



HAL
open science

Intensité et largeur de raies ou bandes d'absorption dans l'infrarouge

J. Vincent-Geisse

► **To cite this version:**

J. Vincent-Geisse. Intensité et largeur de raies ou bandes d'absorption dans l'infrarouge. Journal de Physique et le Radium, 1956, 17 (1), pp.63-71. 10.1051/jphysrad:0195600170106300 . jpa-00235309

HAL Id: jpa-00235309

<https://hal.science/jpa-00235309>

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.

EXPOSÉS ET MISES AU POINT BIBLIOGRAPHIQUES

INTENSITÉ ET LARGEUR DE RAIES OU BANDES D'ABSORPTION DANS L'INFRAROUGE.

Par M^{me} J. VINCENT-GEISSE,
Laboratoires de Recherches Physiques, Sorbonne.

Sommaire. — Cette mise au point complète un exposé paru précédemment [1] sur le même sujet, la question ayant considérablement évolué en six ans au point de vue expérimental. Nous y avons joint une étude de la largeur de raie, car plusieurs travaux récents ont montré qu'intensité et largeur se déterminaient souvent simultanément.

Nous avons, dans un exposé précédent [1] (nous le désignerons par I) rappelé les travaux effectués sur les intensités de raies d'absorption dans l'infrarouge, aux points de vue théorique et expérimental et nous aboutissions aux conclusions suivantes : L'étude théorique de ce problème était bien avancée mais les mesures présentaient de telles difficultés qu'elles restaient peu nombreuses et peu précises et n'avaient tenté jusque là que des expérimentateurs curieux, sans but bien défini. La situation est maintenant inversée grâce à l'extraordinaire développement de la technique infrarouge. On dispose, à l'heure actuelle, de spectrographes nombreux, bien équipés, permettant des mesures rapides et précises. Les déterminations d'intensité effectuées pendant ces six dernières années sont plus nombreuses que dans toute la période précédente. C'est maintenant la théorie qui se trouve en retard, car on se heurte à de grosses difficultés mathématiques dès que l'on aborde des molécules qui ne sont plus très simples. D'autre part, la nécessité de mesurer des intensités se fait sentir dans plusieurs domaines et donne lieu à des utilisations nouvelles. Nous indiquons donc, dans cet exposé, tous les travaux qui ont, à notre connaissance, paru depuis 1949 ; nous y joindrons ceux relatifs aux intensités de bandes, plusieurs mémoires étudiant les deux questions à la fois. Enfin nous traiterons un sujet que nous n'avions pas abordé la dernière fois, celui de la largeur des raies. La définition même de l'intensité suppose une raie de largeur finie ; plusieurs auteurs sont amenés à faire des hypothèses sur la forme de la raie et à introduire sa largeur dans leurs calculs d'intensités. Les deux questions se révèlent donc étroitement liées.

Nous partagerons cet exposé bibliographique suivant le schéma suivant :

- Calcul théorique des intensités.
- Calcul théorique des largeurs de raies.
- Mesure des intensités
 - des bandes de vibration des liquides,
 - des bandes de vibration rotation des gaz,
 - sans structure fine,
 - avec structure fine.

- Mesure des largeurs de raies
 - directe,
 - indirecte.
- Utilisation des mesures d'intensité.

Rappel de définitions. — *Coefficient d'absorption.* k_ν pour une radiation monochromatique de fréquence ν . Il est défini par la loi de Lambert :

$$E_t = E_i e^{-k_\nu x} \quad (1)$$

où E_i et E_t représentent les énergies tombant dans les mêmes conditions sur le récepteur en l'absence ou en présence du corps absorbant d'épaisseur x . k_ν ne dépend pas de x .

Largeur de raie. — Soit une raie d'absorption (fig. 1). Elle est caractérisée par une certaine fonction $k(\nu)$; en pratique, on a cherché quelles fonctions simples

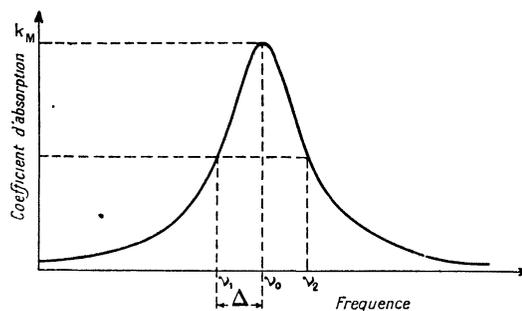


FIG. 1.

pouvaient le mieux représenter une raie ; les plus utilisées ont été celles de Lorentz et de Gauss.

Équation de Lorentz :

$$k = \frac{B}{\Delta^2 + (\nu - \nu_0)^2} \quad (2)$$

Équation de Gauss :

$$k = C e^{-\frac{(\nu - \nu_0)^2 \text{Log } 2}{\Delta^2}} \quad (3)$$

Pour définir complètement une raie, il suffit d'indiquer sa forme générale, celle de Lorentz, par exemple, et de donner deux constantes dont l'une sera Δ , demi-largeur à mi-hauteur, et l'autre la valeur maximum de k par exemple ou l'intensité totale.

Il ne s'agit évidemment que d'une première approximation ; en réalité, aucune formule simple ne représente parfaitement une raie réelle. Étant donné, toutefois, que la dispersion des instruments actuels est trop faible pour permettre une étude directe de la forme des raies, cette approximation sera suffisante dans la plupart des problèmes considérés. S'il s'agit d'une bande au lieu d'une raie, on peut toujours parler de forme et largeur de cette bande mais il sera encore plus difficile de la représenter avec exactitude par une équation simple.

Intensité α . — Elle est définie comme l'intégrale du coefficient d'absorption

$$\alpha = \int_0^\infty k_\nu d\nu. \quad (4)$$

En pratique k_ν est nul en dehors d'un petit intervalle ν_1, ν_2 , et on peut prendre l'intégrale entre deux limites finies.

Absorption totale A . — C'est l'intégrale de l'énergie absorbée.

$$A = \int_0^\infty \left(1 - \frac{E_i}{E_t}\right) d\nu \quad (5)$$

Quand x tend vers 0, il existe une relation simple entre α et la limite de A . Bourgin [I, 22] a montré que l'on avait

$$\alpha = \lim_{x \rightarrow 0} \left(\frac{A}{x}\right). \quad (6)$$

Unités. — Suivant que ν représente une fréquence ou un nombre d'onde, α s'exprime en cycles/cm ou en cm^{-2} (K^2 en employant la nouvelle notation). Dans cette deuxième hypothèse, on obtient, pour ν comme pour α , des nombres d'un ordre de grandeur commode. C'est pourquoi on utilise, dans tous les travaux récents sur les intensités, nombres d'ondes à la place de fréquence.

Calcul théorique des intensités. — La question a fait relativement peu de progrès ; si nous avons tout de même d'assez nombreux travaux à citer, ils concernent presque exclusivement les molécules diatomiques. Celles-ci présentent un regain d'intérêt, car elles interviennent dans l'atmosphère solaire et dans les flammes ; dans ces deux cas, on est en présence de hautes températures ; il intervient des états de nombres quantiques élevés et les approximations anciennes, valables dans les conditions habituelles du laboratoire, ne sont plus acceptables. Il nous faut citer en premier lieu, le travail de Crawford et Dinsmore [2] complétant celui, plus ancien, de Dunham [I, 55]. Ces auteurs calculent l'intensité des raies de la bande fondamentale et des deux premiers harmoniques ; ils tiennent compte des deux types d'anharmonicité, mécanique et électrique, de la variation de fréquence le long de la bande, de toutes les transitions de vibration $\nu \rightarrow \nu + n$ et même de l'émission spontanée. Pour la distribution d'intensité à l'intérieur de la bande, le calcul n'apporte toutefois rien de nouveau, car il ne tient pas compte de

l'interaction entre rotation et vibration, due à l'accélération de Coriolis ; or ce dernier terme ne peut être négligé dès que le nombre quantique de rotation n'est plus relativement petit. Ce travail a été récemment complété dans deux directions ; Herman et Shuler [3] calculent les intensités des transitions entre niveaux excités, au moyen d'un potentiel de Morse puis d'un développement en série de Mac Laurin, mais toujours sans tenir compte de la rotation. Herman et Rubin [4] puis Herman, Silverman et Wallis [5, 6] calculent l'interaction de rotation-vibration dans les raies de la bande fondamentale et des premiers harmoniques, les uns au moyen du potentiel de Morse, les autres en développant fonction potentielle et moment électrique en série au voisinage de la position d'équilibre. Nous ne reviendrons pas sur les formules générales maintenant bien connues (1), mais nous dirons par contre quelques mots des résultats de ces différents calculs de perturbation qui présentent, en plus de l'intérêt pratique signalé plus haut, un évident intérêt théorique.

Désignons par γ la constante $\gamma = \frac{h}{4\pi^2 m r_e^2 \nu_e}$ où les lettres ont les significations suivantes :

h constante de Planck,

m masse réduite,

r_e valeur à l'équilibre de la distance des deux noyaux,

ν_e fréquence de vibration pour des mouvements infiniment petits.

Remarquons que si l'on écrit la fréquence de la n^{e} raie de la bande sous la forme $\nu = \nu_e \pm n \nu_r$, on a

$$\gamma = \frac{\nu_r}{\nu_e}.$$

Oppenheimer [I, 49] avait trouvé pour la bande fondamentale un facteur correctif de la forme suivante

$$F_{K, K-1} = 1 + 4 \gamma K$$

$$F_{K-1, K} = 1 - 4 \gamma K.$$

Nous voyons immédiatement que ce terme peut être nettement différent de 1, si K est assez grand et, de plus, qu'il donne toujours une correction de même sens ; l'intensité des raies de la branche R est diminuée et celle des raies de la branche P augmentée. Les travaux récents fournissent des résultats moins simples. Herman et Wallis [5] obtiennent

$$F_{K, K-1} = 1 + 4 \gamma \theta K$$

$$F_{K-1, K} = 1 - 4 \gamma \theta k.$$

où $\theta = M_0/M_1 r_e$, M_0 et M_1 étant les deux premiers coefficients du développement du moment électrique dipolaire. Ce nouveau facteur θ peut être très différent de 1 et même négatif. Donc la correction sera positive ou négative suivant le signe de θ . Ce dernier résultat est important car, M_0 étant connu par ailleurs et M_1^2 calculé à partir de l'intensité globale de la bande, la mesure du facteur F , si elle est possible, donnera le signe de M_1 . Enfin Herman et Rubin trouvent un terme correctif comprenant encore un facteur supplémentaire. Des mesures précises d'intensité de raie seraient utiles pour confirmer l'une ou l'autre de ces théories.

Sur les molécules diatomiques, on trouve encore un travail de Ta You Wu [8] relatif à l'intensité de la

(1) On peut voir par exemple à ce sujet la référence [7] Les considérations données dans cet article sont maintenant largement dépassées mais fournissent précisément l'aspect de la question avant les récents travaux théoriques

bande fondamentale et des premiers harmoniques de la molécule HD observées auparavant par Herzberg. Enfin Matossi [9] s'attaque à un problème différent : à partir de mesures d'intensité on peut obtenir la valeur numérique des premiers termes du développement du moment électrique ; mais jusqu'à présent, aucune comparaison avec la théorie n'était possible. Matossi les calcule pour un certain nombre de molécules très simples en considérant le modèle classique du dipôle et l'action de dipôles induits.

A part cela on ne rencontre plus que des travaux dispersés, se rapportant à quelques cas particuliers. En ce qui concerne les molécules comprenant plus de deux atomes, nous avons vu que déjà le calcul de l'intensité relative des raies présentait de grosses difficultés, même en négligeant toute interaction entre rotation et vibration. Gerhard et Dennison [10] calculent pratiquement, et d'une manière approximative, l'intensité des raies de vibration-rotation d'un rotateur symétrique, en remplaçant dans les formules générales, les sommations par des intégrales. Lide [11] et Allen [12] dans le cas de rotateurs légèrement asymétriques, donnent une extension des calculs de Cross, Hainer et King [1, 61]. Enfin, en ce qui concerne l'intensité des bandes de vibration, on trouve le travail de Nielsen [13] relatif aux bandes du groupement CO_2 , et celui de Higgs [14] s'appliquant aux molécules en forme d'hélice infinie, Crawford [15] détermine la relation qui existe entre les intensités des bandes de deux molécules isotopiques. Eggers [16] explique l'anomalie d'intensité présentée par les bandes fondamentales de l'éthylène au moyen de l'intervention de termes électroniques.

Le grand problème qui reste à résoudre est celui de l'intensité des bandes de combinaison ; il n'a été tenté que dans des cas particuliers. Eggers et Crawford [17], par exemple, ont déterminé l'intensité de plusieurs harmoniques et bandes de combinaison des molécules CO_2 et N_2O .

Calcul théorique des largeurs de raies. — Le problème a donné lieu à une abondante littérature. En effet, le nombre de causes provoquant l'élargissement des raies est assez élevé. Suivant la molécule étudiée, les conditions physiques, la région du spectre envisagée, l'une ou l'autre de ces causes prédomine. La question de la largeur des raies de vibration-rotation n'est qu'un cas particulier de ce vaste problème, et nous nous contenterons ici, un peu arbitrairement, de citer les auteurs qui ont étudié spécialement le cas des raies dans le spectre infrarouge.

Nous ferons toutefois une exception en faveur de Lorentz [18]. Celui-ci a été le premier à calculer l'élargissement causé par les collisions et la forme de la raie correspondante, à laquelle son nom reste attaché est celle que l'on a observée le plus souvent en infrarouge.

Dennison [1, 25] a montré que les raies observées s'interprétaient bien en supposant que l'élargissement était dû à l'interruption du mouvement des atomes par les chocs moléculaires ; la forme de raie proposée se rapproche de celle de Lorentz.

Dans le cas de molécules fortement polaires, le problème se complique et la largeur de raie, beaucoup plus grande que le laisserait prévoir le seul effet de Lorentz, résulte de nombreuses interactions moléculaires, et n'est pas la même pour toutes les raies d'une

même bande. Watson et Margenan [19] montrent que l'effet d'alignement des dipôles explique à lui seul la largeur des raies de HCN. Lindholm [20] y ajoute la résonance de rotation et trouve que, pour HCl, il faut de plus tenir compte de l'effet d'induction et des forces de dispersion de London. Foley [21] reprend ces différents calculs sur les bases de la nouvelle mécanique quantique, et les applique au cas particulier de HCN. Anderson [22] calcule, dans le cas de HCN et HCl, les effets de la résonance de rotation et de l'alignement des dipôles par un procédé donnant une meilleure approximation que celui de Lindholm ; il tient compte du fait que des transitions peuvent être provoquées par des collisions entre molécules. Enfin Matossi [23] montre que la largeur des raies de la vapeur d'eau s'explique par le seul phénomène de couplage des oscillateurs.

D'une manière générale, la forme d'une raie de vibration rotation dans l'infrarouge est représentée avec une approximation suffisante, par la formule de Lorentz (2). Celle-ci, rigoureuse en principe lorsque l'effet des chocs prédomine, est encore acceptable lorsque d'autres causes d'élargissement s'ajoutent à la première.

Mesure des intensités. — Nous avons déjà vu qu'elle présentait de grosses difficultés. En effet les formules (1) et (4) donnent la méthode théorique de mesure des intensités. Si, dans une position donnée du spectrographe, le rayonnement qui tombe sur la pile peut être considéré comme monochromatique, on mesure k en chaque point, et ensuite on calcule l'aire comprise entre la courbe donnant le coefficient d'absorption en fonction de v et l'axe des abscisses. La validité de l'hypothèse faite se vérifie facilement ; en effet, d'après (1) et (4), l'intégrale doit être proportionnelle à l , puisque α ne dépend pas de l . En l'absence d'association intra ou inter-moléculaire, toute déviation par rapport à la loi de Lambert indique que le rayonnement ne peut être considéré comme monochromatique. Les principaux facteurs, qui déterminent les conditions d'application de la loi de Lambert, sont la dispersion du spectrographe, la largeur des fentes d'entrée et de sortie, et la largeur de la raie ou de la bande considérée. Chacun de ces trois facteurs pouvant varier à peu près indépendamment des deux autres et dans de très grandes proportions, le nombre de cas expérimentaux est très élevé, ce qui explique le grand nombre de mémoires traitant ce problème.

Pour que la loi de Lambert soit applicable, k doit pouvoir être considéré comme constant dans tout l'intervalle spectral couvert par la fente, autrement dit, la largeur de fente dans le spectre doit être beaucoup plus petite que la largeur de la raie ; s'il s'agit d'un liquide, les bandes sont relativement larges et la condition peut être sensiblement vérifiée avec un appareil très dispersif et une fente fine ; s'il s'agit d'un gaz, au contraire, on a affaire à des raies fines et la condition sera en général impossible à remplir. Nous étudierons donc séparément ces deux cas. D'une manière générale, on peut dire qu'aucune méthode vraiment nouvelle n'a été imaginée ; en particulier, il ne semble pas que l'on puisse, dans les mesures absolues, supprimer l'extrapolation à longueur ou pression nulles. Toutefois de nombreuses améliorations ont été apportées aux méthodes existantes, permettant de faire

rentrer les mesures d'intensité dans le domaine pratique.

1) **BANDES DE VIBRATION DES LIQUIDES** — Au point de vue expérimental, le cas des liquides se présente, *a priori*, comme le plus facile et les mesures d'intensité ont pris, ces dernières années, une grande extension. Si l'on met à part quelques rares études à basse température, la largeur de bande est ici constante et, en général, supérieure à la largeur de fente.

Nous passerons en revue les différents travaux effectués en insistant sur la méthode utilisée, puisque c'est elle qui nous intéresse plus directement.

En 1935, Liddel, Wulf et Hendricks [24, 25] calculent l'intégrale du coefficient d'absorption pour un grand nombre de composés contenant les groupes NH et OH, mais sans faire de correction de largeur de fente. Peu après, Fox et Martin [26] mesurent le coefficient d'extinction moléculaire de beaucoup de bandes OH d'alcools et de phénols. A cette même date environ, débutent les importants travaux de R. Mecke et de ses collaborateurs [27] et [I, 30 à 33] se rapportant à de nombreux composés et en particulier à l'étude de la liaison CH. Ils mesurent l'intensité d'une bande en utilisant directement les définitions (1) et (4), grâce à un spectrographe à réseau très dispersif et une fente fine. En appliquant la méthode, aux harmoniques successifs d'une même bande, ils étudient la variation du moment dipolaire de la liaison au voisinage de la position d'équilibre. A. M. Vergnoux [I, 14] fait une étude un peu semblable sur la bande OH de certains alcools et phénols ; elle mesure l'absorption totale en fonction de la concentration.

Thompson et ses collaborateurs [28, 29] étudient l'intensité absolue de nombreux dérivés du benzène pour en déduire le moment dipolaire de la liaison CH. La méthode est la même que celle de Mecke, mais, afin d'éliminer l'erreur due à la largeur finie de la bande, ils font de plus une extrapolation au zéro.

Richards et Burton [30] utilisent un procédé un peu différent. Au lieu d'effectuer un calcul d'aire, toujours pénible, ils remarquent que les courbes obtenues pour la densité optique sont représentées assez bien par une équation de Gauss (3) et calculent alors l'aire d'après l'ordonnée au sommet. Ils étudient de cette manière quelques composés comprenant des liaisons N—H et C=O. A quelques perfectionnements près, c'est encore la même méthode qu'emploie Francis [31] dans l'étude de nombreux composés, carbures, alcools, cétones, esters.

Amat [32] au contraire, indique un procédé tout à fait différent ; l'utilisation d'une fente large recouvrant la bande rend inutile le calcul d'une aire ; l'absorption totale A (5) se mesure ainsi aisément, et ensuite on extrapole A à concentration nulle.

Plus récemment encore, d'autres auteurs, afin d'éviter l'utilisation de plusieurs concentrations ou longueurs de cuves et l'extrapolation au zéro, cherchent la relation qui existe entre l'absorption mesurée et l'intensité réelle d'une bande. Pirlot [33] suppose que la densité optique se représente par une courbe de Lorentz, Philpotts, Thain et Smith [34] par une courbe de Gauss comme Richards et Burton. Willis [35] suppose que c'est l'absorption qui est donnée par une courbe de Gauss et calcule l'absorption lue en fonction

de l'absorption réelle, la largeur de bande lue en fonction de la largeur réelle. Enfin Ramsay et ses collaborateurs [36, 37] supposent, comme Pirlot, que le coefficient d'absorption est représenté par une courbe de Lorentz et en déduisent plusieurs méthodes graphiques de mesure des intensités, soit par intégration directe de l'équation de Lorentz, soit par extrapolation au zéro. Ces méthodes sont appliquées à des bandes C=O et comparées entre elles. Barrow [38] utilise le procédé de Ramsay dans la détermination des moments dipolaires de diverses liaisons C=O Flett [39] mesure les intensités relatives des bandes de vibrations de valence CH de différents composés aromatiques.

Enfin nous citerons l'article de Martin [40] qui discute d'une manière générale la précision obtenue dans les mesures d'intensité.

2) **BANDES DE VIBRATION-ROTATION DES GAZ.** — Lorsqu'il existe une structure fine, qu'elle soit visible ou non sur le spectre, toute mesure d'intensité devient très difficile car le domaine spectral recouvert par la fente peut comprendre une et même plusieurs raies, le rayonnement n'est plus du tout monochromatique et les équations fondamentales ne s'appliquent pas. Si nous recherchons, comme c'est souvent le cas, la seule intensité globale d'une bande, il est intéressant de supprimer cette structure fine. Ceci se réalise très simplement en ajoutant au gaz absorbant un gaz étranger non absorbant, à pression convenable. La largeur de raie se trouve, en première approximation, proportionnelle à la pression. Donc les raies s'élargiront et la structure fine disparaîtra à partir d'une pression limite d'autant plus basse que les raies sont plus serrées.

a) *Bandes sans structure fine.* — Nous avons cité précédemment le travail de Wilson et Wells [I, 19]. Leur méthode s'est montrée féconde et a donné lieu, ces dernières années, à de nombreuses applications. Rappelons-en rapidement le principe ; ces auteurs commencent par supprimer toute structure fine comme nous l'avons indiqué plus haut ; ensuite ils appliquent la formule (4), Soit I l'intensité réelle par unité de pression $\alpha = I p$ et l'on a

$$I = \frac{1}{px} \int_0^\infty \text{Log} \frac{E_i}{E'_i} dv \quad (7)$$

En réalité on ne lit pas la transmission réelle $\frac{E_i}{E'_i}$,

mais une transmission apparente $\frac{E'_i}{E''_i}$ et l'on calcul une intensité apparente

$$J = \frac{1}{px} \int_0^\infty \text{Log} \frac{E'_i}{E''_i} dv$$

au moyen d'un calcul d'aire unique, facile si les spectres sont pris sur papier logarithmique. Lorsque px tend vers 0, J tend vers I , à condition que E_i et $\log \frac{E_i}{E'_i}$ soient sensiblement constants dans l'intervalle couvert par la fente. Wilson et Wells extrapolaient à pression partielle nulle pour le gaz absorbant, la pression totale étant maintenue constante au moyen d'un gaz inerte.

La méthode a été utilisée par de nombreux auteurs ; Wells et Wilson [41] et leurs collaborateurs Thorn-dike [42] et Robinson [43] ont mesuré ainsi l'intensité

de bandes de N_2O , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , CS_2 , OCS . Nizon et Cross [44] l'appliquent à C_2N_2 et HCN , Callomon, Mac Kean, Thompson et Borrow [45, 46, 47] à N_2O , CS_2 , OCS , C_2H_2 , et aux halogénures de méthyle, Eggers et Crawford [17] à CO_2 et N_2O , Hyde et Hornig [48] à HCN et DCN , Schatz et Hornig [49] à CF_4SiF_4 et SF_6 ; Williams [50] à C_3O_2 , Wingfield et Straley [51] à C_2H_2 , C_2D_2 et OCS , Williams, Person et Crawford [52] à C_2F_6 , Brooks et Crawford [53] à $BrCl$ et ICl , Hisatsune et Eggers [54] au formaldéhyde.

Enfin une variante de la méthode précédente a été proposée et appliquée avec succès par Penner et Weber [55, 56, 57]. Ceux-ci reprenant les calculs de Wells et Wilson, montrent que J tend vers I , à produit px constant, lorsque la pression totale augmente. Leur procédé de mesure consiste à opérer à une très forte pression totale, telle que pxJ soit fonction linéaire de px ; il est alors très facile de calculer I . Penner et Weber étudient ainsi CO , NO , CO_2 , HBr et HCl . Welsh, Pashler, Dunn et Sandiford [58, 59] appliquent à la mesure de l'intensité de la bande de NH_3 à 3,3 μ une méthode un peu semblable. Enfin Goody et Wormell [60] ont mesuré l'intensité de bandes de N_2O non résolues, par calcul de l'absorption totale et extrapolation au zéro.

b) *Bandes avec structure fine.* — Ce cas est le plus difficile à cause de la finesse des raies. Rappelons la vieille méthode de Bourgin [I, 22, 23] qui représente le premier essai de définition et de mesure d'une intensité absolue en infrarouge; Bourgin mesurait l'absorption totale A pour plusieurs cuves de longueur x variable et extrapolait A/x au zéro (5), (6). Jusqu'à ces dernières années, cette méthode, excellente en son principe, mais longue et fastidieuse en pratique, a été la seule utilisée. Goldberg Mohler et Donovan [61] l'ont appliquée récemment au méthane dans de très bonnes conditions. Ces auteurs emploient aussi un autre procédé; ils élargissent les raies par addition d'un gaz étranger de manière à ce que la largeur de raie soit grande par rapport à la largeur de fente, mais petite par rapport à la distance de deux raies. L'intensité se mesure alors par application directe de la formule (4). Locke et Herzberg [62] déterminent, eux aussi, l'intensité de la bande fondamentale de CO par la méthode de Bourgin et en déduisent, d'après l'absorption du spectre solaire, la quantité de CO contenue dans l'atmosphère.

Tous ces procédés présentent l'inconvénient d'exiger la mesure d'une aire pour chacune des raies envisagées; deux méthodes récentes évitent cette difficulté. D'une part, M^{me} Grenier-Besson et Amat [63] appliquent, au cas de l'iodure de méthyle gazeux, la méthode déjà décrite pour les liquides [32], mais celle-ci est ici plus délicate à employer. D'autre part, nous avons nous-même mis au point un nouveau procédé [64] comportant, comme le précédent, l'utilisation d'une fente large couvrant complètement une raie. Si a désigne la largeur de fente dans le spectre et T la transmission minimum au centre de la raie, lorsque x tend vers 0, l'expression $a(1 - T)/x$ tend vers l'intensité α .

$$\alpha = \lim_{x \rightarrow 0} \left[\frac{a(1 - T)}{x} \right]_{x=0} \quad (8)$$

Dans les deux cas il est nécessaire de connaître la

valeur de la largeur de fente dans le spectre mais, malgré ce petit inconvénient, ces méthodes sont beaucoup plus commodes et rapides que celles nécessitant des mesures d'aires. Par contre, il ne semble pas que l'on puisse, dans les mesures absolues, supprimer l'extrapolation à longueur ou pression nulles; il faudrait pour cela, posséder des spectrographes beaucoup plus dispersifs que tous ceux dont on a disposé jusqu'à présent.

Signalons enfin la mesure, par Benedict et Silverman [65] de l'intensité des raies de la bande de l'eau à 2,7 μ ; les nombres obtenus diffèrent de ceux que l'on a calculés théoriquement; les raies de la branche P sont trop fortes, celles de la branche R trop faibles, la différence augmentant avec le nombre quantique de rotation; les auteurs n'indiquent pas le procédé auquel ils recourent.

Conclusion. — Devant un nombre aussi considérable de travaux, il nous reste à conclure. Les procédés utilisés sont nombreux et divers mais certains se montrent assez proches les uns des autres pour qu'on puisse tenter une classification.

DANS LE CAS DES LIQUIDES, les méthodes proposées peuvent se diviser en trois groupes:

a) Mesure, en chaque point du spectre, du coefficient d'absorption k et calcul de l'aire sous la courbe $k(\nu)$. Si la fente est très fine, on a directement l'intensité; si la fente n'est pas très fine, il faut faire une extrapolation à longueur ou pression nulle. Dans ce cas, on utilise directement les équations (1) et (4), qui, combinées, fournissent la relation

$$\alpha = \frac{1}{x} \int_0^\infty \text{Log} \frac{E_i}{E_t} d\nu \quad (9)$$

b) Représentation de la courbe $k(\nu)$ ou $E_t(\nu)$ par une équation bien choisie, de Gauss ou de Lorentz, en général. L'aire cherchée est alors une fonction connue de l'ordonnée au sommet. On utilise par exemple les relations (2) et (4) et l'on obtient

$$k = \frac{\alpha \Delta}{\pi[\Delta^2 + (\nu - \nu_0)^2]} \quad (10)$$

c) Utilisation d'une fente large. L'absorption totale A est encore fonction de l'ordonnée au sommet mais, ici, il n'y a pas d'hypothèse à faire sur la forme de la bande, la relation obtenue reste valable quelle que soit cette forme [32].

DANS LE CAS DES GAZ. Si nous nous intéressons à la seule intensité globale de la bande, nous nous débarrassons de la structure fine au moyen d'un gaz étranger. C'est la méthode de Wilson et Wells (ou sa variante, procédé Penner-Weber, si l'on a la possibilité d'atteindre de très fortes pressions).

Si nous nous intéressons à l'intensité de chacune des raies, nous avons le choix entre deux procédés:

a) Utilisation d'une fente aussi fine que possible (Méthode de Bourgin). Pour chaque raie on mesure l'aire A et on extrapole A/x à longueur nulle.

b) Utilisation d'une fente large recouvrant une raie; on n'a plus aucune aire à mesurer mais il faut encore effectuer une extrapolation au zéro et, d'autre part, connaître en valeur absolue la largeur de fente dans le spectre [32 et 64].

D'une manière générale, ce sont les conditions expérimentales et, plus particulièrement, la dispersion du spectrographe utilisé qui nous permettront de choisir entre ces différentes méthodes.

REMARQUE. — Il faudrait citer aussi les recherches des Russes Eliashevish et Wolkenstein en particulier ; nous ne le ferons pas, n'ayant eu connaissance de leurs travaux que par l'intermédiaire de résumés trop succints.

Mesure des largeurs de raies. — 1) **DIRECTE.** — Elles sont peu nombreuses. Les raies étant très fines, il faut disposer d'un spectrographe très dispersif et d'une fente extrêmement étroite. Les premières mesures ont été faites en 1934 sur l'acide cyanhydrique dans l'infrarouge photographique et par deux groupes d'expérimentateurs, Herzberg et Spinks [66, 67] d'une part, Cornell et Watson [68, 69] d'autre part. Ils ne sont pas d'accord sur les résultats ; mais ceux-ci semblent peu sûrs, la largeur de la fente dans le spectre étant voisine de celle de la raie. Chao [70], à peu près à la même époque, étudie les raies de NH_3 dans le proche infrarouge, mais ne donne qu'un ordre de grandeur de Δ . Dans tous ces travaux on obtient pour 2Δ des valeurs comprises entre 0,5 et 1,5 cm^{-1} à la pression atmosphérique.

L'acide cyanhydrique est de nouveau étudié quelques années plus tard par Lindholm [20], en même temps que l'acide chlorhydrique. Dans le cas de ces corps, fortement polaires, on observe une grande largeur, qui n'est pas explicable au moyen du seul élargissement par chocs.

En 1944, Adel et Barker [71] mettent au point un nouveau procédé ; ils mesurent la largeur des raies de N_2O avec une très petite largeur de fente dans le spectre, obtenue grâce à une incidence oblique sur le réseau ; ils obtiennent $\Delta \approx 0,07 \text{ cm}^{-1}$. Depuis, la méthode a été appliquée par Adel [72] à d'autres gaz, vapeur d'eau, gaz carbonique, ammoniac ; cet auteur trouve dans tous les cas pour Δ des nombres compris entre 0,10 et 0,12 cm^{-1} .

2) **INDIRECTE.** — A cause de la difficulté de ces mesures directes, un grand nombre de procédés indirects ont été proposés. Nous les classerons en deux groupes,

a) *La structure fine est visible*, mais la fente étant plus large que la raie, on n'observe pas le profil réel. Il faut faire une hypothèse sur la forme de la raie, et, tenant compte de la largeur de fente, calculer l'absorption lue en fonction du paramètre Δ . La comparaison avec l'expérience permet alors le calcul de Δ .

Si l'intensité α n'est pas connue, on doit opérer à quantité de gaz absorbant constante, de manière à ne pas faire varier l'absorption réelle du gaz.

Dès 1925, G. Becker [I, 36] étudie, à ce sujet, la bande fondamentale de HCl, il observe la variation de l'absorption avec la pression totale et suggère qu'elle est due à la variation de la largeur de raie avec les chocs moléculaires. Il propose une courbe de Gauss (3) pour représenter la forme d'une raie, et trouve que 2Δ est compris entre 3 et 12 cm^{-1} valeur beaucoup trop grande, comme on le montrera dans la suite ;

Si α est déjà connu, les conditions expérimentales peuvent être à peu près quelconques. C'est ainsi qu'en

1927, Bourgin [I, 22, 23] calcule 2Δ pour HCl et obtient 0,7 cm^{-1} ; il suppose que la raie a la forme de Lorentz [2]. Un peu plus tard H. Becker [I, 38] étudie le premier harmonique de HCl à pression variable et adopte la forme de Lorentz ; il trouve pour 2Δ la valeur 0,7 cm^{-1} par atmosphère. Enfin, nous citerons le travail plus récent de Foley ; ayant calculé théoriquement [21] la largeur de raie de HCN, qu'il suppose due à des forces d'interaction entre les molécules, il tient compte, au moyen d'intégrations numériques, de la largeur de fente, et en déduit la transmission que l'on doit observer ; la comparaison avec l'expérience [73] est satisfaisante.

Dans tous les travaux qui précèdent on opère avec une fente la plus étroite possible mais celle-ci est tout de même toujours du même ordre de grandeur que Δ . Nous avons, de notre côté, proposé une méthode de mesure des largeurs de raies [64] fondée sur le principe d'une fente recouvrant complètement une raie. Rappelons-en rapidement le principe, très simple. Si nous désignons par z l'expression

$$z = a(1 - T) \quad (11)$$

dont nous nous sommes déjà servi précédemment (8), nous avons montré que, dans certaines conditions, z vérifiait la relation

$$z^2 = \pi \Delta \alpha x. \quad (12)$$

Dès que α est connu, on peut calculer Δ . Pour CO et NO, nous avons trouvé des chiffres nettement plus faibles que ceux obtenus par ailleurs.

$\Delta = 0,037 \text{ cm}^{-1}$ pour CO et $0,043 \text{ cm}^{-1}$ pour NO. Nous avons, de plus, mesuré Δ à différentes pressions : La figure 2 en représente les résultats dans le cas de

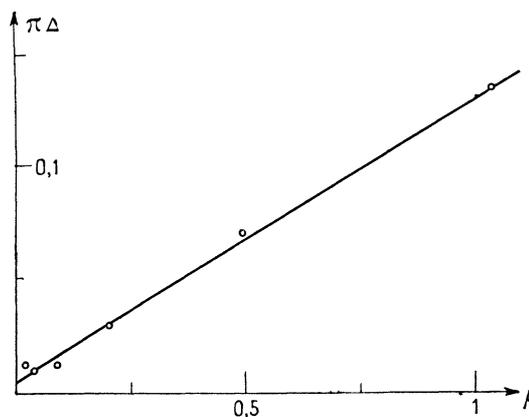


FIG. 2.

NO. Δ est une fonction linéaire de p et tend vers une limite non nulle lorsque p tend vers 0 ; cette valeur limite étant voisine de celle due à l'effet Doppler, prédominant, comme on le sait à basse pression, ces résultats peuvent être considérés comme satisfaisants.

b) *Le pouvoir de résolution de l'appareil ne permet pas de séparer les raies.* — On peut encore calculer Δ , mais moyennant quelques hypothèses supplémentaires et une incertitude encore plus grande. Comme précédemment, le procédé est différent, suivant que l'on connaît ou non α . Matheson [I, 13] calcule ainsi 2Δ

dans le cas de CO et obtient $\Delta = 0,1 \text{ cm}^{-1}$. Toutes choses égales d'ailleurs, l'absorption d'un gaz, à une fréquence déterminée, dépend de la pression partielle de ce gaz et de la pression totale à l'intérieur de la cuve, c'est-à-dire de la largeur 2Δ de la raie considérée. Cette largeur est elle-même une fonction simple du diamètre de collision optique \varnothing des molécules. Cross et Daniels [74], puis Coggeshall et Saier [75] déterminent ainsi les diamètres de collision optique relatifs d'un certain nombre de gaz, N_2O , CO, CO_2 , CH_4 , en particulier. Thorndike [76] détermine Δ de la manière suivante : Si la pression totale P est très grande, la structure fine est supprimée, on mesure α ; si P est insuffisante, l'absorption lue dépend de α et Δ , on en déduit Δ ; pour N_2O , Thorndike trouve $\Delta = 0,15$ à $0,21 \text{ cm}^{-1}$.

Tout récemment, Penner et Weber [77] suggèrent deux autres méthodes fondées sur les calculs d'Elsasser [78] ; l'une assez grossièrement approchée, car on y suppose que toutes les raies sont d'égale intensité ; l'autre, plus précise, tenant compte de la variation d'intensité à l'intérieur d'une bande de vibration-rotation. Ils trouvent, pour les raies de CO élargies par la pression de divers gaz, des valeurs de Δ comprises entre $0,030$ et $0,080 \text{ cm}^{-1}$ par atmosphère. Penner et Tsien [79] calculent l'absorption totale d'une bande de rotation-vibration dans laquelle les raies ne se chevauchent pas ; cette absorption totale est fonction de la largeur de raie et permet donc de la calculer. Weber et Penner [80] ont appliqué ces méthodes au calcul de Δ pour NO, HCl et HBr ; ils trouvent que la formule de Lorentz n'est pas applicable à ces deux derniers gaz.

Enfin nous avons nous aussi déterminé la largeur de raie de N_2O [64] avec un spectrographe ne permettant pas de voir la structure fine. Connaissant le nombre de raies recouvertes par la fente, et, étant donné que ce nombre est tel que les intensités de ces raies sont peu différentes les unes des autres, au centre de la bande, on peut déterminer l'intensité et la largeur de chacune d'elles. Nous trouvons $\Delta = 0,040 \text{ cm}^{-1}$.

Quand on compare tous ces résultats on est frappé par leur diversité. D'autre part, faire un choix est difficile puisque chacune de ces méthodes indirectes est fondée sur un certain nombre d'hypothèses dont la vérification exigerait précisément que l'on puisse explorer la raie avec une fente extrêmement fine. *Comme conclusion, nous dirons donc que nous savons seulement déterminer un ordre de grandeur de Δ* . Étant donné que des progrès se réalisent chaque jour dans la technique infrarouge, nous pouvons espérer, dans un proche avenir, posséder des appareils assez dispersifs pour effectuer des mesures directes et précises des largeurs de raies.

Utilisation des mesures d'intensités. — Dans notre exposé précédent [1], nous avons cité deux utilisations essentielles des mesures d'intensité, vérification des formules obtenues par la théorie et calcul des moments électriques. Depuis quelques années de nouvelles applications ont pris naissance ; nous les passerons rapidement en revue commençant par les plus théoriques pour aboutir aux utilisations purement pratiques.

1) VÉRIFICATION DES FORMULES OBTENUES PAR LA THÉORIE. — Celle-ci n'est guère plus avancée main-

tenant. En effet, une mesure d'intensité peut être considérée comme bonne si elle atteint une précision de 4 % environ. Or, dans le cas des molécules diatomiques, par exemple, le calcul fournit des termes correctifs, mais ceux-ci sont complètement négligeables tant qu'on n'atteint pas des nombres quantiques assez élevés, inaccessibles dans les conditions habituelles de longueur, pression, température. Dès qu'il s'agit de molécules plus compliquées, le calcul, même le plus élémentaire, ne peut être fait qu'avec des approximations grossières, et une confrontation avec les mesures ne donne que des renseignements incomplets.

2) CALCUL DES MOMENTS ÉLECTRIQUES. — Rappelons quelques résultats essentiels à ce sujet. Si l'on considère une vibration diatomique et si l'on désigne par r la distance des deux noyaux, r_e étant la valeur de r à l'équilibre, le moment électrique μ est une fonction de r et peut se développer en série de Taylor au voisinage de la position d'équilibre.

$$\mu = \mu_e + (r - r_e) \left(\frac{d\mu}{dr} \right)_e + \frac{(r - r_e)^2}{2} \left(\frac{d^2\mu}{dr^2} \right)_e + \dots$$

Les coefficients successifs du développement sont donnés par la mesure de l'intensité des raies de rotation pure et des bandes de vibration rotation fondamentale et harmoniques. En particulier, la détermination de l'intensité de la bande fondamentale four-

nit le coefficient $\left(\frac{d\mu}{dr} \right)_e$. La plus grande partie des mesures d'intensités de bandes ont été faites dans ce but et nous n'indiquerons ici que les travaux non cités par ailleurs. Mulliken [81], par exemple, fait quelques remarques intéressantes sur la structure électronique de la molécule CO. Tous les travaux de l'école de Mecke ont pour but la détermination des moments de liaison à partir de mesures d'intensité sur les bandes fondamentales et harmoniques ; une étude d'ensemble de la méthode a été donnée récemment [82]. Maeda [83], d'autre part, évalue, de diverses manières, le moment de liaison CH dans l'acétylène.

3) APPLICATIONS EN ASTROPHYSIQUE. — Les mesures d'intensité ont trouvé un nouveau champ d'applications, fort intéressant, en astrophysique, dans la détermination des composants des atmosphères terrestre et solaire en particulier. Le spectre solaire comporte, en effet, les raies d'émission du soleil et des raies d'absorption dues à l'atmosphère de la terre. La position, l'intensité et la largeur de ces raies nous renseignent sur les constituants de ces atmosphères et les conditions de température et pression qui y règnent. Les variations d'intensité suivant le lieu ou l'heure du jour fourniront les lois de variation de ces constituants en fonction de l'altitude. De nombreux travaux ont été effectués sur ce sujet, durant ces dernières années. A cet effet on utilise l'absorption totale A déjà définie (5), sous le nouveau nom de largeur équivalente. A représente en effet la largeur que posséderait une raie d'égale intensité mais de forme simple, rectangulaire ou triangulaire, l'absorption au centre étant totale.

On a trouvé, de cette manière, que l'oxyde de carbone était un des principaux constituants de l'atmosphère solaire, étudié sa répartition [84, 85] et déterminé la température, 4 000 à 5 000°K, de la surface

du soleil [86]. De même de nombreux gaz ont été détectés dans l'atmosphère terrestre et principalement l'oxyde de carbone [86 à 90], l'ozone [91, 92] et le méthane [91, 93]. On a aussi démontré l'existence de la molécule OH et calculé sa concentration, d'après l'observation de la lumière du ciel nocturne [94].

4) **PROBLÈMES D'ANALYSE QUANTITATIVE.** — Dans ce cas, on se contente souvent, pour raison de simplicité, d'un étalonnage préalable avec des mélanges connus; l'analyse de l'échantillon inconnu se fait alors empiriquement par observation de l'absorption maximum par exemple. Lorsque ce procédé n'est pas applicable on peut recourir à de véritables mesures d'intensité; Oswald [95] décrit ainsi une méthode pratique de détermination des concentrations. Les deux gros inconvénients de ces mesures sont complication et lenteur d'une part, manque de précision d'autre part; il est difficile de trouver entre ces deux conditions contradictoires, un terrain de travail convenable.

Conclusion. — De l'exposé précédent nous tirons quelques conclusions pratiques. L'étude de la

largeur de raie en est encore à ses débuts et ne présente pour l'instant qu'un intérêt secondaire. Par contre, il faut souligner la large extension prise par les mesures d'intensité au cours de ces dernières années; des méthodes nombreuses et très diverses s'offrent à nous et elles ne sont pas toutes d'égal intérêt. Il semble donc que l'on doive plutôt se livrer dorénavant à un travail de décantation et de choix. Les applications deviendront de plus en plus nombreuses et il convient de mettre maintenant au point les procédés permettant, suivant le cas, soit la plus grande précision, soit une précision moyenne et une grande rapidité.

Enfin, il reste beaucoup à faire dans le domaine du calcul des intensités. Une des utilisations les plus intéressantes en serait une attribution des bandes d'absorption qui ne fût pas uniquement fondée sur la position mais aussi sur l'intensité de ces bandes. A l'heure actuelle, cette application est encore à peu près inconnue, faute de renseignements théoriques suffisants à ce sujet.

Manuscrit reçu le 20 juillet 1955.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] VINCENT (J.), *J. Physique Rad.*, 1950, **11**, 1-11 D.
 [2] CRAWFORD (B. L.), DINSMORE (H. L.), *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 983-987 et 1682,
 [3] HERMAN (R. C.), SHULER (H. E.), *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 373-374; 1954, **22**, 481-490 et 954.
 [4] HERMAN (R.), RUBIN (R. J.), *Astrophys. J.*, 1955, **121**, 533-540.
 [5] HERMAN (R.), WALLIS (R. F.), *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 637-646.
 [6] HERMAN (R. C.), SILVERMAN (S.), WALLIS (R. F.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1954, **29**, 15.
 [7] VINCENT (J.), *J. Physique Rad.*, 1952, **13**, 59-67.
 [8] TA YOU WU, *Canad. J. Phys.*, 1952, **30**, 291-301.
 [9] MATOSSI (F.), *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 708.
 [10] GERHARD (S. L.), DENNISON (D. M.), *Phys. Rev.*, 1933, **43**, 197-204.
 [11] LIDE (D. R.), *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1761-1763, 1953, **21**, 572.
 [12] ALLEN (H. C.), *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 83-85.
 [13] NIELSEN (H. H.), *Phys. Rev.*, 1928, **21**, 773-778.
 [14] HIGGS (P. W.), *Proc. roy. Soc. A*, 1953, **220**, 472-485.
 [15] CRAWFORD (B.), *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 977-981.
 [16] EGGERS (D. F.), *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 221-222.
 [17] EGGERS (D. F.), CRAWFORD (B. L.), *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1554-1461; *Anal. Chem.*, 1951, **23**, 1045.
 [18] LORENTZ (H. A.), *Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam*, 1906, **8**, 591-611; 1915, **18**, 134-140.
 [19] WATSON (W. W.), MARGENAU (H.), *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 48.
 [20] LINDHOLM (E.), *Z. Physik*, 1938, **109**, 223-235; 1939, **113**, 596-606.
 [21] FOLEY (H. M.), *Phys. Rev.*, 1946, **69**, 616-627.
 [22] ANDERSON (P. W.), *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 647-661.
 [23] MATOSSI (F.), *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1845-1847.
 [24] WULF (O. R.), LIDDEL (U.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 1464-1473.
 [25] WULF (O. R.), LIDDEL (U.), HENDRICKS (S. B.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 2287-2293.
 [26] FOX (J. J.), MARTIN (A. E.), *Proc. Roy. Soc. A*, 1937, **162**, 419-441.
 [27] MECKE (R.), *Z. Elektrochem.*, 1948, **52**, 269-282.
 [28] BELL (R. P.), THOMPSON (H. W.), VAGO (E. E.), *Proc. Roy. Soc. A*, 1948, **192**, 498-507.
 [29] COLE (A. R. H.), THOMPSON (H. W.), *Trans. Faraday Soc.*, 1950, **46**, 103-109.
 [30] RICHARDS (R. E.), BURTON (W. R.), *Trans. Faraday Soc.*, 1949, **45**, 874-879.
 [31] FRANCIS (S. A.), *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 861-865; 1951, **19**, 505-506 et 942-949.
 [32] AMAT (G.), *Thèse*, Paris, 1951; *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 1951, **232**, 1752-1754; **233**, 372-374.
 [33] PIROLET (G.), *Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1950, **59**, 352-364.
 [34] PHILPOTTS (A. R.), THAIN (W.), SMITH (P. G.), *Anal. Chem.*, 1951, **23**, 268-272.
 [35] WILLIS (J. B.), *Australian J. Sc. Res. Ser. A*, 1951, **4**, 172-180.
 [36] RAMSAY (D. A.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 72-80.
 [37] JONES (R. N.), RAMSAY (D. A.), KEIR (D. S.), DOBRINER (K.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 80-88.
 [38] BARROW (G. M.), *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 2008-2011.
 [39] FLETT (M. C.), *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 388-390.
 [40] MARTIN (A. E.), *Trans. Faraday Soc.*, 1951, **47**, 1182-1191.
 [41] THORNDIKE (A. M.), WELLS (A. S.), WILSON (E. B.), *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 157-165.
 [42] THORNDIKE (A. M.), *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 868.
 [43] ROBINSON (D. Z.), *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 881-886; — *Anal. Chem.*, 1951, **23**, 1044-1045.
 [44] NIXON (E. R.), CROSS (P. C.), *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1316-1319; 1951, **19**, 1066.
 [45] CALLOMON (M. J.), MAC KEAN (D. C.), THOMPSON (H. W.), *Proc. Roy. Soc. A*; 1951, **208**, 332-341 et 41-51.
 [46] MAC KEAN (D. C.), CALLOMON (M. J.), THOMPSON (H. W.), *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 520.
 [47] BARROW (G. M.), MAV PEAN (D. C.), *Proc. Roy. Soc. A*, 1952, **213**, 27-41.
 [48] HYDE (G. E.), HORNIG (D. F.), *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 647-652.
 [49] SCHATZ (D. E.), HORNIG (D. F.), *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1516-1530.
 [50] WILLIAMS (R. L.), *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 345.
 [51] WINGFIELD (E. C.), STRALEY (J. W.), *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1949-1950; 1955, **23**, 731-733.
 [52] WILLIAMS (D. G.), PERSON (W. B.), CRAWFORD (B.), *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 179-184.

- [53] BROOKS (W. V. F.), CRAWFORD (B.), *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 363-365.
- [54] HISATSUNE (I. C.), EGGERS (D. F.), *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 487-492.
- [55] PENNER (S. S.), WEBER (D.), *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 807-816 et 817-818 ; 1953, **21**, 649-654.
- [56] WEBER (D.), PENNER (S. S.), *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 974-975.
- [57] WEBER (D.), HOLM (R. J.), PENNER (S. S.), *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1820.
- [58] WELSH (H. L.), PASHLER (P. E.), DUNN (A. F.), *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 340.
- [59] WELSH (H. L.), SANDIFORD (P. J.), *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1646-1647.
- [60] GOODY (R. M.), WORMELL (T. W.), *Proc. Roy. Soc. A.*, 1951, **209**, 178-196.
- [61] GOLDBERG (L.) ; MOHLER (O. G.), DONOVAN (R. E.), *J. O. S. A.*, 1952, **42**, 1-6.
- [62] LOCKE (J. L.), HERZBERG (G.), *Canad. J. Phys.*, 1953, **31**, 504-516.
- [63] GRENIER-BESSON (M. L.), AMAT (M. G.), *J. Physique Rad.*, 1952, **13**, 451-457.
- [64] VINCENT-GEISSE (J.), *Thèse*, Paris 1954 ; *C.R. Acad. Sc.*, Paris, 1954, **239**, 251-253 ; *J. Physique, Rad.*, 1954, **15**, 539-540 ; *Annales de Physique*, 1955, **10**, 185-200 et 693-737.
- [65] BENEDICT (W. S.) SILVERMAN (S.), *Spectrochimica Acta*, 1952, **5**, 328.
- [66] HERZBERG (G.), SPINKS (J. W. T.), *Proc. Roy. Soc. A.*, 1934, **147**, 434.
- [67] HERZBERG (G.), SPINKS (J. W. T.), WATSON (W. W.), *Phys. Rev.*, 1936, **50**, 1186.
- [68] CORNELL (J. D.), WATSON (W. W.), *Phys. Rev.*, 1936, **50**, 279-281 et 397.
- [69] CORNELL (J. D.), *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 739-744.
- [70] CHAO (S. H.), *Phys. Rev.*, 1936, **50**, 27-37.
- [71] ADEL (A.), BARKER (E. F.), *Rev. Mod. Phys.*, 1944, **16**, 236-240.
- [72] ADEL (A.), *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 806-808 ; 1953, **90**, 1024-1025 ; *J. O. S. A.*, 1953, **43**, 1053.
- [73] FOLEY (H. M.), *Phys. Rev.*, 1946, **69**, 628-631.
- [74] GROSS (P. C.), DANIELS (F.), *J. Chem. Phys.*, 1934, **2**, 6-10.
- [75] COGGESHALL (N. D.), SAIER (E. L.), *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 65-71.
- [76] THORNDIKE (A. M.), *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 211-213.
- [77] PENNER (S. S.), WEBER (D.), *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1351-1360 et 1361-1363.
- [78] ELSASSER (W. W.), *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 126-129.
- [79] PENNER (S. S.), TSIEN (H. S.), *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 827-828.
- [80] WEBER (D.), PENNER (S. S.), *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1503-1506.
- [81] MULLIKEN (R. S.), *J. Chem. Phys.*, 1934, **2**, 400-402.
- [82] MECKE (R.), *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1935-1939.
- [83] MAEDA (S.), *J. Chem. Soc. Japon.*, 1954, **75**, 854-857.
- [84] NEWKIRK (G.), *Astron. J.*, 1953, **58**, 223.
- [85] GOLDBERG (L.), MULLER (E. A.), *Astrophys. J.*, 1953, **118**, 397-411.
- [86] GOLDBERG (L.), MC. MATH (R. R.), MOHLER (O. G.), PIERCE (A. K.), *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 481-482.
- [87] LOCKE (J. L.), HERZBERG (L.), *Astron. J.*, 1952, **57**, 161-162.
- [88] SHAW (J. H.), HOWARD (J. N.), *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 380-381.
- [89] HOWARD (J. N.), SHAW (J. N.), *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 679-680.
- [90] BENESCH (W.), MIGEOTTE (M.), NEVEN (L.), *J. O. S. A.*, 1953, **43**, 1119-1123.
- [91] GOLDBERG (L.), MULLER (E. A.), *J. O. S. A.*, 1953, **43**, 1033-1036.
- [92] VIGROUX (E.), MIGEOTTE (M.), NEVEN (L.), *Physica*, 1953, **19**, 143-144.
- [93] GOLDBERG (L.), *Astrophys. J.*, 1951, **113**, 567-582.
- [94] HEAPS (H. S.), HERZBERG (G.), *Z. f. Physik*, 1952, **133**, 48-64.
- [95] OSWALD (F.), *Z. Elektrochem.*, 1954, **58**, 345-347.
-
-