^{1000} R_z(\nu) \quad (6.4)$$

Ce facteur de réduction total, calculé pour un soleil au zénith (Kockarts, 1970) est présenté à la figure 6.7, pour les niveaux de la mésopause et de la stratopause et pour l'altitude de 30 km qui peut aisément être atteinte au moyen de ballons stratosphériques.

Pour les valeurs à 85 km, on remarque une légère diminution de R_z entre 55500 cm^{-1} et 55000 cm^{-1} ; cet effet s'explique par la largeur de $1,7 \text{ cm}^{-1}$ adoptée pour les raies de la bande 11-0 où existe un maximum de prédissociation secondaire. L'effet est encore plus prononcé à 50 km, entre 52000 et 51500 cm^{-1} , c'est-à-dire dans la bande 4-0 où le maximum de prédissociation correspond à une largeur de raie de $3,7 \text{ cm}^{-1}$. Chaque accroissement de la largeur de raie conduit en fait à une augmentation de l'absorption moyenne dans la bande considérée et, pour cette raison, la prédissociation implique une augmentation de l'absorption du flux solaire total.

Quoique R_z et $R_z(\nu)$ soient indépendants du rayonnement solaire, pour le calcul de sa pénétration, les valeurs présentées à la figure 6.7 ne peuvent être utilisées que si des valeurs moyennes du flux solaire sont adoptées pour chaque intervalle spectral du Tableau 6.1.

Actuellement, il y a encore quelque incertitude entre les flux mesurés dans le domaine spectral de Schumann-Runge. Ackerman (1970, 1971) a largement discuté ce problème et les valeurs qu'il suggère seront adoptées dans les présents calculs.

Pour chaque intervalle de 500 cm^{-1} figurant au Tableau 6.1, le flux solaire Φ_z à l'altitude z est donné par

$$\Phi_z = \sum_{\nu=1}^{1000} \Phi_{\infty}(\nu) \exp - [\tau_z(\nu)] \quad (6.5)$$

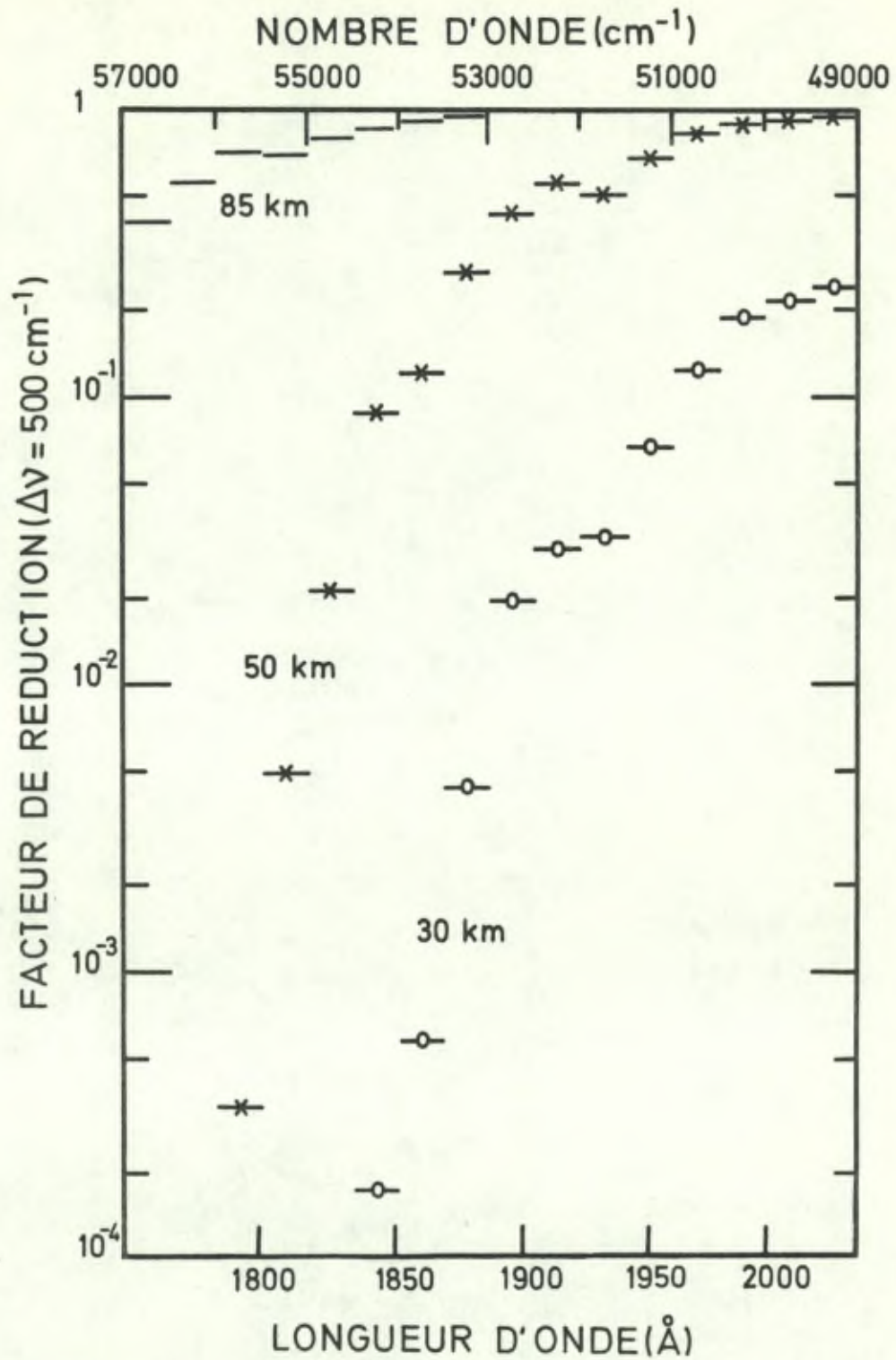


Fig. 6.7.- Facteur de réduction par intervalle de 500 cm^{-1} à la mésopause (85 km), à la stratopause (50 km) et à 30 km d'altitude.

où, en accord avec l'expression (6.1) l'épaisseur optique $\tau_z(\nu)$ est calculée par intervalle de $0,5 \text{ cm}^{-1}$. Les flux solaires $\Phi_\infty(\nu)$ au sommet de l'atmosphère ont été déterminés en divisant les valeurs d'Ackerman (1971) par 1000, afin d'obtenir des flux en photons $\text{cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ et par intervalle de $0,5 \text{ cm}^{-1}$. Cette procédure implique que le flux solaire est constant dans chaque intervalle de 500 cm^{-1} et, dans ces conditions, l'expression (6.5) peut être utilisée sous la forme :

$$\Phi_z = \Phi_\infty \cdot R_z \quad (6.6)$$

où Φ_∞ représente les valeurs du flux solaire au sommet de l'atmosphère et pour chaque intervalle spectral adopté dans le Tableau 6.1.

Il est cependant connu qu'une structure existe dans chacun de ces intervalles et une représentation détaillée de la profondeur de pénétration du rayonnement solaire dans les bandes de Schumann-Runge ne sera possible que lorsque ce rayonnement sera connu avec une résolution spectrale de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ (Kockarts, 1970). Pour ce faire, il faudrait disposer de meilleures valeurs absolues du spectre solaire avec une résolution de préférence supérieure à celle du spectre "digitalisé" discuté par Brinkmann, Green et Barth (1966). Ce spectre n'a d'ailleurs pas été utilisé dans ce travail, puisque les valeurs absolues du flux solaire doivent être changées (Ackerman, 1970, 1971). La figure 6.8 donne les valeurs du flux solaire dans chaque intervalle de 500 cm^{-1} et pour différentes altitudes. Les traits horizontaux qui apparaissent dans la partie supérieure correspondent aux valeurs du flux solaire au sommet de l'atmosphère adoptées par Ackerman (1971).

Bien qu'ils ne puissent représenter exactement la structure de la pénétration du rayonnement, par suite de la connaissance imprécise du spectre solaire, les résultats présentés à la figure 6.8 peuvent néanmoins être appliqués à une analyse des effets globaux qui ne requièrent pas une très haute résolution spectrale.

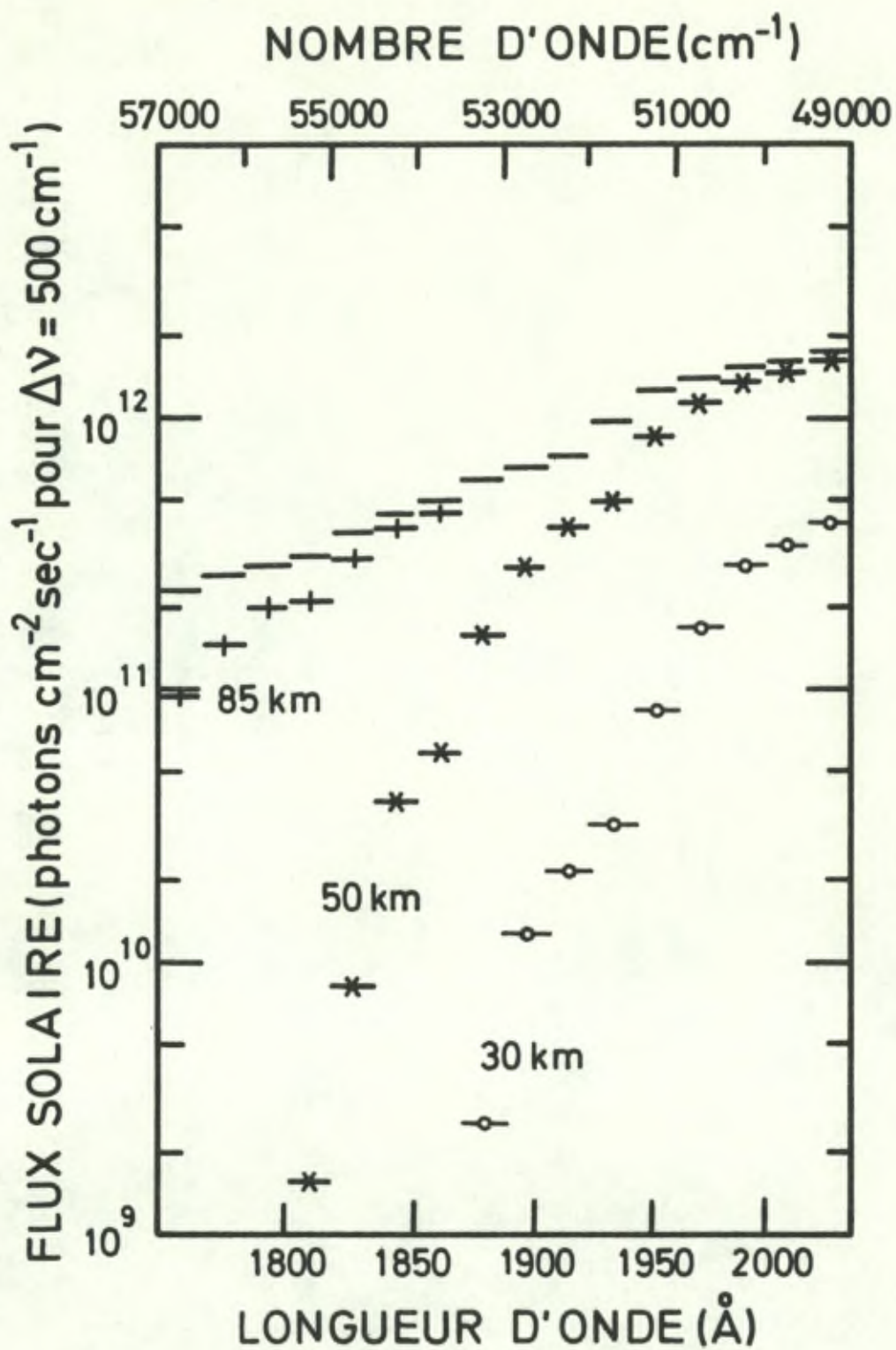


Fig. 6.8.- Flux solaire au sommet de l'atmosphère, à 85 km, à 50 km et à 30 km d'altitude.

6.5 Coefficients de photodissociation dans les bandes de Schumann-Runge

L'absorption du rayonnement solaire dans les bandes de Schumann-Runge est importante, non seulement pour la vitesse de production de l'oxygène atomique, mais aussi pour la photodissociation de constituants mineurs tels O_3 , H_2O , CO_2 et N_2O . A l'altitude z et dans un intervalle de nombres d'onde de $0,5 \text{ cm}^{-1}$, le coefficient de photodissociation $J_z(\nu, X)$ du constituant X est donné par :

$$J_z(\nu, X) = K_z(\nu) \cdot \Phi_z(\nu) \quad (6.7)$$

où $\Phi_z(\nu)$ est donné par (6.2) et $K_z(\nu)$ est la section efficace de photodissociation du constituant X à l'altitude z .

A titre d'exemple, la figure 6.9 donne, pour l'altitude de 50 km, la structure fine du coefficient de photodissociation de O_2 calculé entre 1905 \AA et 1923 \AA à partir de la relation (6.7). Cet intervalle de longueurs d'onde a été choisi parce que, selon Brinkmann, Green et Barth (1966), il n'y a pas de variations importantes dans la structure du rayonnement solaire. La ligne discontinue à la figure 6.9 donne la valeur moyenne de $J_z(O_2)$ dans l'intervalle de 500 cm^{-1} considéré. Quelques faibles minima apparaissent dans cette figure, en particulier en-deçà de 52300 cm^{-1} . Ces caractéristiques sont dues à l'effet combiné des facteurs de réduction $R_z(\nu)$ et des sections efficaces de photodissociation $K_z(\nu)$ qui sont multipliés l'un par l'autre dans les coefficients de photodissociation. A certains nombres d'onde, la décroissance du facteur de réduction $R_z(\nu)$ est compensée par la section efficace $K_z(\nu)$ qui apparaît devant le terme exponentiel que contient $\Phi_z(\nu)$. Des courbes telles que celles de la figure 6.9 ne seront significatives que lorsque le spectre solaire sera connu avec une résolution meilleure (Kockarts, 1970). Néanmoins, le coefficient de photodissociation pour chaque intervalle de 500 cm^{-1} du Tableau 6.1, défini simplement par

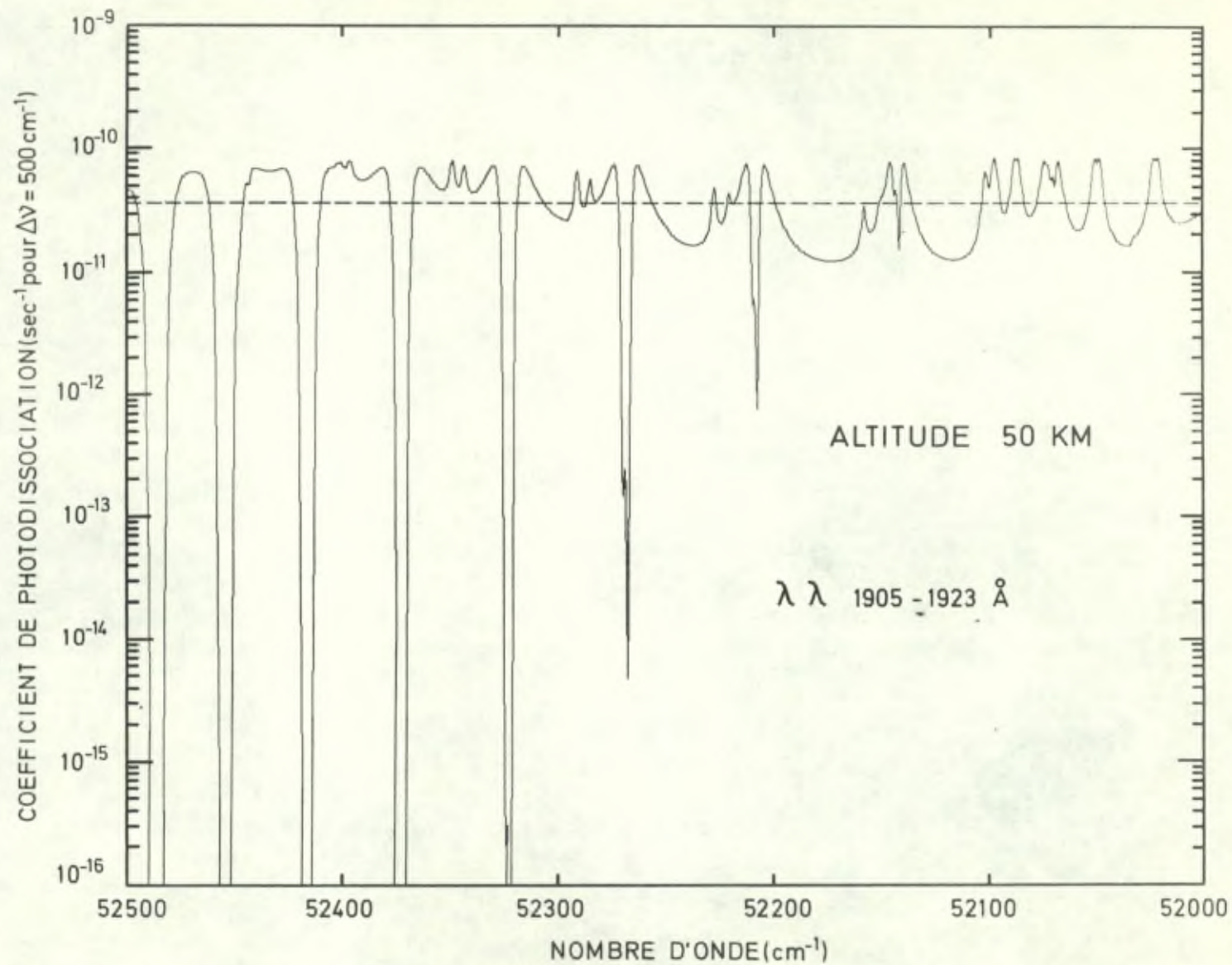


Fig. 6.9.- Structure du coefficient de photodissociation de l'oxygène moléculaire à 50 km d'altitude entre 1905 Å et 1923 Å.

$$J_z(X) = \sum_{v=1}^{1000} J_z(v, X) \quad (6.8)$$

peut être utilisé dans une analyse des effets globaux et, le coefficient de photodissociation total dans les bandes de Schumann-Runge est alors obtenu en sommant, sur tout le domaine spectral des bandes, les valeurs de $J_z(X)$ données par (6.8).

La photodissociation de O_2 dans les bandes de Schumann-Runge dépend naturellement de la prédissociation. Les travaux de Flory (1936) et de Hudson et Carter (1968b, 1969) suggèrent la prédissociation des niveaux de vibration $v' > 2$ de l'état électronique $B^3\Sigma_u^-$. Par contre, les mesures de Feast (1949) n'indiquent pas de prédissociation pour les bandes de $v' = 3$. Nos mesures d'une largeur de raie totale de l'ordre de 1 cm^{-1} dans les bandes de $v' = 0, 1$ et 2 , laissent supposer que la prédissociation se produirait même à $v' \geq 0$, si on considère que l'élargissement Doppler total est de l'ordre de $0,1 \text{ cm}^{-1}$ à 2000 \AA pour une température de 300°K . Dans le domaine spectral où la prédissociation est considérée, la section efficace de photodissociation $K_z(v)$ est composée de deux termes qui contribuent à la production d'atomes $O(^3P)$; une contribution est due aux bandes de Schumann-Runge prédissociées et l'autre, au continuum de Herzberg. Afin de mettre en évidence l'effet de la prédissociation dans les bandes de Schumann-Runge à partir de $v' = 0$ ou de $v' > 3$, le Tableau 6.3 donne les coefficients de photodissociation de O_2 calculés dans les deux cas. Les deux dernières colonnes de ce Tableau représentent le coefficient de photodissociation total dû à Lyman α , au continuum de Schumann-Runge, au continuum de Herzberg et aux deux cas envisagés dans les bandes de Schumann-Runge. Lorsque la prédissociation complète est considérée, le Tableau 6.3 fait apparaître une augmentation de 8 % dans les valeurs du coefficient de photodissociation total à 60 km. Au-dessus et au-dessous de cette altitude, la différence entre les valeurs de $J_z(O_2)$ pour la prédissociation complète et pour la prédissociation à $v' > 3$ diminue et devient de l'ordre de 1 % au niveau de la mésopause. Quoiqu'il y ait quelque évidence

TABLEAU 6.3. : Coefficient de photodissociation de O₂ (sec⁻¹)

z(km)	J(S-R) Préd. v' ≥ 0	J(S-R) Préd. v' > 3	J(O ₂) Total Préd. v' ≥ 0	J(O ₂) Total Préd. v' > 3
100	9,14 X 10 ⁻⁸	9,14 X 10 ⁻⁸	3,77 X 10 ⁻⁷	3,77 X 10 ⁻⁷
95	6,35	6,32	1,56	1,56
90	3,65	3,62	5,48 X 10 ⁻⁸	5,45 X 10 ⁻⁸
85	1,76	1,73	2,17	2,14
80	9,07 X 10 ⁻⁹	8,80 X 10 ⁻⁹	1,20	1,18
75	4,66	4,40	6,76 X 10 ⁻⁹	6,50 X 10 ⁻⁹
70	2,59	2,35	3,96	3,72
65	1,47	1,29	2,64	2,46
60	8,99 X 10 ⁻¹⁰	7,47 X 10 ⁻¹⁰	2,05	1,90
55	5,73	4,52	1,69	1,57
50	3,38	2,53	1,36	1,27
45	2,06	1,51	9,96 X 10 ⁻¹⁰	9,41 X 10 ⁻¹⁰
40	1,19	8,88 X 10 ⁻¹¹	5,55	5,25
35	5,47 X 10 ⁻¹¹	4,45	2,24	2,14
30	2,05	1,79	7,50 X 10 ⁻¹¹	7,24 X 10 ⁻¹¹

de prédissociation complète, les plus faibles valeurs de $J_z(O_2)$ ont été adoptées étant donné que les valeurs absolues du flux solaire ne sont pas connues avec une précision suffisante et aussi parce que la différence entre les deux possibilités ne modifie guère les valeurs du coefficient de photodissociation total.

Il est intéressant de comparer à présent, les coefficients de photodissociation de O_2 calculés dans les bandes de Schumann-Runge avec les valeurs expérimentales déduites de mesures d'absorption en laboratoire par Hudson, Carter et Breig (1969). La figure 6.10 montre que l'accord est très satisfaisant pour le domaine spectral de 1750 Å à 1973 Å lorsque le contenu total d'oxygène moléculaire varie de 10^{17} cm^{-2} à 10^{21} cm^{-2} . Ces valeurs correspondent approximativement à la région qui s'étend de 110 km à 60 km d'altitude. De manière à obtenir une comparaison significative, les calculs, représentés à la figure 6.10 par une courbe continue, ont été effectués en utilisant les valeurs du flux solaire de Brinkmann, Green et Barth (1966) moyennées dans les intervalles de nombres d'onde de 500 cm^{-1} du Tableau 6.1.

Le taux de photodissociation de l'oxygène moléculaire dépend de tout le spectre solaire de $\lambda < 2424 \text{ Å}$. L'importance des bandes de Schumann-Runge apparaît nettement à la figure 6.11 où sont représentés le taux de photodissociation total et la contribution due au domaine de longueurs d'onde de 1754 Å à 2020 Å. La courbe discontinue représente le taux de photodissociation calculé en négligeant la prédissociation dans les bandes de Schumann-Runge. Elle permet de mettre en évidence l'importance de ce processus qui est le principal responsable de la dissociation de O_2 entre 60 km et 90 km d'altitude pour des conditions de soleil au zénith.

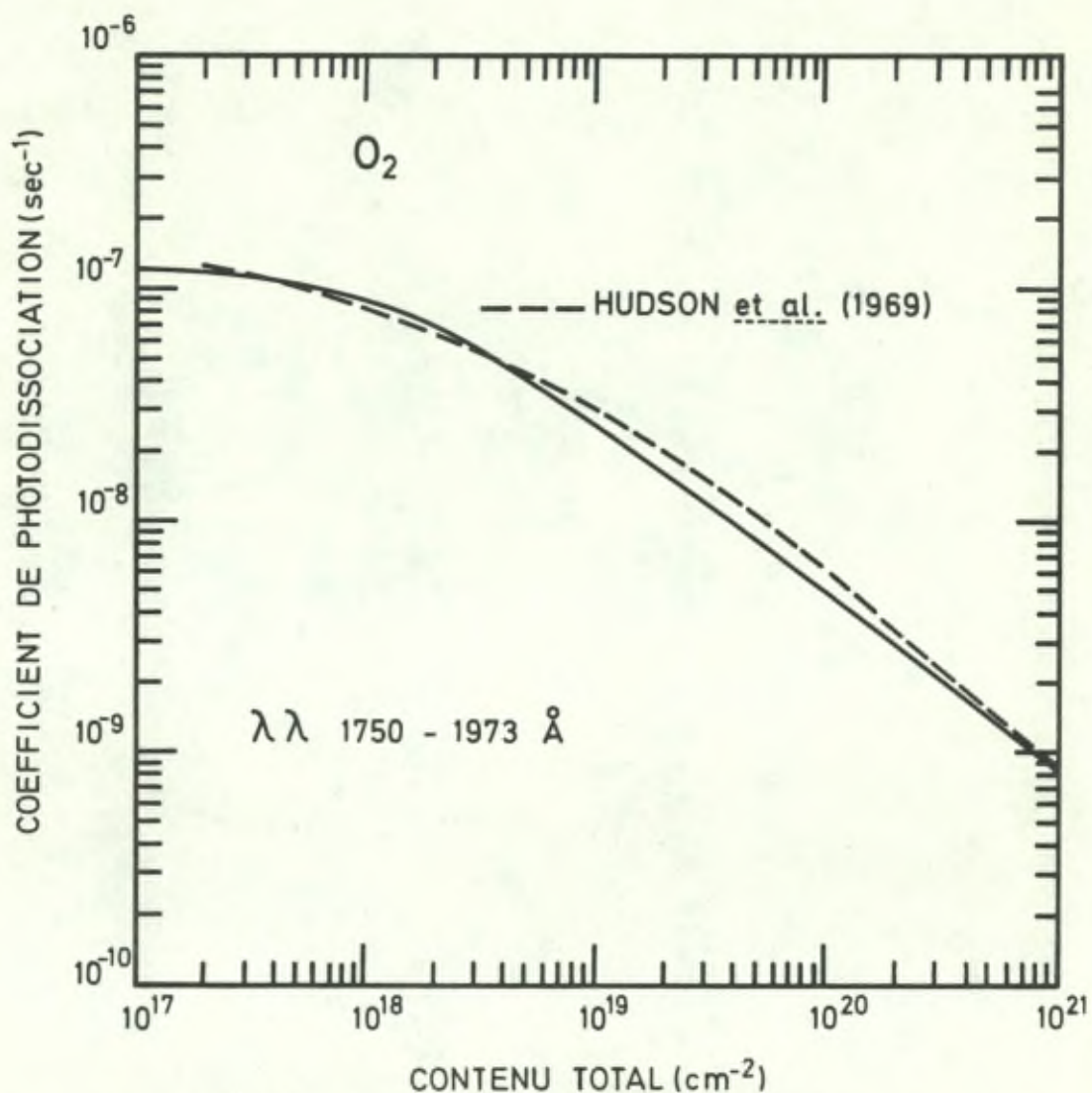


Fig. 6 10. - Comparaison entre valeurs calculées du coefficient de photodissociation de l'oxygène moléculaire et les valeurs mesurées par Hudson, Carter et Breig (1969), dans le domaine spectral de 1750 Å à 1973 Å et pour un contenu total variant de 2×10^{17} à 10^{21} molécules cm^{-2} .

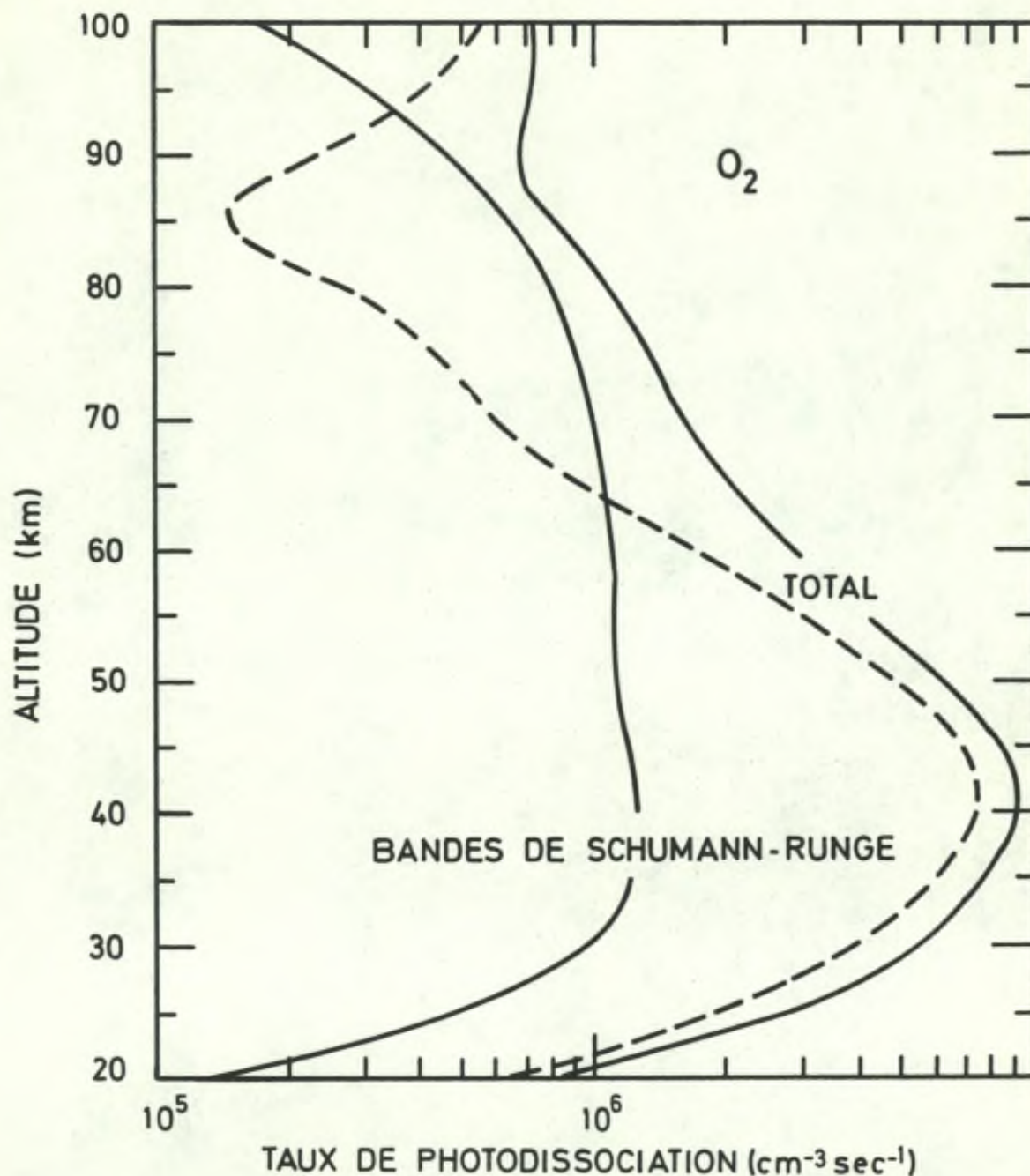


Fig. 6,11.- Taux de photodissociation de O₂ en fonction de l'altitude.
 La contribution des bandes de Schumann-Runge est particulièrement importante entre 60 km et 90 km.

6.6. Sections efficaces d'absorption moyennes

Pour des calculs pratiques et des estimations, il serait utile de pouvoir disposer d'une série de sections efficaces d'absorption moyennes qui fourniraient des résultats similaires au calcul détaillé décrit antérieurement. Dans chaque intervalle de nombres d'onde de 500 cm^{-1} figurant au Tableau 6.1, il est possible de définir une section efficace d'absorption moyenne σ_m à partir de la relation : (Kockarts 1970)

$$\sigma_m = \frac{\sum_{\nu=1}^{1000} \sigma(\nu) \exp - [\tau_z(\nu)]}{\sum_{\nu=1}^{1000} \exp - [\tau_z(\nu)]} \quad (6.9)$$

où les sommes s'étendent sur les 1000 valeurs incluses dans chaque intervalle de 500 cm^{-1} . La section efficace d'absorption moyenne obtenue de cette manière dépend de l'épaisseur optique à une altitude considérée. La figure 6.12 représente σ_m en fonction du nombre d'onde et pour différentes valeurs de τ_z . Elle met en évidence une décroissance de la section efficace d'absorption moyenne lorsque l'épaisseur optique augmente. Les carrés à la figure 6.12 correspondent à une épaisseur optique unitaire et montrent clairement trois plateaux qui sont localisés dans les bandes où il y a un maximum de prédissociation ; c'est-à-dire à $\nu' = 4, 7$ et 11 . Cette caractéristique apparaît également à la figure 6.7 qui montre le facteur de réduction.

De la figure 6.12, il n'est pas possible de déduire une loi générale qui soit suffisamment précise que pour représenter exactement σ_m en fonction du nombre d'onde et de l'altitude. Néanmoins, les courbes H et L de la figure 6.12 constituent une tentative de représentation de la section efficace d'absorption moyenne pour des épaisseurs optiques situées entre 0 et 1 et pour de plus grandes valeurs de τ_z .

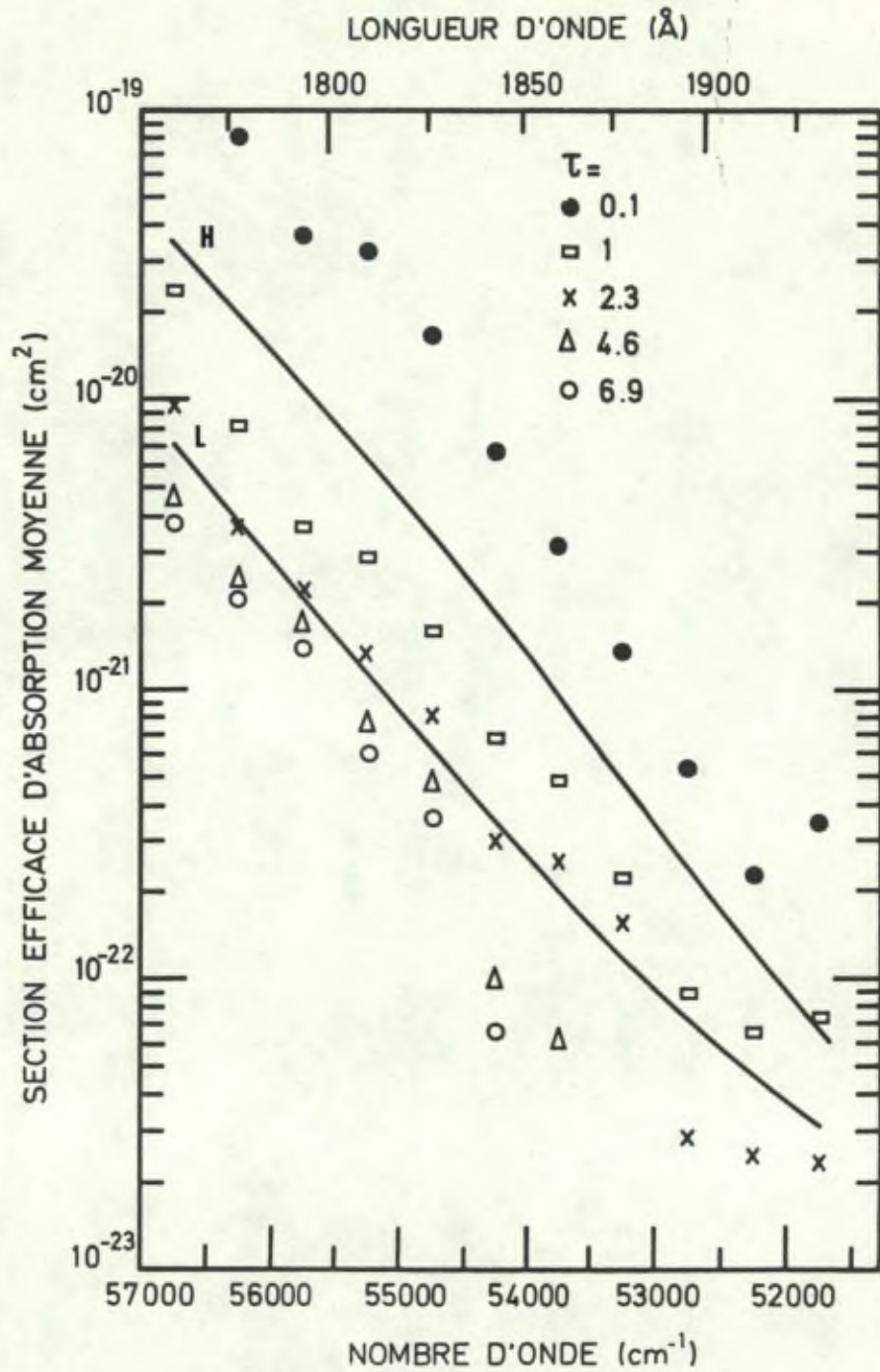


Fig. 6.12.- Sections efficaces d'absorption moyennes par intervalle de 500 cm⁻¹ et pour différentes valeurs de l'épaisseur optique τ .

Afin de discuter la validité de ce choix, les coefficients de photodissociation de O_2 dans les bandes de Schumann-Runge ont été calculés en utilisant les deux séries de valeurs de σ_m représentées par les courbes H et L de la figure 6.12. La figure 6.13 donne le résultat de ce calcul et l'analyse de cette figure montre que les valeurs élevées (courbe H) utilisées par Nicolet (1970) donnent le meilleur accord avec le calcul exact représenté par la courbe en trait plein. Il y a cependant une légère sous-estimation du coefficient de photodissociation total aux environs de 90 km lorsque la courbe H est adoptée. Par contre, les faibles valeurs (courbe L) ne peuvent être utilisées pour calculer $J_z(O_2)$ au-dessus de 70 km d'altitude.

Il est maintenant nécessaire de rechercher l'effet des valeurs élevées et des faibles valeurs de σ_m sur les coefficients de photodissociation de constituants mineurs tels H_2O , CO_2 , O_3 et N_2O , étant donné que leur section efficace de photodissociation $K_z(\nu)$ intervenant dans la relation (6.7) n'est pas identique à la section efficace d'absorption moyenne. La figure 6.14 montre les coefficients de photodissociation de la vapeur d'eau calculés au moyen des deux courbes H et L de la figure 6.12, en même temps que le coefficient de photodissociation total. Celui-ci permet d'indiquer à partir de quelle altitude, le rayonnement qui pénètre dans les bandes de Schumann-Runge constitue la contribution majeure à $J_z(H_2O)$. Jusque dans la mésosphère supérieure, la vapeur d'eau est principalement photodissociée par le rayonnement de Lyman α (Nicolet 1970, 1971) mais au-dessous de 70 km, la photodissociation provient du rayonnement de $\lambda > 1750 \text{ \AA}$. L'examen de la figure 6.14 montre clairement que ni les valeurs élevées (courbe H) ni les faibles valeurs (courbe L) de σ_m ne peuvent convenir à la détermination de $J_z(H_2O)$ lorsqu'on compare les valeurs obtenues aux résultats du calcul détaillé que représente la courbe continue (Kockarts, 1970). Les faibles valeurs de σ_m surestiment $J_z(H_2O)$ par un facteur 2 et les valeurs élevées de σ_m sous-estiment $J_z(H_2O)$ par un facteur 2 au-dessous de 70 km où la contribution majeure au coefficient de photodissociation total provient précisément du rayonnement solaire transmis par les bandes de Schumann-Runge.

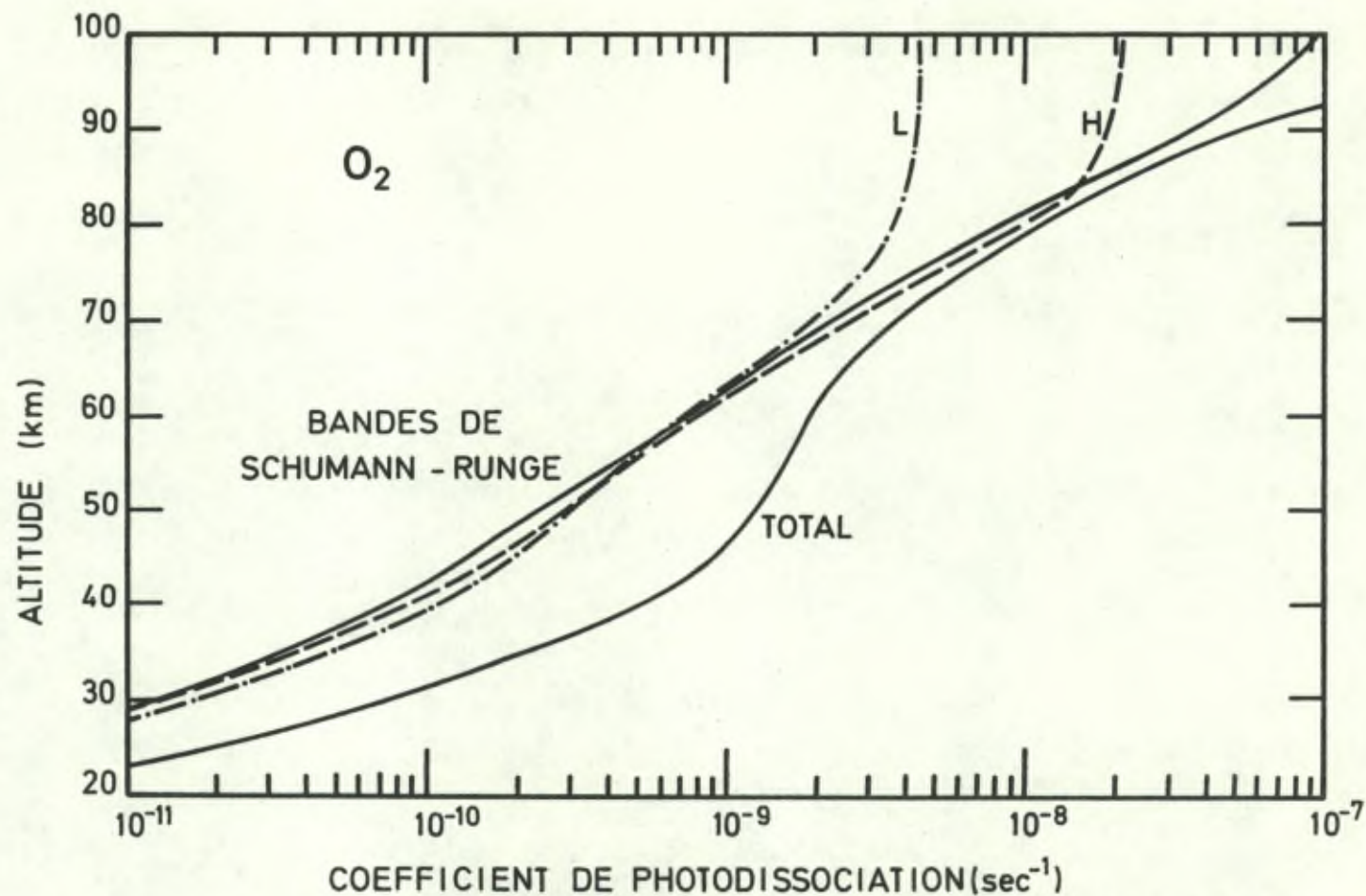


Fig. 6.13.- Coefficient de photodissociation de l'oxygène moléculaire calculé à l'aide des valeurs élevées (H) et des faibles valeurs (L) des sections efficaces d'absorption moyennes. Le $J_z(O_2)$ total correspond au calcul détaillé représenté par la courbe continue dans les bandes de Schumann-Runge.

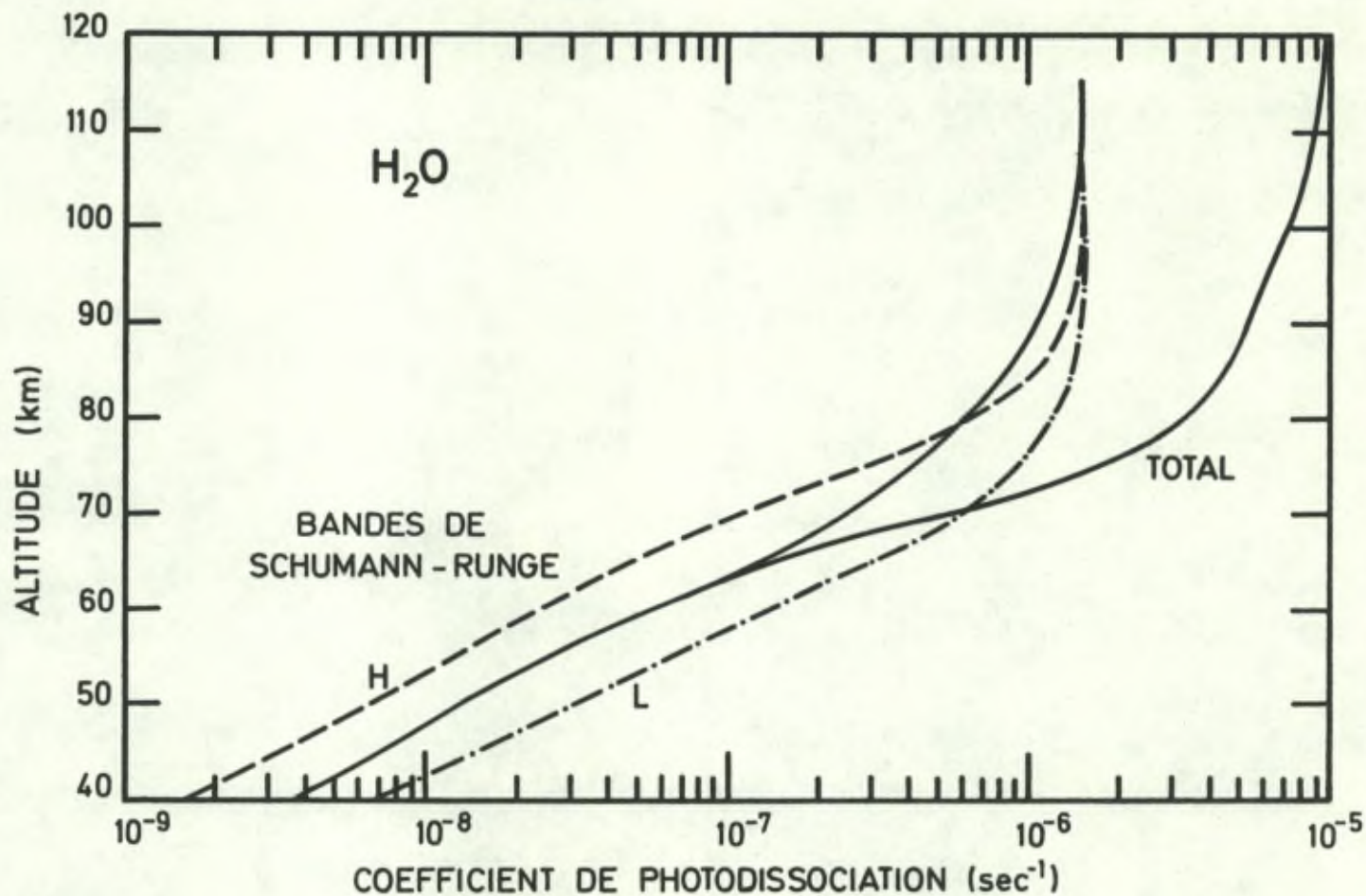


Fig. 6.14.- Coefficient de photodissociation de la vapeur d'eau calculé à l'aide des valeurs élevées (H) et des faibles valeurs (L) des sections efficaces d'absorption moyennes. Le $J_z(\text{H}_2\text{O})$ total correspond au calcul détaillé représenté par la courbe continue dans les bandes de Schumann-Runge qui, par le rayonnement qu'elles transmettent, fournissent la contribution majeure en dessous de 70 km d'altitude.

La comparaison des figures 6.13 et 6.14 indique qu'une série unique de sections efficaces d'absorption moyennes ne peut être adoptée pour convenir simultanément au calcul des coefficients de photodissociation de O_2 et de constituants mineurs, dans la région des bandes de Schumann-Runge. Il est d'ailleurs préférable de recourir aux facteurs de réduction R_z , décrits au paragraphe 6.4, pour les calculs relatifs aux constituants mineurs. De plus, les facteurs de réduction peuvent être adaptés à tout degré de résolution du spectre solaire. Il faut cependant faire remarquer que tous les résultats obtenus dans ce travail ont été calculés pour un soleil au zénith et que les facteurs de réduction totaux de la figure 6.7 ne peuvent être appliqués à d'autres angles zénithaux sans recalculer toute la structure fine des facteurs de réduction $R_z(\nu)$. C'est pourquoi, en toute première approximation, on doit recourir à l'utilisation de deux séries de coefficients constants (valeurs faibles et élevées) afin de fixer les conditions de photodissociation pour tout angle zénithal solaire quel que soit le modèle d'atmosphère utilisé. Le calcul complet ne peut se faire que pour des conditions fixées définitivement et ne peut être adopté si l'on modifie l'un des paramètres.

6.7. Conclusions

La mesure de sections efficaces d'absorption aux longueurs d'onde des raies d'un spectre d'émission et l'analyse de la structure fine des bandes de Schumann-Runge de la molécule d'oxygène ont permis, d'une part, la mise en évidence de variations importantes de la section efficace d'absorption en fonction du nombre d'onde et, d'autre part, l'accroissement de la précision des valeurs des constantes des niveaux de vibration et de rotation de l'état $B^3\Sigma_u^-$ de la molécule O_2 . Ces deux études ont conduit au calcul d'un spectre d'absorption théorique dans lequel les sections efficaces d'absorption, en relation avec la distribution thermique des niveaux de vibration et de rotation, ont été calculées avec une très haute résolution spectrale, en tenant compte des facteurs de Franck-Condon et de la force d'oscillateur

électronique d'absorption. Les sections efficaces d'absorption calculées de cette manière varient en fonction de la température et dès lors, l'absorption du rayonnement solaire dans les bandes de Schumann-Runge dépend non seulement du contenu total des espèces absorbantes, mais aussi de la température.

Le calcul de l'épaisseur optique à différentes altitudes, effectué grâce à ces nouvelles données, révèle l'extrême variabilité de cette grandeur en fonction du nombre d'onde et indique que toute expérience d'absorption ou de fluorescence à haute résolution doit être envisagée en tenant compte de possibilités de variations de plus d'un facteur 100 dans l'épaisseur optique en l'espace de quelques cm^{-1} . Une détermination de la profondeur de pénétration moyenne peut ainsi être effectuée au moyen des facteurs de réduction qui sont indépendants de la valeur absolue et de la structure fine du flux solaire. De plus, les facteurs de réduction montrent nettement les effets dus à l'élargissement des raies de rotation par prédissociation.

Le calcul détaillé des coefficients de photodissociation de O_2 met en évidence l'importance atmosphérique de la prédissociation qui produit la majeure partie des atomes d'oxygène entre 60 km et 90 km d'altitude, par absorption du rayonnement solaire dans la région des bandes de Schumann-Runge. Pour ce domaine de longueurs d'onde, un accord particulièrement satisfaisant a été obtenu entre les valeurs calculées des coefficients de photodissociation et une série de valeurs expérimentales reprises de la littérature pour des conditions d'un soleil au zénith. Par contre, la comparaison des valeurs des coefficients de photodissociation issues du calcul détaillé avec les résultats obtenus à l'aide de différentes sections efficaces d'absorption moyennes montre qu'il n'est pas possible d'adopter une série unique de sections efficaces d'absorption moyennes principalement lorsque l'on s'attaque au problème de la photodissociation d'un autre constituant que l'oxygène moléculaire. Ceci est dû au fait que les coefficients d'absorption des divers éléments sont différents alors que l'épaisseur optique de l'atmosphère dépend uniquement de l'épaisseur optique de l'oxygène moléculaire. Un calcul détaillé doit être

fait dans chaque cas particulier afin de déterminer les coefficients de photodissociation qu'il faut adopter dans le domaine spectral des bandes de Schumann-Runge. En première approximation, on ne peut que fixer des valeurs inférieures et supérieures au coefficient de photodissociation.

REFERENCES

- ACKERMAN, M., Etude et obtention de données physiques fondamentales pour la photochimie atmosphérique, *Aeronomica Acta A* n° 69, (1970).
- ACKERMAN, M., Ultraviolet solar radiation related to mesospheric processes, *Aeronomica Acta A* n° 77, (1970), ou *Mesospheric Models and Related Experiments*, 149-159, Fiocco(ed.) (1971).
- ACKERMAN, M. and BIAUME, F., Structure of the Schumann-Runge bands from the O-0 to the 13-0 band, *J. Mol. Spectry*, 35, 73-82, (1970).
- ACKERMAN, M., BIAUME, F. and NICOLET, M., Absorption in the spectral range of the Schumann-Runge bands, *Can. J. Chem.* 47, 1834-1840, (1969).
- ACKERMAN, M., BIAUME, F. and KOCKARTS, G., Absorption cross sections of the Schumann-Runge bands of molecular oxygen, *Planetary Space Sci.*, 18, 1639-1651, (1970).
- ALLISON, R., BURNS, J. and TUZZOLINO, A.J., Absolute fluorescent quantum efficiency of sodium salicylate, *J. Opt. Soc. Am.* 54, 747-751, (1964).
- BABCOCK, H.D. and HERZBERG, L., Fine structure of the red system of atmospheric oxygen bands, *Ap. J.*, 108, 167-190, (1948).
- BETHKE, G.W., Oscillator strengths in the far ultraviolet, I. Nitric Oxide, *J. Chem. Phys.*, 31, 662-668, (1959a).
- BETHKE, G.W., Oscillator strengths in the far ultraviolet, II. Oxygen Schumann-Runge bands, *J. Chem. Phys.*, 31, 669-673, (1959b).
- BLACKE, A.J., CARVER, J.H. and HADDAD, G.N., Photo-absorption cross sections of molecular oxygen between 1250 and 2350 Å, *J. Quant. Spectrosc. Radiative Transfer*, 6, 451-459, (1966).
- BRINKMAN, R.T., Dissociation of water vapor and evolution of oxygen in the terrestrial atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 74, 5355-5368, (1969).
- BRINKMAN, R.T., GREEN, A.E.S. and BARTH, C.A., A digitalized solar ultraviolet spectrum, Tech.Rept.N° 32-951, Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, (1966).
- BRIX, P. and HERZBERG, G., Fine structure of the Schumann-Runge bands near the convergence limit and the dissociation energy of the oxygen molecule, *Can. J. Phys.*, 32, 110-135, (1954).

- BUISSON, H., JAUSSEMERAN, C. et ROUARD, P., La transparence de la basse atmosphère, *Rev. Optique*, 12, 70-80, (1933).
- CARROLL, P.K., Predissociation in the Schumann-Runge bands of oxygen, *Ap. J.*, 129, 794-800, (1959).
- CORLISS, C.H., BOZMAN, W.R. and WESTFALL, F.O., Electrodeless metal halide lamps, *J. Opt. Soc. Am.*, 43, 398-400, (1953).
- CURRY, J. and HERZBERG, G., Uber die ultravioletten Absorptionsbanden des Sauerstoffs (Schumann-Runge Banden), *Ann. Physik*, 19, 800-808, (1934).
- DITCHBURN, R.W. and HEDDLE, D.W.O., Absorption cross sections in the vacuum ultraviolet II. The Schumann-Runge bands of oxygen (2000 to 1750 Å), *Proc. Roy. Soc.*, 226A, 509-521, (1954).
- DITCHBURN, R.W. and YOUNG, P.A., The absorption of molecular oxygen between 1850 and 2500 Å, *J. Atm. Terr. Phys.*, 24, 127-139, (1962).
- EDLEN, B., The dispersion of standard air, *J. Opt. Soc. Am.*, 43, 339-344, (1953).
- FARMER, A.J.D., FABIAN, W., LEWIS, B.R., LOKAN, K.H. and HADDAD, G.N., Experimental oscillator strengths for the Schumann-Runge band system in oxygen, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 8, 1739-1746, (1968).
- FEAST, M.W., On the Schumann-Runge O₂ bands emitted at atmospheric pressure, *Proc. Phys. Soc. London, A*, 62, 114-121, (1949).
- FEAST, M.W., The Schumann-Runge O₂ emission bands in the region 3100 Å - 2500 Å, *Proc. Phys. Soc. London, A*, 63, 549-556, (1950).
- FLORY, P.J., Predissociation of the oxygen molecule, *J. Chem. Phys.*, 4, 23-27, (1936).
- FOWLER, A. and YARROW, F.R.S., The arc spectrum of silicon, *Proc. Roy. Soc.*, 123A, 422-439, (1929).
- FRIMOUT, D., De meting van de zonneintensiteit in het optisch venster van 2000 tot 2200 Å, Thèse de doctorat (1970), *Aeronomica Acta A* 72, (1970).
- GRANATH, L.P., The absorption of ultraviolet light by oxygen, water vapor and quartz, *Phys. Rev.*, 34, 1045-1048, (1929).
- GOLDSTEIN, R. and MASTRUP, F.N., Absorption coefficients of the O₂ Schumann-Runge continuum from 1270 Å ↔ 1745 Å using a new continuum source, *J. Opt. Soc. Am.*, 56, 765-769, (1966).

- HARRIS, R., BLACKLEDGE, M. and GENEROSA, J., Rydberg-Klein-Rees Franck-Condon factors for the O_2 Schumann-Runge system including high vibrational quantum numbers, *J. Molec. Spectry.*, 30, 506-512, (1969).
- HARTREE, D.R., The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part.I. Theory and methods, *Proc. Cambridge Phil. Soc.(G.B.)*, 24, 89-110, (1927).
- HASSON, V., HEBERT, G.R. and NICHOLLS, R.W., Measured transition probabilities for bands of the Schumann-Runge ($B \ ^3\Sigma_u^- - X \ ^3\Sigma_g^-$) band system of molecular oxygen, *J. Phys. B:Atom. Molec. Phys.*, 3, 1188-1191, (1970).
- HEDDLE, D.W.O., Photodissociation in the Schumann-Runge system of oxygen, *J. Chem. Phys.*, 32, 1889-1890, (1960).
- HEILPERN, W., Die Absorption des Lichtes durch Sauerstoff bei der Wellenlänge $\lambda = 2144 \text{ \AA}$.E. in Abhängigkeit vom Druck, *Helv. Phys. Acta*, 14, 329-354, (1941).
- HERZBERG, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules* 2nd. ed. D. Van Norstand, New York, (1950).
- HERZBERG, G., Forbidden transitions in diatomic molecules II. The $^3\Sigma_u^+ \leftarrow ^3\Sigma_g^-$ absorption bands of the oxygen molecule, *Can. J. Phys.*, 30, 185-210, (1952).
- HUDSON, R.D. and CARTER, V.L., Bandwith dependence of measured U.V. absorption cross sections of Argon, *J. Opt. Soc. Am.*, 58, 227-232, (1968a).
- HUDSON, R.D. and CARTER, V.L., Absorption of oxygen at elevated temperatures (300 to 900°K) in the Schumann-Runge system, *J. Opt. Soc. Am.*, 58, 1621-1629, (1968b).
- HUDSON, R.D. and CARTER, V.L., Predissociation in N_2 and O_2 , *Can. J. Chem.*, 47, 1840-1844, (1969).
- HUDSON, R.D., CARTER, V.L. and BREIG, E.L., Predissociation in the Schumann-Runge band system of O_2 : laboratory measurements and atmospheric effects, *J. Geophys. Res.*, 74, 4079-4086, (1969).
- HUDSON, R.D., CARTER, V.L. and STEIN, J.A., An investigation of the effect of temperature on the Schumann-Runge absorption continuum of oxygen, 1580-1950 \AA , *J. Geophys. Res.*, 71, 2295-2298, (1966).

- HUFFMAN, R.E., Absorption cross-sections of atmospheric gases for use in aeronomy. *Can. J. Chem.*, 47, 1823-1834, (1969).
- HUFFMAN, R.E., TANAKA, Y. and LARRABEE J.C., Nitrogen and oxygen absorption cross-sections in the vacuum ultraviolet, *Disc. Farad. Soc.*, 37, 159-166, (1964).
- JARMAIN, W.R., Franck-Condon factors from Klein-Dunham potentials for the $v'' = 0$ progression of the Schumann-Runge system of O_2 , *Can. J. Phys.*, 41, 1926-1929, (1963).
- JARMAIN, W.R. and NICHOLLS, R.W., A theoretical study of the $v'' = 0, 1, 2$ progression of bands and adjoining photodissociation continua of the O_2 Herzberg I. System, *Proc. Phys. Soc.*, 90, 545-553, (1967).
- JURSA, A.S., TANAKA, Y. and LEBLANC, F., Nitric oxide and molecular oxygen in the earth's upper atmosphere, *Planet. Space. Sci.*, 1, 161-172, (1959).
- KAUFMAN, V. and ANDREW, K.L., Germanium vacuum ultraviolet Ritz Standards, *J. Opt. Soc. Am.*, 52, 1223-1237, (1962).
- KAUFMAN, V., RADZIEMSKI, L.J.Jr. and ANDREW, K.L., Vacuum ultraviolet spectrum of neutral silicon, *J. Opt. Soc. Am.*, 56, 911-915, (1966).
- KIESS, C.C., Extension and revision of the arc spectrum of silicon, *J. Res. N.B.S.*, 21, 185-205, (1938).
- KNAUSS, H.P. and BALLARD, S.S., Rotational structure of the Schumann-Runge bands of oxygen in the vacuum region, *Phys. Rev.*, 48, 796-799, (1935).
- KOCKARTS, G., Penetration of solar radiation in the Schumann-Runge bands of molecular oxygen, *Aeronomica Acta A n° 78*, (1970), ou *Mesospheric Models and Related Experiments*, 160-176, Fiocco(ed.) (1971).
- KREUSLER, H., Anwendung des photoelectrischen Stromes zur Photometrie der ultravioletten Strahlen, *Ann. Physik*, 6, 412-423, (1901).
- LOCHTE-HOLTGREVEN, W. und DIEKE, G.H., Uber die ultravioletten Banden des neutralen Sauerstoffmolekuls, *Ann. Physik*, 3, 937-977, (1929).
- MARR, G.V., The electronic transition moment for the Schumann-Runge band system of O_2 , *Can. J. Phys.*, 42, 382-386, (1964).
- MEGGERS, W.F. and WESTFALL, F.O., Lamps and wavelengths of mercury 198, *J. Res. N.B.S.*, 44, 447-455, (1950).

- METZGER, P.H. and COOK, G.R., A reinvestigation of the absorption cross sections of molecular oxygen in the 1050-1800 Å region, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 4, 107-116,(1964).
- MURREL, J.N. and TAYLOR, J.M., Predissociation in diatomic spectra with special reference to the Schumann-Runge bands of O₂, *Mol. Phys.*, 16, 609-621,(1969).
- NICHOLLS, R.W., Studies upon transition probabilities and molecular excitation, *Ann. Géophys.*, 14, 208-224,(1958).
- NICOLET, M., Introduction to chemical aeronomy, *Disc. Farad. Soc.*, 37, 7-20, (1964).
- NICOLET, M., Ozone and hydrogen reactions, *Ann. Geophys.*, 26, 531-546,(1970).
- NICOLET, M., Aeronomic reactions of hydrogen and ozone, *Aeronomica Acta A n° 79*, (1970) *on Mesospheric Models and Related Experiments*, 1-51, Fiocco (ed.) (1971)
- NICOLET, M. and MANGE, P., The dissociation of oxygen in the high atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 59, 15-45,(1954).
- NIELSEN, J.R., THORNTON, V. and DALE, E.B., The absorption laws for gases in the infrared, *Rev. Mod. Phys.*, 16, 307-324,(1944).
- OGAWA, M., Absorption spectrum of electrically excited oxygen molecules in the ultraviolet region, *Sci. Light, Japan*, 15, 97-114,(1966).
- OGAWA, M., Absorption cross sections of O₂ and CO₂ continua in the Schumann- and far U.V. region, *J. Chem. Phys.*, 54, 2550-2556,(1971).
- OGAWA, M. and CHANG, M., Absorption spectrum of electrically excited oxygen molecules, *Sci. Light, Japan*, 17, 45-56,(1968).
- PEYRON, M., Cavité résonnante pour l'excitation et la dissociation des gaz dans un système dynamique, *J. Chim. Phys.*, 59, 99-100,(1962).
- RADZIEMSKI, L.J.Jr. and ANDREW, K.L., Arc spectrum of silicon, *J. Opt. Soc. Am.*, 55, 474-491,(1965).
- RADZIEMSKI, L.J.Jr., ANDREW, K.L., KAUFMAN, V. and LITZEN, U., Vacuum ultraviolet wavelength standards and improved energy levels in the first spectrum of silicon, *J. Opt. Soc. Am.*, 57, 336-340,(1967).
- RICE, O.K., Perturbations in molecules and the theory of predissociation and diffuse spectra II, *Phys. Rev.*, 35, 1551-1558,(1930)

- RIESS, I. and BEN-ARYEH, Y., Application of the quantum Franck-Condon principle to predissociation in oxygen, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 9, 1464-1468, (1969).
- RUNGE, C., Uber ein neues Bandenspectrum des Sauerstoffs, *Physica*, 1, 254-261, (1921).
- SAWYER, R.A. and PATON, R.F., The vacuum sparkspectrum of silicon, *Ap. J.*, 57, 279-293, (1923).
- SHARDANAND, Absorption cross sections of O_2 and O_4 between 2000 and 2800 Å, *Phys. Rev.*, 186, 5-9, (1969).
- SMITH, H.A. and KISTIAKOWSKI, G.B., The photochemical hydrogen oxygen reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 835-840, (1935).
- THOMPSON, B.A., HARTECK, P. and REEVES, R.R. Jr., Ultraviolet absorption coefficients of CO_2 , CO , O_2 , H_2O , NH_3 , NO , SO_2 and CH_4 between 1850 and 4000 Å, *J. Geophys. Res.*, 68, 6431-6436, (1963).
- TOMKINS, F.S. and FRED, M., A photoelectric setting device for a spectrum plate comparator, *J. Opt. Soc. Am.*, 41, 641-643, (1951).
- TOMKINS, F.S. and FRED, M., Electrodeless discharge tubes containing rare earth and heavy element halides, *J. Opt. Soc. Am.*, 47, 1087-1091, (1957).
- VASSY, A., Sur l'absorption atmospherique dans l'ultraviolet, *Ann. Phys., Paris*, 16, 145-203, (1941).
- VOLMAN, D.H., Photochemical oxygen-hydrogen reaction at 1849 Å, *J. Chem. Phys.*, 25, 288-292, (1956).
- WATANABE, K., INN, E.C.Y. and ZELIKOFF, M., Absorption coefficients of oxygen in the vacuum ultraviolet, *J. Chem. Phys.*, 21, 1026-1030, (1953).
- WATANABE, K. and MARMO, F.F., Photoionisation and total absorption cross section of gases. II. O_2 and N_2 in the region 850-1500 Å, *J. Chem. Phys.*, 25, 967-971, (1956).
- WILKINSON, P.G. and MULLIKEN, R.S., Dissociation process in oxygen above 1750 Å, *Ap. J.*, 125, 594-600, (1957).
- WILKINSON, P.G. and ANDREW, K.L., Proposed standard wavelengths in the vacuum ultraviolet. Spectra of Ge, Ne, C, Hg and N, *J. Opt. Soc. Am.*, 53, 710-717, (1963).

WORDEN, E.F., GUTMACHER, R.G. and CONWAY, J.G., Use of electrodeless discharge lamps in the analysis of atomic spectra, *Applied Optics*, 2, 707-713, (1963).

ZELIKOFF, M., WYCKOFF, P.H., ASSCHENBRAND, L.M. and LOOMIS, R.M., Electrodeless discharge lamps containing metallic vapors, *J. Opt. Soc. Am.*, 42, 818-819, (1952).