DURÉE DE VIE RADIATIVE DE L'ÉTAT d 3Πg DE LA MOLÉCULE C2 EXCITÉE DANS UN PLASMA PRODUIT PAR LASER

M. Velghe, S. Leach

▶ **To cite this version:**

M. Velghe, S. Leach. DURÉE DE VIE RADIATIVE DE L'ÉTAT d 3Πg DE LA MOLÉCULE C2 EXCITÉE DANS UN PLASMA PRODUIT PAR LASER. Journal de Physique Colloques, 1973, 34 (C2), pp.C2-111-C2-116. 10.1051/jphyscol:1973218 . jpa-00215265

HAL Id: jpa-00215265
https://hal.science/jpa-00215265

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

DURÉE DE VIE RADIATIVE DE L'ÉTAT d $^3\Pi_g$ DE LA MOLÉCULE C_2 EXCITÉE DANS UN PLASMA PRODUIT PAR LASER

M. VELGHE et S. LEACH

Laboratoire de Photophysique Moléculaire du CNRS, Bâtiment 213, Université Paris-Sud, 91405 Orsay (France)

Résumé. — Des molécules de C_2 électroniquement excitées sont formées par pyrolyse-laser, c'est-à-dire par des effets de focalisation d'un faisceau laser déclenché sur une cible de graphite dans le vide. L'étude de l'évolution temporelle de l'intensité de l'émission de la bande (0, 0) de la transition d $^3\Pi_g \rightarrow$ a $^3\Pi_u$ de C_2 conduit à une valeur de $\tau(0, 0) = 220 \pm 20$ ns pour la durée de vie de l'état vibronique d $^3\Pi_g$ ($v = 0$). Ce résultat est comparé à d'autres mesures directes de τ obtenues par pyrolyse-laser et par déplacement de phase d'émission modulée.

Abstract. — Electronically excited C_2 molecules are formed by laser-pyrolysis i. e. through focussing a Q-switched ruby laser beam on a graphite target in a vacuum. A study of the time evolution of the emission intensity of the (0, 0) band of the d $^3\Pi_g \rightarrow$ a $^3\Pi_u$ transition of C_2 led to a value of $\tau(0, 0) = 220 \pm 20$ ns for the lifetime of the d $^3\Pi_g$ ($v = 0$) vibronic level. A comparison is made with other results by laser-pyrolysis and by phase-shift techniques.

Introduction. — La mesure précise des durées de vie radiatives des molécules donne accès à certaines propriétés moléculaires, les forces d'oscillateur par exemple, qui sont particulièrement importantes en astrophysique, en physique des plasmas et en chimie des hautes températures.

Le présent travail concerne une méthode de mesure des durées de vie radiatives qui est relativement nouvelle et dont la validité est encore à démontrer pleinement. Il s'agit de la technique de pyrolyse-laser, que nous avons utilisée ailleurs pour créer une source de spectres électroniques moléculaires [1], [2] et qui est appliquée ici à la mesure des durées de vie radiatives de molécules.

Définissons d'abord la pyrolyse-laser. Quand un faisceau laser déclenché est focalisé sur une cible solide, il y a création d'un plasma dense qui évolue rapidement dans le temps et qui contient des espèces chargées (électrons et ions) et neutres (atomes et molécules) [3]. La vaporisation de matière qui en résulte est équivalente à une pyrolyse, d'où notre nom de pyrolyse-laser pour cette technique.

Parmi les espèces formées par pyrolyse-laser se trouvent souvent des molécules excitées [1], [2]. La durée courte de l'impulsion laser déclenchée et l'évolution rapide du plasma formé [3] donnent l'espoir que des espèces moléculaires excitées seraient créées dans des temps brefs, relativement courts par rapport aux durées de vie radiatives τ à mesurer. Si il en est ainsi, l'application de la technique de pyrolyse-laser aux mesures de τ serait particulièrement intéressante. Elle offrirait notamment la possibilité de faire des mesures sur des espèces difficiles à étudier par d'autres moyens, en particulier des espèces provenant de matériaux réfractaires.

Dans le présent travail, nous avons déterminé la durée de vie radiative du niveau vibronique $v' = 0$ de l'état d $^3\Pi_g$ de la molécule C_2. Le C_2(d $^3\Pi_g$) est formé par pyrolyse-laser dans le vide et on mesure la décroissance temporelle de l'intensité de l'émission de la bande (0, 0) à 5 165 Å du système de Swan, transition d $^3\Pi_g \rightarrow$ a $^3\Pi_u$ de C_2. Si cette décroissance prend une forme exponentielle, la constante de temps représente la durée de vie de l'état d $^3\Pi_g$ ($v = 0$) de C_2.

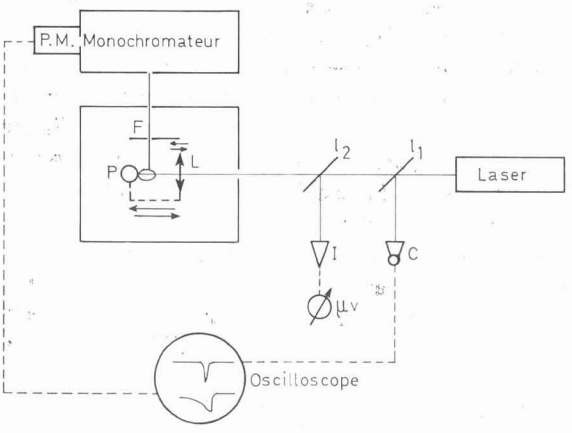

FIG. 1. — Dispositif expérimental.

2. Technique expérimentale. — Les différentes parties du montage sont indiquées sur la figure 1.

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/jphyscol:1973218

L'oscillateur laser a été réalisé au laboratoire. Il se compose d'un barreau actif en rubis, entouré d'un flash hélicoïdal. L'élément actif est refroidi par un courant d'air réfrigéré circulant coaxialement entre celui-ci et le tube éclair [4].

Le phénomène de déclenchement s'effectue à l'aide d'un verre saturable type RG10. Avec ce dispositif nous obtenons une impulsion dont la largeur à mi-hauteur est de 20 ns. Dans le présent travail, l'énergie employée était de 0,8 J, soit une puissance de crête de l'ordre de 40 MW ; la cadence de répétition était de 2 min.

Le faisceau émis par le laser est dévié en partie par une lame semi-transparente l_1 vers une cellule rapide (C) (CSF 9096, temps de montée < 2 ns) déclenchant l'oscilloscope et donnant la forme de l'impulsion. Une nouvelle partie du faisceau est déviée par une lame l_2 vers une cellule intégratrice (I) qui permet de contrôler l'énergie émise, ensuite le faisceau pénètre dans la chambre d'expérience.

La chambre d'expérience est en acier inoxydable, elle est de forme parallélépipédique et est dotée sur toutes ses faces latérales de hublots pour effectuer les réglages, il y règne un vide $\simeq 10^{-5}$ torr. A l'intérieur se trouve : la lentille de focalisation, le porte-échantillon et la fente de définition du rayonnement étudié ; la lentille de focalisation (L) est plan convexe, de focale 40 mm et si on admet que cette lentille concentre le faisceau sur une surface 1/10 mm^2, ceci conduit à un éclairement de 4×10^{10} W/cm^2. Un dispositif de télécommande permet d'effectuer le réglage de la focalisation.

Le porte-échantillon (P) reçoit le barreau de graphite cylindrique et il est animé d'un mouvement hélicoïdal, ce qui permet de déplacer la surface présentée à l'impact laser. On peut ainsi utiliser toute la surface de la cible, ce qui permet d'effectuer des expériences assez longues sans modifier le réglage et sans refaire le vide.

Il faut noter que le porte-échantillon et la lentille sont solidaires et animés d'un mouvement de translation devant la fente de définition (F).

La fente (F) est ouverte à 200 μ et définit une tranche de plasma de 250 μ ; elle permet de sélectionner avec une précision inférieure au dixième de millimètre l'endroit du plasma que nous voulons observer. L'intérêt de ce dispositif a déjà été démontré lors d'expériences précédentes [5].

La lumière émise par le plasma et définie par (F) est recueillie soit par un spectrographe (Hilger Medium) lorsque l'on veut enregistrer sur plaque le spectre du rayonnement entre 2 200 et 6 500 Å ; soit par un monochromateur à réseau (B et L 500 mm) lorsque l'on étudie l'évolution temporelle des signaux détectés. Nous avons généralement utilisé une bande passante de 5 Å. La lumière sortant du monochromateur est recueillie par un photomultiplicateur (PM) (type EMI 9558 QB) et le signal fourni par celui-ci est affiché sur un oscilloscope (Tektronix type 555).

La constante de temps de l'ensemble, PM, câble et oscilloscope, a été rendue négligeable devant la durée du phénomène à étudier.

La détection sur oscilloscope de l'impulsion laser et du signal du photomultiplicateur (PM) montre deux temps de transit globaux (optique et électrique) différents. Pour déterminer cette différence, nous avons fait l'étalonnage suivant : le monochromateur a été réglé sur la longueur d'onde d'émission du laser (6 943 Å), un décalage de 60 ns a été trouvé entre les impulsions recueillies dans les deux chaînes de mesure.

Nous avons déjà signalé ailleurs [5] l'intérêt qu'il y avait à adopter une géométrie telle que la nôtre. Dans celle-ci la fente de définition et la fente du monochromateur décrivent un axe z, la direction du laser qui lui est orthogonale décrit un axe y ; on peut ainsi définir avec précision la partie du plasma étudiée (Fig. 2). Dans ce qui suit nous définissons l'origine du système d'axe par le point d'impact du faisceau laser sur la cible.

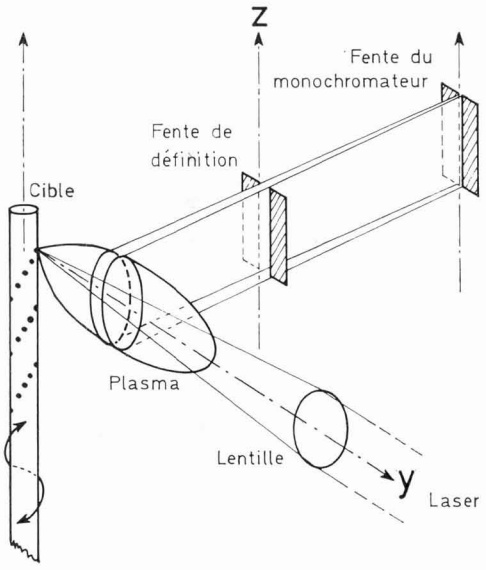

FIG. 2. — Dispositif de résolution spatiale.

3. **Résultats expérimentaux.** — Nous avons observé jusqu'à 18 bandes du système de Swan, transition d $^3\Pi_g \rightarrow$ a $^3\Pi_u$ de C_2, entre 4 685 Å et 6 191 Å, dont la bande 0, 0 à 5 165 Å. Cette émission moléculaire s'observe pour des tranches du plasma entre $y = 0$ et $y = 1$ mm avec une intensité globale décroissante entre ces deux valeurs. Nous observons également de nombreuses raies atomiques de CI, CII et CIII entre 2 300 et 6 600 Å et ceci pour des valeurs de y même supérieures à 10 mm.

Près de la cible, il est émis un intense spectre continu (FC) dont l'origine est principalement due au bremsstrahlung et au rayonnement de recombinaison des électrons et des ions [3]. Mais l'intensité de ce spectre continu diminue très rapidement en s'écartant de

la cible [4], [5] pour devenir, dans le cas du graphite, très faible à $y = 0{,}5$ mm. C'est donc pour des tranches de plasma à $y = 0{,}5$ mm que nous avons observé le comportement temporel de l'émission spectrale de C_2.

Dans une première série de mesures, avec une puissance laser effective de 40 MW nous avons constaté que la vitesse de décroissance de l'intensité de l'émission à 5 165 Å était beaucoup plus grande que celle trouvée par d'autres auteurs [6], [7], donnant dans notre cas une durée de vie $\tau(0, 0)$ inférieure à 100 ns.

Un examen de l'émission spectrale sur cliché photographique a montré que ce phénomène était dû à l'interférence par des raies atomiques de la transition $3s'\ ^4P_u$-$3p'\ ^4P_g$ de CII qui tombent dans la région spectrale de la bande 0, 0 de C_2. Nous avons constaté que ces émissions atomiques disparaissaient en atténuant l'intensité du faisceau laser soit par des filtres neutres, soit par défocalisation, soit par la combinaison des deux. Le densitogramme de la figure 3 montre ce comportement ; pour la focalisation f, et $f + 1$ mm l'émission principale est celle de l'ion C^+ à 5 145 Å et 5 151 Å. Pour $f + 2$ mm et $f + 3$ mm ces espèces ne s'observent plus, l'émission des bandes de Swan (0, 0), (1, 1) et (2, 2) devient prépondérante.

Nous avons donc repris nos mesures temporelles avec le faisceau laser atténué pour éviter les émissions atomiques qui interfèrent.

Les mesures sont effectuées à deux longueurs d'onde : d'une part, à 5 165 Å correspondant à la bande 0, 0 du système de Swan, d'autre part, à 5 180 Å, qui est une région spectrale en dehors des émissions moléculaires et atomiques et qui, par conséquent, ne devrait donner que le niveau du fond continu FC. Celui-ci, comme nous avons dit plus haut, n'est que de très faible intensité pour des observations à $y = 0{,}5$ mm. L'intensité du spectre continu FC et son évolution temporelle ne devant pas se modifier sensiblement entre 5 165 Å et 5 180 Å, nous avons soustrait les signaux obtenus sur des oscillogrammes pour les deux longueurs d'onde afin de déterminer S_c, le signal provenant uniquement de la bande 0, 0 de la transition de Swan de C_2.

Les résultats sont présentés sur la figure 4 où nous avons porté l'intensité de S_c en unités arbitraires et sur une échelle logarithmique, en fonction du temps en nanosecondes. De la pente de la droite qu'on peut tracer on tire une valeur de la constante de temps de la décroissance de l'émission de la bande 0, 0. Cette valeur est $\tau(0, 0) = 220 \pm 20$ ns.

Il faut également signaler que le début de l'émission à 5 165 Å est détectée en quasi-coïncidence avec le début de l'impulsion laser, compte tenu de l'étalonnage des temps de transit. Il est difficile de déterminer avec précision la contribution du fond continu FC dans les premières 10 à 20 ns après le début du signal détecté à 5 165 Å, mais au-delà de 20 ns on peut déterminer S_c sans ambïguité. L'existence d'un signal S_c, appréciable déjà à 20 ns, pourrait indiquer que le

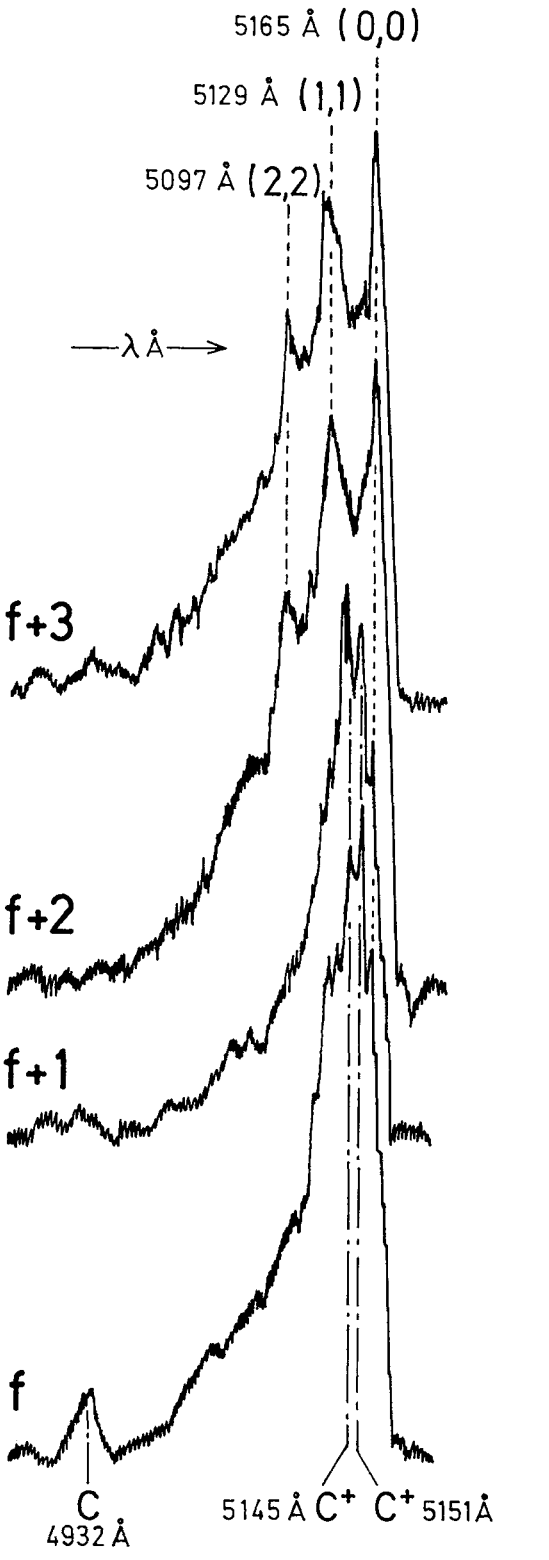

FIG. 3. — Densitogramme (plaque Ilford HP3) de l'émission vers 5 165 Å.

f : focalisation sur la cible.
$f + 1$ mm : distance focale + 1 mm.
$f + 2$ mm : distance focale + 2 mm.
$f + 3$ mm : distance focale + 3 mm.

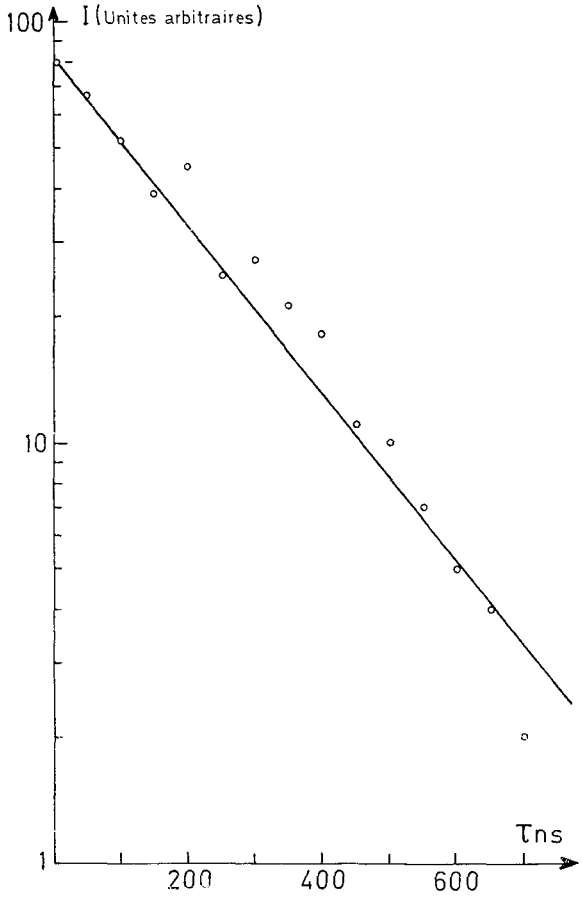

FIG. 4. — Décroissance de l'intensité de l'émission de la bande (0, 0) à 5 165 Å de C_2. Transition d $^3\Pi_g \rightarrow$ a $^3\Pi_u$.

C_2 est directement éjecté de la cible sous forme de molécule électroniquement excitée. Le signal S_c a un temps de montée de l'ordre de 120 ns ce qui indique que la formation de C_2 (d $^3\Pi_g$) s'étend au moins pendant cette période par éjection directe ou par excitation ultérieure. Malgré la complexité possible du mode de formation de C_2(d $^3\Pi_g$) nos résultats dans la partie décroissante du signal S_c sont compatibles avec une seule décroissance exponentielle.

4. **Discussion.** — 4.1 COMPARAISON AVEC D'AUTRES EXPÉRIENCES LASER. — Notre valeur pour la bande 0, 0 $\tau(0, 0) = 220 \pm 20$ ns est très différente de celle donnée par Jeunehomme et Schwenker [6] $\tau(0, 0) = 778$ ns. Dans leurs expériences sur le graphite dans le vide, ils ont utilisé un laser à rubis déclenché par prisme tournant. La durée des impulsions laser n'est pas indiquée dans leur publication mais il est mentionné que le laser employé émettait environ six impulsions en 2 μs. Leurs impulsions laser ont donc été en moyenne distantes de 400 ns, soit un temps représentant à peu près la moitié de la constante de temps de décroissance mesurée. Ceci conduit à penser que la formation de C_2(d $^3\Pi_g$) s'effectuait plusieurs fois pendant le temps de mesure ce qui rendrait très délicates l'analyse et l'interprétation de leurs résultats. D'autre part, si la décroissance n'était mesurée qu'après la dernière impulsion du train (il n'y a aucune précision à ce sujet dans la référence [6]), le régime de formation de la molécule excitée serait très différent du nôtre et s'éloignerait trop du régime de formation quasi instantanée qui est celui du modèle idéal dans ce genre de technique et qui est beaucoup mieux approché dans notre cas. Il nous semble, devant le manque de définitions des conditions expérimentales de Jeunehomme et Schwenker, que leurs résultats sont assez sujets à caution et en tout cas ils ne peuvent pas être considérés comme des tests valables pour la comparaison avec nos propres mesures.

Wentink et ses collaborateurs ont fait d'autres mesures sur C_2 par la technique laser [7], [8]. Dans une première série de mesures [7] effectuée sur le graphite avec des impulsions uniques ayant une puissance de crête de l'ordre de 10 MW, Wentink *et al.* ont obtenu $\tau(0, 0) = 324 \pm 28$ ns. Les conditions de focalisation du faisceau laser ne sont pas définies ; le degré de vide, non précisé, était probablement plus faible que 10^{-1} torr car mention n'est pas faite de l'apparition de bandes de CN qu'on observe à des pressions plus élevées [2], [9]. Des différences notables existent par rapport à nos conditions expérimentales. D'une part, le plasma est vu par leur monochromateur par l'intermédiaire d'une lentille, d'autre part, la zone d'observation est dans la direction du faisceau laser incident et non pas dans la direction perpendiculaire comme dans notre cas.

Dans un travail ultérieur, effectué dans un vide de 10^{-3} à 10^{-5} torr, Wentink, Pedersen et Diebold [8] ont obtenu une valeur de $\tau(0, 0) = 319 \pm 20$ ns. Le laser à rubis utilisé donnait de 3 à 5 impulsions d'une largeur à mi-hauteur de 80 ns, l'écart entre chaque impulsion étant de l'ordre de 20 à 30 μs, tandis que la puissance laser était de 2,4 à 3,9 MW. Le faisceau laser était focalisé sur la cible en graphite à l'aide d'une lentille de 50 cm de focale. De nouveau la tranche du plasma observé était dans la direction du faisceau laser incident et englobait la région depuis la surface de la cible jusqu'à une distance de 24 mm de celle-ci.

Dans leurs mesures, Wentink *et al.* (comme d'ailleurs Jeunehomme et Schwenker) ne semblent pas avoir fait des corrections pour le spectre continu (analogue à notre FC) dont la contribution devrait être relativement importante dans le signal détecté puisque leurs observations s'étendaient jusqu'à la surface de la cible, où cette émission de spectre continu est très intense. D'autre part, ils n'indiquent pas le temps de montée du signal à 5 165 Å, qui pourrait être, selon nous, de l'ordre de 300 ns dans leurs expériences si nous nous référons à leurs autres résultats [10] pour BaO (bande (3, 0) à 5 493 Å du système A′ Σ-X′ Σ) et VO (bandes du système $C^4\,\Sigma^-$-$X^4\,\Sigma^-$) pour lesquels les temps de montée sont

du même ordre de grandeur que les durées de vie mesurées (de l'ordre de 400 ns dans les deux cas).

Les différences dans les conditions expérimentales de Wentink *et al.* par rapport aux nôtres sont notables. D'une part, la largeur des impulsions laser, d'autre part l'étude avec leur dispositif d'observation d'une zone étendue du plasma en évolution devraient contribuer à accroître la durée de formation et de peuplement des molécules C_2 ($d^3\,\Pi_g$). Dans ce cas, il n'est pas étonnant que les valeurs de $\tau(0, 0)$ trouvées par Wentink *et al.* soient de 50 % plus élevées que la nôtre.

4.2 COMPARAISON AVEC D'AUTRES MESURES DIRECTES DE $\tau(0, 0)$. — La seule autre méthode directe qui a été employée pour la mesure de la durée de vie de $C_2(d\,^3\Pi_g)$ est celle du déplacement de phase (« phase shift ») [11] de l'émission modulée. Dans cette méthode, l'excitation des molécules, généralement au moyen d'un bombardement par électrons, est modulée sinusoïdalement. L'intensité du rayonnement émis se trouve modulée avec la même fréquence mais avec une phase relative qui est fonction de la durée de vie de l'état électronique émetteur.

Fink et Welge [12] ont formé des molécules C_2 excitées à l'état d $^3\Pi_g$ par bombardement électronique de l'acétylène à pression faible. L'énergie des électrons était dans le domaine 100 à 200 eV, la fréquence de modulation variait de 100 kHz à 600 kHz et la pression de l'acétylène de 2×10^{-3} torr à 8×10^{-3} torr. Des mesures ont été faites pour les séquences de bandes $\Delta v = v' - v'' = 0$ et $\Delta v = + 1$ de la transition de Swan de C_2, avec une bande passante de 40 Å. Une valeur de $\tau = 200 \pm 50$ ns a été obtenue pour les deux séquences. Cette valeur était indépendante des variations de la fréquence de modulation et de la pression de C_2H_2 dans les limites expérimentales indiquées plus haut ; ceci indique que les effets de population par cascade n'interviennent pas. Puisque les séquences sont assez compactes il est probable que plusieurs bandes ont été observées pour chaque séquence étudiée. La valeur $\tau = 200 \pm 50$ ns doit donc représenter une valeur moyenne pour la durée de vie de plusieurs niveaux v' de $C_2(d\,^3\Pi_g)$. La marge élevée dans l'erreur de mesure est due à la faible intensité de l'émission.

Des expériences analogues ont été faites par Smith [13] en utilisant l'éthylène ou le benzène comme gaz initial à des pressions entre 10^{-3} et 5×10^{-3} torr avec des électrons de 150 à 200 eV, modulés à des fréquences variant entre 540 et 1 710 kHz. Les mesures ont porté sur la séquence $\Delta v = + 1$ de la transition de Swan ; la largeur de la bande passante optique n'est pas indiquée. Smith obtient une valeur de $\tau = 170 \pm 20$ ns pour la séquence $\Delta v = + 1$.

Notre valeur obtenue par la technique de pyrolyse-laser, $\tau(0, 0) = 220 \pm 20$ ns est dans les limites d'erreur donnée par Fink et Welge $\tau = 200 \pm 50$ ns et s'approche de celles de Smith, $\tau = 170 \pm 20$ ns. Rappelons que les valeurs obtenues par la technique de déplacement de phase correspondent à des séquences de bandes et donc contiennent des contributions de plusieurs niveaux de vibration de l'état d $^3\Pi_g$, tandis que nos observations portent exclusivement sur la bande 0, 0. Il n'est pas impossible que le moment de transition électronique varie en fonction du niveau vibronique comme le proposent Mentall et Nicholls [14] pour le C_2 sur la base d'une analyse des intensités des bandes de Swan en absorption. Dans ce cas, la valeur de τ ($v' = 1$) serait plus faible que τ ($v' = 0$). Il est intéressant de noter que les erreurs de mesure seraient compatibles avec une diminution de τ pouvant aller jusqu'à 100 ns dans les travaux de Fink et Welge et jusqu'à 70 ns dans ceux de Wentink *et al.* [7]. Il n'est donc pas impossible que la valeur de τ ($v' = 1$) $= 170 \pm 20$ ns obtenue par Smith soit compatible avec notre valeur

$$\tau(0, 0) = 220 \pm 20 \text{ ns}$$

pour le niveau $v' = 0$ de $C_2(d\,^3\Pi_g)$.

Dans tous les cas, le rapprochement entre notre valeur et celles obtenues par la technique de déplacement de phase est encourageant. Il tend à confirmer la validité de la technique de pyrolyse laser appliquée aux mesures de durée de vie, malgré l'apparente complexité des phénomènes physiques en jeu. Cependant l'écart entre notre valeur et celles de Jeunehomme et Schwenker d'une part, de Wentink *et al.* d'autre part montre que dans la technique de pyrolyse-laser le choix des paramètres expérimentaux de montage et d'observation est très critique.

Mentionnons enfin que pour le C_2, d'autres valeurs de $\tau(0, 0)$ sont calculables à partir des valeurs expérimentales [15] ou théoriques [16] de la force d'oscillateur de la transition d $^3\Pi_g \rightarrow$ a $^3\Pi_u$. La dispersion des valeurs ainsi obtenues est très grande et mérite une discussion approfondie qui sera faite ailleurs.

Bibliographie

[1] BUU BAN, LEACH, S., TAIEB, G. et VELGHE, M., *J. Chim. Phys.* **64** (1967) 397.

[2] FRAD, A. and LEACH, S., *Chem. Phys. Lett.* **12** (1972) 599.

[3] READY, J. F., « Effects of High-Power Laser Radiation » (Academic Press, New York) 1971.

[4] VELGHE, M., Thèse CNAM (1969).

[5] DHEZ, P., JAEGLE, P., LEACH, S. and VELGHE, M., *J. Appl. Phys.* **40** (1969) 2545.

[6] JEUNEHOMME, M. and SCHWENKER, R. P., *J. Chem. Phys.* **42** (1965) 2406.

[7] WENTINK Jr T., MARRAM, E. P., ISAACSON, L. and SPINDLER,

R. J., « Experimental determination of molecular oscillator strengths » (AVCO Corp). Air Force Weapons Laboratory Report AFWL-TR67, 30, Vol. 1 (1967).

[8] WENTINK Jr, T., PEDERSEN, N. and DIEBOLD, G., « Radiative behavior of metal oxides in laser Blowoff. (Panametrics Inc.). Final report. Dasa 2704 under contract DASA 10.70-C-0155, 9 May 1971.

[9] FRAD, A., Thèse 3e cycle, Orsay, 1970.

[10] WENTINK, T. and DIEBOLD, G., « Laboratory investigation of absolute intensity constants of metallic and alkaline earth oxides by non shocktube methods ». Panametrics contract N° F 19628-69-C 0172.

[11] LAWRENCE, G. M., JQSRT **5** (1965) 359.
LAWRENCE, G. M. and SAVAGE, B. D., *Phys. Rev.* **141** (1966) 67.

[12] FINK and WELGE, *J. of Chem. Phys.* **46** (1967) 4315.

[13] SMITH, W. H., *Astrophysical J.* **156** (1969) 791.

[14] MENTALL, J. E. and NICHOLLS, R. W., *Proc. Phys. Soc. (London)* **86** (1965) 873.

[15] ARNOLD, J. O., JQSRT **8** (1968) 1781.

[16] CLEMENTI, E., *Astrophysical J.* **132** (1960) 898.