HAL
open science

Perturbations par la pression des raies spectrales dans les spectres atomiques pour des particules électriquement neutres

Stéphane Robin, Simone Robin

To cite this version:

Stéphane Robin, Simone Robin. Perturbations par la pression des raies spectrales dans les spectres atomiques pour des particules électriquement neutres. Journal de Physique et le Radium, 1956, 17 (2), pp.143-161. 10.1051/jphysrad:01956001702014300 . jpa-00235325

HAL Id: jpa-00235325

https://hal.science/jpa-00235325

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

PERTURBATIONS PAR LA PRESSION DES RAIES SPECTRALES DANS LES SPECTRES ATOMIQUES POUR DES PARTICULES ÉLECTRIQUEMENT NEUTRES

Par M. STÉPHANE ROBIN et Mme SIMONE ROBIN.
Institut des Hautes-Études, Dakar.

Sommaire. Après un court rappel des méthodes et de l'appareillage utilisé, on donne les résultats de l'étude expérimentale des perturbations des raies spectrales d'absorption (raies de résonance du mercure et des métaux alcalins, deuxièmes doublets de la série principale des métaux alcalins, etc...) tant par des molécules étrangères, à basse et haute pression, que par les atomes du métal eux-mêmes. Les diverses théories des phénomènes constatés (théories des chocs, théories statistiques, mécanique ondulatoire) sont ensuite indiquées. Les deux paragraphes suivants traitent des perturbations des spectres d'émission et des bandes induites par la pression. La conclusion fait ressortir l'importance théorique et pratique du problème des perturbations.

L'influence de la pression sur la position et la largeur des raies spectrales est connue depuis longtemps. Dès 1896, Humphreys et Mohler [59] ont noté le déplacement et l'asymétrie des raies d'arc de nombreux éléments en présence d'air comprimé. Depuis cette époque, de très nombreux travaux ont été effectués dans ce domaine, en absorption et en émission sur les spectres atomiques et moléculaires. Le gros développement de cette question est dû surtout à l'importance des renseignements que l'on peut en tirer principalement sur les forces intermoléculaires et aussi à ses applications directes notamment dans les interprétations d'observations astrophysiques [25], [48], [142], 149]. Quelques revues bibliographiques ont été déjà publiées sur cette question par Weisskopf [154] en 1933, Margenau et Waston [99] en 1936 et Schulz [132] en 1938 ; on peut également trouver de nombreux détails sur les travaux antérieurs à 1938 dans un ouvrage de Finkelnburg [25]. Nous ne croyons donc pas devoir rapporter une bibliographie complète des travaux antérieurs à 1936 ; nous nous référerons seulement à ceux d'entre eux qui nous paraissent utiles pour faire le point actuel de la question.

Il existe évidemment des relations étroites entre les perturbations des spectres atomiques et moléculaires ; les causes de déformations sont en beaucoup de points semblables et les théories valables pour les premiers peuvent être étendues aux seconds [29], [89], [99] ; elles se montrent cependant insuffisantes en général, surtout dans le domaine des radiofréquences (voir § B, 2, *d.*) D'autre part, l'étude des spectres de vibration-rotation fait intervenir des calculs spéciaux (concernant en particulier les difficultés de résolution des bandes : voir par ex. [112]) et les spectres des radiofréquences utilisent des techniques particulières (de nombreuses mesures ont été faites récemment en utilisant les spectres de résonance magnétique). Pour ne pas trop nous étendre, nous nous limitons ici au cas des transitions électroniques, principalement dans les spectres atomiques.

En général la « largeur naturelle » et « l'effet Doppler » qui sont indépendants des particules voisines deviennent vite négligeables devant l'effet d'une augmentation de densité. Celui-ci peut présenter divers aspects : les interactions ne sont pas les mêmes par exemple à haute pression et à basse pression, entre particules neutres ou entre particules chargées, entre particules de même nature ou de nature différente, etc. Par suite de ces différences, une étude générale de l'effet de la pression sur les spectres atomiques peut être divisée assez facilement en chapitres distincts suivant la nature des forces intermoléculaires qui sont appelées à jouer un rôle prédominant dans ces interactions. On peut en effet réaliser des expériences dans lesquelles un type de force a une action prépondérante : par exemple, à basse pression avec des perturbateurs de même nature que la particule optiquement active, les forces d'interactions principales sont les forces de résonance dont le potentiel est proportionnel à $1/r^3$ et on peut négliger les forces de polarisation dont le potentiel est proportionnel à $1/r^6$. Au contraire, avec un petit nombre de particules optiquement actives et un grand nombre de perturbateurs de nature différente, les probabilités de rencontre entre les particules de même nature sont faibles et les forces prédominantes sont celles de polarisation. A basse pression (grandes distances entre les particules), les forces répulsives peuvent être négligées, mais aux fortes pressions elles jouent un rôle prédominant. De même on ne peut pas traiter simultanément le cas des raies de résonance des métaux alcalins pour lesquelles l'électron optique reste voisin du niveau de base et celui des transitions avec les états fortement excités pour lesquels l'orbite de cet électron est occupée par de nombreux perturbateurs. Cependant certaines théories générales s'appliquent dans plusieurs cas en modifiant seulement le potentiel des forces d'interactions ; il nous semble donc utile de grouper ensemble les interprétations après avoir résumé les principaux travaux expérimentaux.

La plus grande partie des mesures concernant cette question a été faite sur des spectres d'absorption pour lesquels les propriétés thermodynamiques de l'absorbant sont beaucoup mieux définies ; les spectres d'émission obtenus avec les décharges électriques donnent généralement lieu à des interactions beaucoup plus

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/jphysrad:01956001702014300

compliquées et sauf dans quelques cas particuliers, il est difficile d'en tirer des résultats concernant les effets de pression proprement dits ; nous donnons donc seulement quelques indications sur cette question. Enfin les bandes induites par la pression près de certaines raies et qui sont, en général, attribuées à des transitions dans les particules fortement perturbées font l'objet d'un dernier paragraphe.

A. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

1. **Définitions.** — Une raie spectrale parfaitement monochromatique serait définie par une longueur d'onde unique λ_0, mais on sait que de telles raies n'existent pas ; toutes les raies spectrales couvrent un certain intervalle de longueurs d'ondes $\Delta\lambda$. La courbe représentant les variations d'intensité $I(\lambda)$ en fonction de λ est appelée profil de la raie spectrale ; cette courbe présente un maximum pour $\lambda = \lambda_m$. (Pour les raies d'absorption, il suffit de remplacer $I(\lambda)$ par le coefficient d'absorption ε (λ) et les définitions restent les mêmes.) Il existe de part et d'autre de λ_m deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 pour lesquelles $I(\lambda) = 1/2\ I(\lambda_m)$ (fig. 1); l'intervalle $\gamma = (\lambda_2 - \lambda_1)$ est appelé **demi-largeur** de la raie spectrale considérée ; dans ce qui suit nous désignons par ν les fréquences et par $\nu' = \nu/c$ les nombres d'ondes.

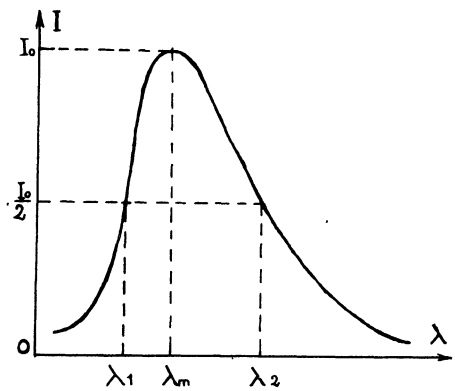

FIG. 1.

Dans certains cas le profil de la raie n'est pas symétrique ; on parle alors d'asymétrie de la raie spectrale : on dit que la raie est asymétrique vers les grandes longueurs d'onde par exemple, si son intensité décroît moins vite du côté des grandes longueurs d'onde (cas de la fig. 1). On a proposé diverses méthodes de mesure de l'asymétrie, par exemple le rapport $(\lambda_2 - \lambda_m)/(\lambda_m - \lambda_1)$ ou le rapport des aires de la raie situées de part et d'autre de λ_m ; ces valeurs quantitatives ne jouent aucun rôle important dans les théories actuelles et nous nous contenterons de caractériser qualitativement l'asymétrie.

D'autre part on observe dans certains cas une variation dans la position du maximum de la raie ; on parle alors de déplacement de cette raie ; ce déplacement est caractérisé par les variations $\Delta\lambda$ de la position de son maximum ; il peut s'effectuer du côté des grandes ou du côté des courtes longueurs d'onde. Pour simplifier le mode d'expression, on dit souvent qu'une raie se déplace vers le rouge ou vers le violet (ou vers le bleu) pour dire qu'elle se déplace vers les grandes ou les courtes longueurs d'onde [1]. De même, on dit couramment qu'une raie est asymétrique vers le rouge ou le violet, bien que ce mode d'expression ne soit pas parfaitement correct dans la proche infrarouge ou dans l'ultraviolet.

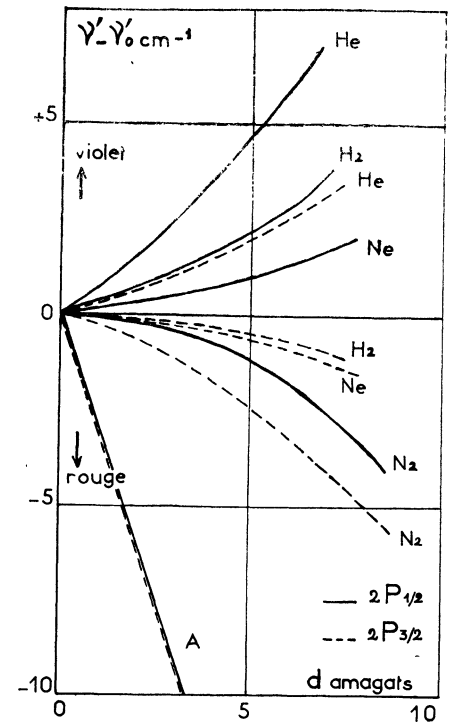

FIG. 2. — Déplacement du 2e doublet de la série principale de Rb perturbé par H_2, N_2 [17], He, Ne [106] et A [16] (Pour A on a admis que la loi linéaire observée à des pressions plus élevées est aussi valable à basse pression).

Les déformations observées sont généralement étudiées en fonction de la pression ou plutôt de la densité ; celle-ci est généralement mesurée en prenant comme unité la densité du gaz dans les conditions normales (0° C ; 76 cm de mercure) ; ainsi définie, la densité d est appelée « densité relative » ou densité en unités Amagat. Dans certains calculs on utilise plutôt le nombre n de molécules ou d'atomes par unité de volume ($n = Nd/22\ 400$), N étant le nombre d'Avogadro).

2. **Appareillage.** — L'étude des spectres d'absorption électroniques à basse pression nécessite l'emploi d'appareils très dispersifs étant donné la faible largeur des raies étudiées : par exemple la largeur des raies de Hg perturbées par un gaz à 0° C sous pression de 76 cm de Hg sont de l'ordre de 0,02 Å (Tableau I). Les appareils utilisés sont donc des spectrographes à réseau de grand rayon de courbure ou des spectrographes à trains de prismes dont la dispersion est de quelques Å par millimètre. Aux pressions élevées, on

[1] Les termes « bathochrome » et « hypsochrome » fréquemment utilisés pour les perturbations des spectres moléculaires ne sont généralement pas utilisés dans les travaux qui font l'objet de cette revue.

peut utiliser des appareils beaucoup moins dispersifs, les élargissements et les déplacements atteignant des valeurs énormes (par exemple avec les raies *D* de Na perturbées par A ou N_2, le déplacement est voisin de

TABLEAU 1

$\Delta\nu'/d$ *et* γ'/d *en* cm^{-1} */amagat pour la raie* 2 537 Å *de Hg.* d'après [37]

	A	H_2	N_2	O_2	CO_2	H_2O
$\Delta\nu'/d$	0,124	0,065	0,124	0,122	0,106	0,077
γ'/d	0,322	0,412	0,275	0,262	0,435	0,353

70 Å et l'élargissement de 200 Å pour une pression de 1 000 atm. (fig. 3).

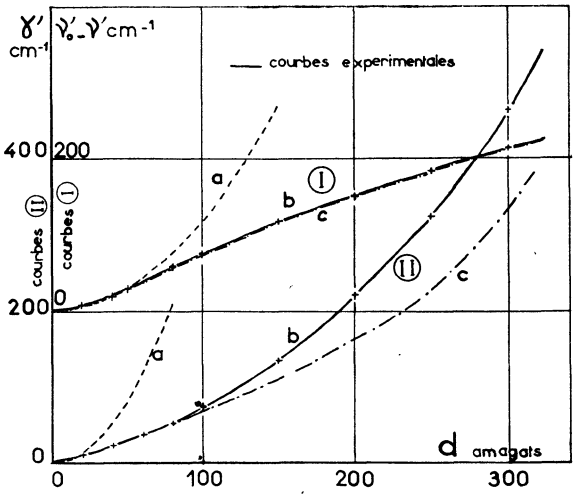

FIG. 3. — Raies *D* de Na perturbées par A à haute pression d'après [127].
Courbes I : déplacements ; courbes II : élargissements.

Les difficultés ordinaires dépendant de la région spectrale dans laquelle se trouvent les raies, par exemple opacité des matériaux usuels et de l'atmosphère pour les raies de résonance des gaz rares situées dans l'ultraviolet lointain, insensibilité des émulsions photographiques ordinaires pour les raies du proche infrarouge, expliquent pourquoi certaines raies (1 469 Å de Xe, raies de résonance de Cs) ont été peu étudiées.

Les problèmes relatifs à la construction de la cuve d'absorption concernent principalement les fenêtres [98] ; il est en effet nécessaire d'opérer à des températures de quelques centaines de degrés pour avoir des densités de vapeurs absorbantes suffisantes à l'intérieur de la bombe de mesure. Par suite de l'élargissement énorme des raies et de l'effet d'affaiblissement de leur intensité totale aux fortes pressions, il est nécessaire, pour une même longueur de la cuve, d'élever la température en même temps que la pression. (A 1 000 atm. pour les raies *D* de Na et une épaisseur de quelques centimètres, il faut opérer à 400° C ; pour les raies de résonance de Ag et une pression inférieure à 100 atm., il faut atteindre 900° C [20]. A basse pression on peut travailler en cuve scellée en verre [72] ou en silice [76, 131]. Aux pressions plus élevées, il faut utiliser des tubes métalliques munis de fenêtres, ce qui pose des problèmes d'étanchéité auxquels s'ajoutent ceux de l'attaque du verre et du quartz par les vapeurs de métaux alcalins pour une température de quelques centaines de degrés centigrades. Certains auteurs tournent la difficulté en utilisant des tubes longs chauffés seulement dans leur partie centrale, les extrémités étant refroidies par un courant d'eau [20, 105, 107] ; ce procédé entraîne d'importantes erreurs de mesures dues à l'inhomogénéité de l'absorbant et est la cause de difficultés expérimentales énormes [12, 36, 107] pour assurer le passage de la lumière à travers la cuve d'absorption (par suite de l'existence de courants de convection à l'intérieur de cette cuve). Les problèmes d'étanchéité à haute température et à haute pression ont pu être surmontés par certains montages compliqués [12] mais il semble que la méthode la plus simple soit le contact optique sur une embase plane [124] qui peut résister à des pressions et températures répétées de 1 000 atm. et 400° C. Cependant pour atteindre de plus hautes températures et des pressions élevées, il faudra probablement faire appel aux bombes à chauffage interne (rarement utilisées jusqu'ici [115]), dans lesquelles l'absorbant serait contenu dans une petite cuve chauffée par une résistance placée au sein du gaz comprimé, les parois extérieures de la bombe haute pression et ses fenêtres pouvant alors être refroidies par un courant d'eau.

Le problème de l'attaque des fenêtres a pu être résolu en plaçant les métaux alcalins dans des tubes munis de fenêtres de MgO [8, 12, 141].

Aux fortes pressions une propreté absolue de l'appareillage de compression est nécessaire, les gaz comprimés pouvant se souiller par dissolution au contact des impuretés [125]. Une méthode permettant de comprimer les gaz à plusieurs centaines d'atmosphère dans des conditions de parfaite propreté consiste à opérer par détente du gaz préalablement liquéfié [124] (ou seulement refroidi pour H_2 et He [120, 121, 122] dans une enceinte plongée dans l'air liquide.

3. Perturbations des raies de résonance (et des 2es doublets de la série principale dans le cas des métaux alcalins) par des particules de nature différente à basse pression (1). — Au point de vue théorique, les perturbations des raies de résonance présentent une grande importance car elles correspondent à des transitions entre les niveaux de base et les niveaux d'excitation inférieurs de l'atome. Cependant pour des questions de plus grande commodité d'étude (région spectrale plus facilement accessible, déplacements plus grands), les deuxièmes doublets des séries principales dans le cas des métaux alcalins ont été dans certains cas (Rb, Cs, par exemple) plus étudiés que les raies de résonance. Ces études présentent encore un intérêt notable car les théories valables pour les raies de résonance s'appliquent encore assez bien aux perturbations des 2èmes doublets des séries principales.

(1) Quelques atmosphères ou quelques dizaines d'atmosphères.

a) Principaux travaux. — La perturbation de la raie 2 537 Å du mercure par A, N_2, H_2, O_2, CO_2 et H_2O jusqu'à une densité relative d de 50 amagats a donné lieu à une étude [37] particulièrement complète des déplacements, élargissements, forme des profils et variations d'intensité totale. Les déplacements $\Delta\nu'$ et les élargissements γ' sont proportionnels à d ; les valeurs de $\Delta\nu'/d$ et γ'/d en cm^{-1}/amagat sont indiquées dans le tableau 1. Cette étude a été complétée [76, 131, 81] par des mesures plus précises des variations d'intensité sur les deux flancs de la raie élargie.

Pour les raies D du sodium, avec A, N_2, et H_2 [98] les déplacements et élargissements ont été aussi trouvés proportionnels à d jusqu'à une densité de 10 amagats ; cependant une étude plus récente [72] à faible densité ($d < 3{,}76$) semble montrer que si l'élargissement est bien proportionnel à d, le déplacement des maxima est un peu plus rapide.

Avec K, une première étude [153] des trois premiers doublets de la série principale avec N_2 jusqu'à 30 atm. a permis de mettre en évidence un déplacement et un élargissement plus rapides que s'ils obéissaient à une loi linéaire en fonction de d. Cette étude a été reprise avec plus de précision pour les raies de résonance perturbées par A et N_2 [57, 58] et à basse pression par la vapeur de Rb [14].

Dans le cas de Rb les raies de résonance ont été étudiées pour A, He et H_2 (jusqu'à 100 atm.) [12] ; les déplacements et les élargissements sont proportionnels à d sauf avec A pour lequel le déplacement suivrait plutôt une loi en $d^{3/2}$. Le 2e doublet de la série principale a donné lieu à plusieurs études, d'abord jusqu'à 13 atm. avec N_2 et H_2 [17], He, Ne et A [106] ; les élargissements sont proportionnels à d mais les déplacements croissent plus vite que d. Une étude à plus haute pression [16] avec A et He jusqu'à 123 atm. a permis d'observer un déplacement et un élargissement linéaires avec A mais non avec He (*fig.* 2).

Les raies de résonance de Cs ont été peu étudiées jusqu'ici ; par contre les 2e et 3e doublets de la série principale ont été étudiés à basse pression (4 atm.) [33] avec He, Ne, A, N_2 et H_2 ; plus récemment [18] [19], le 2e doublet a été étudié avec A et He jusqu'à 170 atm. on note encore une accélération des élargissements et des déplacements en fonction de d à haute pression (sauf pour le déplacement avec A).

Les raies de résonance de l'argent ont été également étudiées récemment [20] jusqu'à 80 atm. ; les déplacements et élargissements sont proportionnels à d.

b) Élargissements et déplacements. — Il est difficile de donner pour chacune de ces études le détail des résultats ; nous allons seulement essayer d'en tirer quelques remarques générales : à basse pression les déplacements et les élargissements sont généralement linéaires en fonction de la densité relative du gaz perturbateur ; la limite de validité de cette loi linéaire possède une valeur absolue très variable avec la nature des éléments perturbés et perturbateurs (par exemple la loi linéaire cesse d'être valable avec le 2e doublet de Rb pour $d < 10$ avec He et $d > 100$ avec A). Au delà de cette limite qui n'est d'ailleurs pas nettement définie, les variations de $\Delta\nu'$ et de γ' sont plus rapides que celles de d.

Tableau 2

$\Delta\nu'/d$ et γ'/d *en* cm^{-1}*/amagat pour les raies de résonance de quelques métaux perturbées par A.*
(Les références sont indiquées entre parenthèses.)

	Hg 2537	Rb 7947	Rb 7800	K 7665	K 7699	Na 5889	Na 5896	Ag 3280	Ag 3382
$\frac{\Delta\nu'}{d}$	0,124 (37)	0,6 (*) (12)	0,6 (*) (12)	0,360 (57)	0,420 (57)	0,213 (**) 0,196 (98)	0,195 0,196 (98)	0,248 (20)	0,289 (20)
$\frac{\gamma'}{d}$	0,322 (37)	0,627 (12)	0,855 (12)	1,01 (57)	1,01 (57)	0,692 (**) 0,57 (98)	0,736 0,57 (98)	0,560 (20)	0,468 (20)

(*) La courbe n'étant pas parfaitement linéaire, nous avons pris une valeur moyenne entre $d = 0$ et 50.
(**) Valeur moyenne calculée d'après [72].

Il est difficile de réunir les pentes de ces droites dans un tableau ; dans beaucoup de cas, elles sont difficiles à déterminer par suite d'une courbure déjà importante à basse pression (*fig.* 3) ; les résultats expérimentaux ne sont pas toujours parfaitement concordants et les mesures effectuées à des températures T différentes sont, en général, difficilement comparables entre elles sans une correction préalable basée sur une variation théorique de la forme des profils en fonction de T, très peu de mesures de l'effet réel de température ayant été effectuées jusqu'ici (v. § A, 4, *c*). Comme exemple nous indiquons dans le tableau I les résultats obtenus avec Hg, dans le tableau 2 les perturbations par A des raies de résonance de divers métaux et figure 2 les déplacements observés pour les raies du 2e doublet de la série principale de Rb perturbées par divers gaz.

c) Sens de déplacement des maxima et asymétrie. — Nous avons réuni dans le tableau 3 les observations faites sur le sens de déplacement à basse

Tableau 3

Sens de déplacement et asymétrie.

		He	Ne	A	Rb	H_2	N_2	O_2	CO_2	H_2O
Hg	2537 Å	V (120)		R r (37)		R s (37)	R r (37)	R r (37)	R r (37)	R r (37)
Ag	3280 3382	V v (20)		R r (20)						
Na	5889 5895			R r (98)		R v (98)	R r (98)			
K	7665 7699			R r (57)	v (14)		R r (153)			
Rb	7800	V v (12)		R r (12)		R s (12)	R (122)			
Rb	7947	V v (12)		R r (12)		R s (12)	R (122)			
Cs	8521 8943		r (32)				r (32)			
K	4044 4047			R (126)		r (33)	R r (153)			
Rb	4202	V v (106)	R v (106)	R r (106)		R v (17)	R r (17)			
Rb	4216	V v (106)	V v (106)	R r (106)		V v (17)	R r (17)			
Cs	4555 4593	V v (33)	R r (33)	R r (33)		s (33)	R r (33)			

pression et l'asymétrie des raies de résonance et des 2mes doublets des séries principales. La lettre majuscule indique le sens de déplacement, la lettre minuscule le sens de l'asymétrie et le chiffre la référence aux mesures (la lettre s indique que la raie est approximativement symétrique).

L'examen de ce tableau montre qu'avec certains gaz (A, N_2) le déplacement et l'asymétrie sont généralement vers le rouge ; avec d'autres (He), ils sont vers le violet ; avec H_2 les asymétries sont faibles même aux très fortes pressions [120] et quelquefois en sens contraire du déplacement ce qui a été également nettement observé avec le 3e doublet de la série principale de Cs perturbé par N_2 [33].

d) Différences de comportement des deux composantes d'un même doublet. — Dans beaucoup de cas, les déplacements et élargissements des deux composantes d'un même doublet sont voisins ; dans certains cas, par contre, ils sont très différents. Avec Ag-A [20] par exemple, la composante $2P_{1/2}$ se déplace 5 fois plus que la composante $2P_{3/2}$ dans les mêmes conditions ; on peut même observer un déplacement en sens inverse des deux composantes d'un même doublet (Rb avec Ne et H_2 par exemple *figure* 2 et tableau III).

L'élargissement des composantes d'un même doublet n'est pas non plus toujours le même ; avec Cs-He [18, 19] par exemple, la composante $2P_{1/2}$ s'élargit plus vite que la composante $2P_{3/2}$ jusqu'à une densité de 12 amagats, puis moins vite.

e) Forme des profils. — Quelques auteurs ont mesuré la forme des profils des raies spectrales pour diverses densités des gaz perturbateurs dans le but de les comparer aux profils théoriques ou de mettre en évidence les asymétries (par exemple [10, 33, 37, 57, 72, 98, 127] ; d'autres ont étudié plus particulièrement la répartition des intensités sur les flancs de la raie loin du centre (par exemple [76, 103, 131].

f) Variations d'intensité. — Peu de mesures ont été faites sur les variations d'intensité en valeur absolue en fonction de *d*. Il est en effet difficile dans beaucoup de cas d'évaluer avec précision le nombre d'atomes absorbants par cm³ de gaz comprimé pour diverses raisons : inhomogénéité du mélange dûe aux différences de températures dans le cas des fenêtres refroidies, réaction des atomes absorbants avec les impuretés du gaz compresseur ou les fenêtres, variation des tensions de vapeurs avec la pression et phénomènes de dissolution dans le gaz comprimé, etc. Quelques mesures ont été effectuées cependant, notamment avec les raies de résonance de Hg [37] et de Rb [12] ; il semble que l'intensité totale de la raie ($I = \int_0^\infty \varepsilon(\nu)d\nu$, ε étant le coefficient d'absorption), décroisse quand la densité croît. Dans le cas d'une bande d'absorption ultraviolette du phénanthrène [123], le phénomène inverse a été observé.

4. Perturbations des raies de résonance (et du 2e doublet de la série principale dans le cas des métaux alcalins) par des particules de nature différente à haute pression.

a) Principaux travaux. — Les résultats que nous venons d'exposer concernent principalement les basses pressions (quelques atmosphères ou quelques dizaines d'atmosphères seulement). Depuis quelques années les difficultés techniques relatives à l'obtention des spectres d'absorption sous pressions élevées ont pu être surmontées et des mesures ont été faites jusqu'à 1 500 atm., les densités des gaz perturbateurs sont alors du même ordre de grandeur que celles des liquides (500 amagats ou plus) [120, 124]. La première série de mesures de ce genre effectuée avec le phénanthrène perturbé par N_2, A, H_2 comprimés jusqu'à 1 200 atm. a permis de tracer des courbes de déplacements de maxima en fonction de la densité, recouvrant partiellement l'espace qui sépare la position de ces bandes dans la vapeur à basse pression et dans les solvants liquides.

La raie 2 537 Å de Hg a donné lieu à des études de déplacement jusqu'à 400 amagats avec A et N_2 [121, 126], de déplacement et d'élargissement avec He et H_2 [120] ; les mesures sont gênées par l'apparition d'une bande induite par la pression, qui apparaît près de la raie 2 537 Å (sauf avec H_2) et dont l'intensité croît très vite avec la pression ; cette bande limite les possibilités de mesure aux fortes densités (voir § D).

Avec les raies *D* du sodium perturbées par A et N_2, on observe rapidement (vers 50 atm.) la fusion des deux raies en une seule bande par suite de l'élargissement de chacune ; le déplacement et l'élargissement de cette bande ont été étudiés jusqu'à 300 amagats (ils sont représentés *fig.* 3) [126, 127].

Les raies de résonance du potassium [119 122] ont également été étudiées avec A jusqu'à 400 amagats et le 2e doublet de la série principale jusqu'à 100 amagats [126] ; dans ce cas encore les deux composantes du doublet fusionnent au delà de quelques dizaines d'atmosphères.

Les raies de résonance de Rb plus distantes restent séparées à des pressions plus élevées ; elles ont fait l'objet d'une étude jusqu'à 400 amagats [119, 122] avec A, N_2 et He (les résultats sont représentés *fig.* 4) ; le 2e doublet perturbé par A et H_2 a été étudié jusqu'à 52 amagats [18] et par A jusqu'à 300 amagats [119, 122].

Une autre étude présentant de grosses difficultés techniques a également donné des résultats intéressants : celle de la perturbation de la raie de résonance 1 469 Å du xénon par A [126, 128]. Cette bande située dans l'ultraviolet lointain exigeait l'utilisation d'un spectrographe à vide, une optique de fluorine et un gaz perturbateur d'une pureté très poussée. Le déplacement de la raie 1 469 Å a pu être étudié jusqu'à une pression de 820 atm. Cette étude est particulièrement importante au point de vue théorique (perturbation d'un gaz rare par un autre gaz rare), la raie 1 469 Å du xénon étant la seule raie de résonance d'un gaz rare qui soit accessible avec une optique de fluorine (si on excepte le radon radioactif).

b) Résultats. — Ces études ont été effectuées avec des appareils beaucoup moins dispersifs que pour les études faites à basses pressions, aussi les mesures ne sont-elles précises que pour des pressions, suffisamment élevées pour lesquelles les déplacements et les élargissements deviennent considérables. Le raccordement avec les mesures effectuées à basse pression est toujours bon dans la limite des erreurs d'expériences. On constate généralement (Hg, Na, K) que

les raies se déplacent plus vite en fonction de la densité aux moyennes pressions qu'aux basses pressions mais les courbes ne prennent jamais une allure parabolique (*fig.* 3 *et* 4).

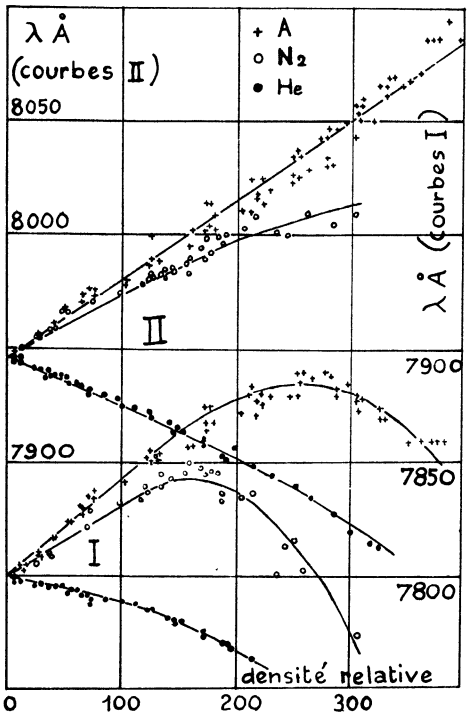

FIG. 4. — Déplacement des raies de résonance de Rb à haute pression d'après [122].

Avec les raies de résonance de Rb perturbées par A et N_2, on note en outre une très grande diffrence du comportement des deux composants du doublet (*fig.* 3). La composante 7 947 Å se déplace toujours vers le rouge alors que la composante 7 800 Å se déplace d'abord vers le rouge et revient ensuite vers le violet. Ces pointés ne sont cependant pas faits avec une très grande précision, étant donné l'énorme élargissement de ces raies. Une inversion dans le sens du déplacement des raies spectrales a été observée également avec la raie 2 537 Å de Hg perturbée par H_2 [120] (et avec les bandes γ de NO perturbées par A [44]).

Les déplacements observés avec les raies de résonance sont déjà considérables puisqu'ils atteignent 100 à 150 Å pour une variation de densité de 300 amagats ; avec les 2es doublets des séries principales ils sont plus importants encore (300 Å pour 300 amagats avec le 2e doublet de K perturbé par A).

Peu de mesures d'élargissements ont été faites à haute pression, elles montrent cependant que l'élargissement n'est pas proportionnel au déplacement (Na-A *fig.* 3 ; Hg-H_2 [120]).

Le déplacement de la raie 1 469 Å du xénon avec A s'effectue du côté des courtes λ de manière plus rapide que quadratique en fonction de d.

c) EFFETS DE LA TEMPÉRATURE. — Très peu de mesures directes ont été faites pour déterminer l'influence de la température à densité constante sur la perturbation des raies spectrales ; Orthman [110] avec la raie 537 Å de Hg perturbée par H_2 trouve un élargissement proportionnel à $T^{1/2}$; Horodniczy et Jablonski [52] également avec la raie 2 537 Å ne trouvent aucun effet appréciable avec He et un effet très petit avec A (pour une densité inférieure à 1 amagat et une variation de température de 398 à 1 198° K ; ils observent en outre une légère diminution de l'asymétrie lorsque la température croît ; ces résultats ont été confirmés récemment par Gorodnichus [43] pour Hg-A. Hull [58] a effectué quelques mesures à plus haute pression (jusqu'à 15 atm.) ; avec les raies de résonance de K perturbées par N_2 à 90 et 270° C, il trouve un effet notable à basse pression mais qui devient négligeable lorsque la pression croît.

Quelques remarques faites avec le système Na-A aux environs de 500 atm. sur un petit intervalle de température [126] semblent également montrer que l'effet de température est faible aux fortes densités.

5. Perturbations des transitions avec les niveaux fortement excités de la série principale des métaux alcalins. — Les résultats exposés jusqu'ici concernaient les transitions entre le niveau de base et les premiers niveaux excités des atomes. De nombreuses mesures ont été également effectuées sur les transitions avec les niveaux fortement excités, généralement à des pressions assez basses mais atteignant parfois 10 ou 20 atm. [36, 105. 107] ; les travaux concernent : Na perturbé par A [34, 39], He, Ne et N_2 [1, 39, 40] H_2 et N_2 [107, 39] ; K perturbé par A [34, 1] Ne, N_2 et Ne [1, 40], He [36] ; Rb perturbé par H_2 et N_2 [107] He, Ne et A [35, 105] et Cs perturbé par Kr [38], Hg et Xe [34] Ne et N_2 [32] H_2 et N_2 [107] (pour une bibliographie plus complète sur les travaux antérieurs à 1936 voir [99] ou [132].

A densité constante, on trouve généralement que les déplacements croissent d'abord rapidement dans la série lorsqu'on passe du 1er terme aux suivants c'est-à-dire lorsque le nombre quantique principal n croît ; mais cette croissance rapide diminue ensuite et tend vers une même limite pour tous les termes élevés de la série. Généralement, cette limite est atteinte après passage par une valeur maximum (cas de He et Ne) mais ce maximum n'existe pas toujours (notamment avec A). La figure 5 représente les déplacements des différentes raies de la série principale de Rb ($1S$-nP) (1) pour diverses densités de A et He d'après [105].

Les courbes représentant dans les mêmes conditions expérimentales les largeurs de différents termes de la série principale en fonction de n montrent encore que celles-ci tendent vers une limite pour les grandes valeurs de n, généralement après être passées par une valeur maximum, même pour A avec lequel on n'observe pas de maximum pour les courbes de déplacement (voir p. ex. [39]). La figure 6 représente les élargissements des raies de la série principale de K pour diverses densités de He (d'après [36]).

Lorsque la densité croît, toutes les raies se déplacent en suivant une loi linéaire en fonction de la densité d du gaz perturbateur [36, 105, 107] (ceci a été observé

(1) Nous avons conservé la notation des auteurs ; on utilise aussi actuellement les notations ${}_3S$-${}_nP$ ($n \geqslant 3$) pour Na ; ${}_5S$-${}_nP$ ($n \geqslant 5$) pour Rb, etc. (Voir par exemple [25 bis], p. 95).

parfois jusqu'à 20 atm. [36]). Par contre, l'élargissement suit une loi qui peut n'être pas tout à fait linéaire en fonction de d [36], mais les perturbateurs qui produisent un grand déplacement produisent également un gros élargissement.

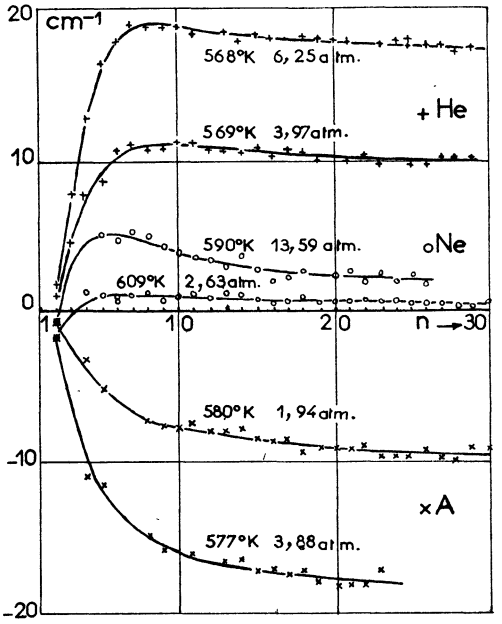

FIG. 5. — Déplacement des raies de la série principale ($_1S$ — nP) de Rb d'après [105].

Quantitativement, dans les mêmes conditions de températures et de pressions, pour un même gaz perturbateur, les limites de déplacement et d'élargissement sont les mêmes quelle que soit la nature de l'absorbant (ce qui est conforme à la théorie de Fermi dont nous parlerons plus loin).

En ce qui concerne le sens de déplacement, on constate que les termes élevés de la série principale des métaux alcalins ne se déplacent pas toujours dans le même sens que les premiers termes. Dans le tableau 4

TABLEAU 4

Sens de déplacement à la limite de la série principale des métaux alcalins.

A	He	Ne	N_2	H_2	Xe	Kr	Hg
R	V	V	V	V	(R)	(R)	(R)

nous avons noté le sens de déplacement des limites de la série principale pour divers gaz perturbateurs ; ce sens est le même pour tous les métaux étudiés (généralement Na, K, Rb, Cs ; cependant pour Xe, Kr, Hg, la mesure n'a été faite qu'avec Cs). La comparaison de tableaux 3 et 4 montre que, pour A par exemple, les déplacements sont toujours vers le rouge ; pour He toujours vers le violet, mais pour N_2 par exemple, on doit toujours observer un renversement du sens de déplacement lorsqu'on passe du 1er terme aux suivants (dans le cas de Cs-Ne [32, 33] un tel renversement a pu être observé d'une manière particulièrement nette en passant du 2e au 3e terme de la série principale pour lesquels il s'accompagne d'un renversement du sens de l'asymétrie). L'asymétrie des termes élevés de la série est généralement vers le rouge [39] quel que soit le sens de déplacement ; il semble donc qu'on observe quelquefois (N_2, Ne) deux renversements successifs du sens de l'asymétrie lorsque n croît. Avec l'hydrogène les raies restent à peu près symétriques comme au début de la série [39].

6. Perturbations de s raies de résonance par des particules semblables. — Dans ce cas les élargissements sont beaucoup plus grands que pour les perturbateurs étrangers [41, 54] mais les déplacements faibles [152]. Depuis la revue générale de Margenau [98], des mesures ont été effectuées avec Na [152] K [55] Rb [11] Cs [45] et Hg [77, 131]. Les pressions sont toujours faibles (une fraction de millimètre à quelques centimètres de Hg). Les auteurs trouvent généralement un élargissement proportionnel à la densité d aux pressions suffisamment basses, puis des écarts à cette loi linéaire lorsque la densité croît ; ceci n'est pas conforme à certains travaux antérieurs [34, 99] indiquant des élargissements proportionnels à $d^{1/2}$ mais est en bon accord avec les prévisions théoriques.

Les raies sont symétriques à basse pression mais deviennent asymétriques lorsque la pression croît [11, 45, 55] ; cette asymétrie devient très forte aux pressions élevées (Xe [91, 92], Hg [77, 131]).

Les résultats expérimentaux obtenus à basse pression avec Na [152] K [55] Rb [11] Cs [45] sont réunis dans le tableau 5 ; γ_1 et γ_2 sont les demi-largeurs des composantes $2P_{3/2}$ et $2P_{1/2}$ du doublet en sec^{-1}, n le nombre d'atomes par cm^3 ; les nombres entre parenthèses correspondent aux valeurs théoriques de Foley (voir § B-V). On peut comparer les valeurs des tableaux 1 et 2 à celles du tableau 5 : il suffit de multiplier celles du tableau 5 par (N/22 400 c = 8,95 $\times 10^8$) pour avoir les élargissements en cm^{-1} par amagat) ; on voit que dans le tableau 5 ces élargissements sont de l'ordre de 100 à 1 000 fois plus grands.

Quelques travaux ont été effectués récemment sur l'élargissement des composantes Zeeman des raies de résonance de Na [145, 146] K [147] et Rb [148] en absorption à très basse pression (< 0,5 mm de Hg). Les élargissements observés ne sont pas toujours linéaires en fonction de d.

TABLEAU 5

Demi-largeur des raies de résonance dans la vapeur des métaux alcalins purs.

	10^7 (γ_1/n)	10^7 (γ_2/n)	(γ_1/γ_2)
Na	1,10 (1,01)	0,712 (0,71)	1,16 (1,42)
K	3,2 (1,29)	3,2 (0,91)	1,0 (1,42)
Rb	0,96 (0,72)	0,55 (0,52)	1,60 (1 38)
Cs	1,45 (1,44)	0,84 (0,95)	1,80 (1,52)

B. INTERPRÉTATIONS.

1. Causes produisant un élargissement des raies spectrales émises par des particules non perturbées.

a) LARGEUR NATURELLE D'UNE RAIE SPECTRALE. — En théorie classique on considère la particule émettrice

comme un oscillateur [1] (charge électrique vibrante) ayant une fréquence fondamentale ν_0 ; l'amplitude des oscillations s'amortit avec le temps et par suite la radiation n'est pas monochromatique. Une analyse de Fourier (voir p. ex. [22], p. 83) de la variation d'amplitude du moment électrique en fonction du temps conduit à une répartition d'intensité :

$$I(\nu) = \frac{\gamma/2\pi}{(\nu_0 - \nu)^2 + (\gamma/2)^2} \qquad (1)$$

avec

$$\gamma = (4\pi/3)\,(e^2/mc^3)\,\nu_0^2 \ \text{sec}^{-1}. \qquad (2)$$

L'expression (1) qui est utilisée dans de nombreux raisonnements est appelée quelquefois « profil de dispersion » car elle intervient dans la théorie de la dispersion (voir p. ex. [9], p. 381) ; ν_0 est la fréquence du maximum ; e et m la charge et la masse de l'électron.

La formule (1) montre immédiatement que $I(\nu) = (1/2)I(\nu_0$ pour $\nu - \nu_0 = \pm\,\gamma/2$, c'est-à-dire que la 1/2 largeur γ est donnée par (2). Un calcul numérique simple conduit à $\gamma = 1{,}17 \times 10^{-4}$ Å.

Ce raisonnement classique conduit à une même largeur naturelle pour toutes les raies spectrales.

En mécanique quantique, la fréquence ν d'une radiation dépend d'une transition entre deux niveaux d'énergie E_1 et E_2 à laquelle elle est reliée par

$$\nu_{12} = (E_1 - E_2)/h$$

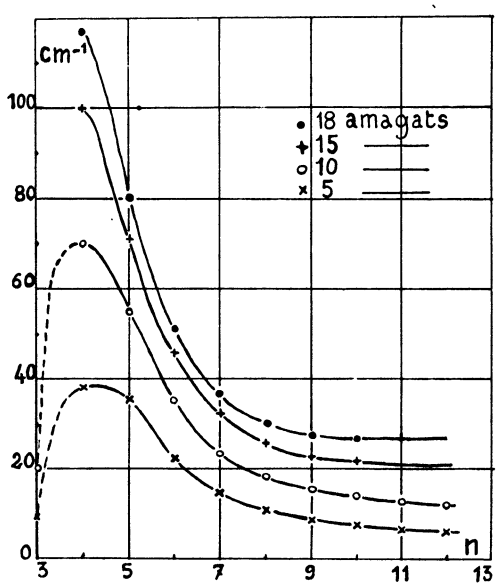

FIG. 6. — Élargissement des raies de la série principale ($_1S - nP$) de K perturbées par He d'après [36].

Ces deux niveaux ont des demi-largeurs finies ΔE_1 et ΔE_2, d'où une demi-largeur finie pour la raie correspondante :

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 = \Delta E_1/h + \Delta E_2/h$$

La demi-largeur d'un niveau est reliée à sa durée de vie par

$$\Delta E_1 . \tau_1 = h/2\pi,$$

mais

$$1/\tau_1 = \frac{8\pi^2 e^2}{mc^3}\,\Sigma_k\,\nu_{1k}^2 . f_{1k}$$

(voir p. ex. [22], p. 573) (ν_{1k} étant la fréquence des transitions du niveau 1 au niveau inférieur k et f la force de ces transitions) donc

$$\Delta E_1 = \frac{4\pi e^2}{mc^3}\,\Sigma_k\,\nu_{1k}^2 f_{1k}$$

$$\gamma = \frac{4\pi e^2}{mc^3}\,(\Sigma_k\,\nu_{1k}^2 f_{1k} + \Sigma_l\,\nu_{2l}^2 f_{2l})$$

Pour une raie de résonance, le 1er terme disparaît ($f_{1k} = 0$ ou $\tau = \infty$) et le 2e se réduit à $\nu_{21}{}^2 f_{21}$ puisque la seule transition possible est le retour au niveau de base. Dans ce cas,

$$\gamma_1 = \frac{4\pi e^2}{mc^3}\,\nu_{21}^2 f_{21}$$

Pour les raies D du sodium $f_{21} = 1/3$; on retrouve la valeur classique

$$\gamma = \frac{4\pi e^2\,\nu_{12}^2}{3\,mc^3}$$

mais dans le cas général, γ dépend des diverses valeurs de ν et f pour l'atome émetteur.

Pour la forme des profils, le raisonnement de mécanique quantique conduit encore à une forme de profil représentée par l'équation (1) dans laquelle ν_0 est remplacé par ν_{12} (pour une étude plus précise de cette question, voir p. ex. [3]).

b) ÉLARGISSEMENT PAR EFFET DOPPLER. — On sait que si une source de lumière émettant la fréquence ν_0 s'éloigne de l'observateur avec la vitesse v_x celui-ci reçoit une radiation de fréquence $\nu = \nu_0 + \Delta\nu$ avec

$$\Delta\nu/\nu_0 = -\,(v_x/C)$$

Or, les particules du gaz émetteur possèdent des vitesses en tous sens et de valeurs très diverses, d'où une répartition spectrale de l'intensité autour de ν_0. Le nombre relatif de particules ayant une composante de la vitesse dans le sens de propagation de la lumière comprise entre v_x et $v_x + \Delta\,v_x$ sera :

$$\Delta n/n = (M/2\pi RT)^{1/2}\,e^{-(1/2\,Mv_x^2)/RT} . \Delta v_x$$

(M = masse moléculaire de la particule).

L'intensité pour la fréquence ν correspondant à v_x est proportionnelle à Δn, d'où la répartition d'intensité :

$$I(\nu) = \text{cte} \times e^{-(Mc^2/2RT\nu_0^2)(\nu-\nu_0)^2} \qquad (3)$$

Un calcul simple à partir de (3) montre que la 1/2 largeur de la raie correspondante est :

$$\gamma = 2(\text{Log}\,2)^{1/2}\,(2\,RT/Mc^2)^{1/2}\,\nu_0 \ \text{sec}^{-1} \qquad (4)$$

$$\gamma = 7{,}16 \times 10^{-7}\sqrt{T/M} \times \lambda_0 \ \text{Å}$$

Cette fois γ croît avec T et λ_0 et est d'autant plus importante que le gaz est plus léger (par exemple pour la raie H_α (6 535 Å) de l'hydrogène à 50° C, on trouve $\gamma = 0{,}082$ Å).

Pour le spectre visible, la demi-largeur Doppler γ_D est plus grande que la 1/2 largeur naturelle γ_N. En comparant les valeurs (2) et (4), on trouve que les deux effets sont du même ordre de grandeur pour

[1] En absorption, les raisonnements utilisant les oscillateurs sont encore valables : les oscillateurs empruntent de l'énergie à la lumière incidente pour vibrer (voir par exemple [22], p. 73).

$\lambda_0 = 160\ (M/T)^{1/2}$ c'est-à-dire λ_0 de l'ordre de 10 à 100 Å à température ordinaire.

Si on compare les formes des profils donnés par les équations (1) et (3) on constate que pour des demi-largeurs égales (et par suite des intensités totales égales) pour les deux profils, le profil Doppler (*fig.* 7)

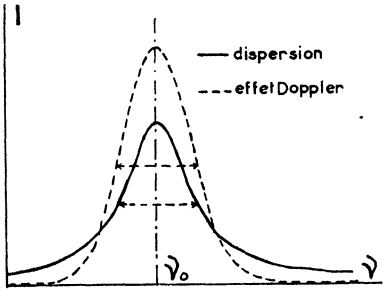

FIG. 7.

a son intensité totale plus groupée aux environs du maximum. Les régions éloignées du centre d'une raie spectrale subissent peu l'influence de l'effet Doppler et l'étude des variations d'intensité dans ces régions permet d'atteindre la largeur naturelle malgré l'effet Doppler. Des calculs ont été faits pour obtenir une forme exacte des profils des raies en tenant compte des deux causes d'élargissement précédentes ; ils ne conduisent pas à des résultats simples (voir p. ex. [154]).

Notons que la « largeur naturelle » et l'effet Doppler conduisent à des profils symétriques sans déplacement du maximum de la raie. Il convient de remarquer aussi que les raisonnements précédents supposent un mouvement désordonné des particules ; on peut obtenir une diminution importante de la largeur Doppler en observant transversalement un jet atomique ou moléculaire ; cette réduction présente un gros intérêt dans la spectrographie des radiofréquences où elle a donné lieu récemment à de nombreux travaux théoriques et expérimentaux (voir p. ex. [140]).

2. Perturbations dues aux particules de nature différente de la particule optiquement active.

a) LES THÉORIES DES CHOCS. — Dans les premières conceptions de cette théorie (Lorentz [90]) on supposait que l'atome absorbe ou émet une fréquence ν_0 déterminée durant le temps τ qui sépare deux chocs. Mais d'une part ce temps est limité et d'autre part τ varie suivant une loi de probabilité autour d'une valeur moyenne τ_0 ; il s'ensuit une répartition des intensités sur tout un intervalle de fréquences de part et d'autre de τ_0. Vu sous cet angle, le phénomène est comparable à celui qui a été envisagé pour la largeur naturelle de la raie et peut se traiter d'une manière analogue.

L'analyse de Fourier conduit à une répartition des intensités représentée par une formule analogue à (1) :

$$I(\nu) = \frac{1/2\,\pi\,\tau_0}{(\nu - \nu_0)^2 + (1/2\,\pi\,\tau_0)^2} \tag{5}$$

avec une demi-largeur

$$\gamma_L = 1/\pi\tau_0\ \text{sec}^{-1}. \tag{6}$$

(τ_0 représente cette fois le temps moyen séparant 2 chocs au lieu de la durée de vie de l'état excité).

On peut tenir compte de la largeur naturelle de la raie et montrer que la forme du profil se conserve en remplaçant γ par la somme $(\gamma_L + \gamma_N)$ des 1/2 largeurs naturelle et de Lorentz. On peut aussi tenir compte de l'élargissement Doppler, mais les calculs sont alors compliqués (ils ont donné lieu à divers travaux que nous ne donnons pas en détail, étant donné que l'élargissement Doppler devient vite négligeable devant les effets de densité lorsque la pression croît et qu'on peut l'éliminer en étudiant les portions des profils éloignées du centre (pour les développements récents de ces travaux, voir p. ex. [111]).

La théorie cinétique permet de calculer la fréquence des chocs :

$$1/\tau_0 = \pi\rho^2\,\bar{v}\,n \tag{7}$$

(ρ = "diamètre de choc" ; n = nombre de particules par cm³ ; $\bar{v}$ = vitesse relative moyenne des particules ; d'après la théorie cinétique des gaz

$$\bar{v} = \frac{2}{\pi}\,(2\,\pi\,k\,T)^{1/2}\left(\frac{m+M}{mM}\right)^{1/2}$$

m et M étant les masses respectives des particules perturbées et perturbatrices.

D'après (6) et (7) :

$$\gamma_L = \rho^2\,\bar{v}\,n$$

d'où

$$\rho^2 = \frac{\pi\,\gamma_L}{2n\,(2\pi\,k\,T)^{1/2}}\left(\frac{mM}{m+M}\right)^{1/2} \tag{8}$$

Si on connaît le diamètre de choc, on peut calculer γ et la forme du profil de la raie ; inversement, des profils expérimentaux, on peut tirer ρ ; l'expérience montre que les valeurs de ρ ainsi déduites des mesures des profils sont généralement supérieures à celles prévues par la théorie cinétique des gaz ; elles sont cependant du même ordre de grandeur dans le cas des perturbateurs étrangers, mais beaucoup plus grandes dans le cas des perturbateurs de même nature.

Au lieu de considérer un arrêt brusque des processus de radiation par choc de deux particules, on peut admettre (Weisskopf [154]) que le passage d'un atome perturbateur aux environs de la particule optiquement active produit un changement de fréquence momentané (pendant un temps très court), ce qui se traduit finalement par un changement de phase de la radiation lorsqu'elle a retrouvé sa fréquence initiale après la perturbation (pour une explication détaillée, voir p. ex. [87]). Ce changement de phase est évidemment

$$\varphi = \int_{-\infty}^{+\infty} 2\,\pi\,\Delta\nu(t)\,dt \tag{9}$$

On peut calculer φ si on connaît la variation $\Delta\nu$ en fonction de la distance r du perturbateur. Dans le cas des perturbateurs étrangers, les énergies d'interactions sont dues aux forces de dispersion de London dont le potentiel est proportionnel à $(1/r^6)$ (pour une revue détaillée des forces de Van der Waals, voir p. ex. [95]). Les perturbations de fréquence seront aussi proportionnelles à $1/r^6$ (on admet que la fréquence de l'oscillateur est précisément égale à celle des transitions entre le niveau de base et le niveau excité de la particule) :

$$\Delta\nu = b/r^6 \tag{10}$$

(la valeur de b peut être calculée d'après la formule de London, voir § B-6). Si on suppose que le

perturbateur se déplace sur une droite située à une distance d de la particule optiquement active, avec une vitesse v, l'égalité (9) devient :

$$\varphi = 2\pi b \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dt}{(\bar{v}^2 t^2 + d^2)^3} = \frac{3\pi^2 b}{4\,\bar{v}\,d^5}.$$

Comment relier ce changement de phase à l'idée de choc ? Sur ce point les auteurs ne sont pas parfaitement d'accord car cette idée repose sur un certain arbitraire. Weisskopf suppose qu'il y a « choc optique » quand $\varphi \simeq 1$, ce qui donne comme diamètre de choc optique :

$$\rho \simeq d = (3\,\pi^2/4)\,(b/\bar{v})^{1/5} \qquad (11)$$

en portant cette valeur dans (6) et (7), on trouve :

$$\gamma = 2{,}2\; b^{2/5}\,\bar{v}^{3/5}\,n_1\ \mathrm{sec}^{-1} \qquad (12)$$

Cependant la valeur $\varphi = 1$ pour définir le « choc optique » est arbitraire ; Kuhn [78] admet qu'il y a « choc optique » quand $\varphi = 3{,}14$; Burkhardt [10] quand $\varphi = 1{,}1$; Lindholm [87] montre que la valeur $\varphi = 0{,}61$ serait plus correcte. Ces différentes suppositions donnent des facteurs numériques différents dans les égalités (11) et (12). Ces calculs simples conduisent à des profils symétriques et ne rendent pas compte des déplacements des maxima expérimentalement observés Cela est dû à une trop grande simplicité des hypothèses utilisées dans ces raisonnements. Par exemple, on ne compte comme choc optique que les perturbations produisant un déphasage supérieur à une valeur arbitraire ; les perturbations qui produisent un déphasage inférieur sont négligées et celles qui produisent un déphasage supérieur sont considérées comme équivalentes entre elles ; cette hypothèse est trop schématique. De même, on suppose que le temps de perturbation (durée du choc) est négligeable devant le temps de rayonnement non perturbé (intervalle entre deux chocs) ce qui est également inexact, même aux faibles densités. Des calculs plus complets ont été effectués par divers auteurs (Lenz [85], Burkhardt [10], Lindholm [87, 89], Foley [29] ; ils conduisent à des profils asymétriques avec un déplacement du maximum et un élargissement linéaires en fonction de la densité du gaz perturbateur.

b) Les théories statistiques. — Les théories des chocs sont insuffisantes aux pressions un peu élevées puisque l'expérience met en évidence des écarts aux lois linéaires prévues par ces théories ; d'où la nécessité d'un autre raisonnement. On suppose que l'approche d'un ou plusieurs perturbateurs modifie les niveaux d'énergie de la particule optiquement active ce qui entraîne un changement des fréquences des transitions entre ces niveaux ; on admet d'autre part que la durée d'une transition électronique est suffisamment courte pour que la position des atomes reste inchangée pendant ce temps (principe de Frank-Condon). Prenons d'abord le cas simple d'un seul perturbateur [76, 78, 79]. Lorsque celui-ci est très éloigné, la particule non perturbée émet la fréquence

$$\nu_0 = (1/h)\,(E_2^0 - E_1^0)$$

(transition $a_1 a_2$, *fig.* 8).

Lorsque le perturbateur se rapproche, la fréquence devient :

$$\nu(r) = (1/h)\,(E_2 - E_1)$$

(transition $b_1 b_2$, *fig.* 8)

d'où une variation de fréquence

$$\Delta\nu(r) = \nu(r) - \nu_0 = (1/h)\,[(E_2 - E_2^0) - (E_1 - E_1^0)].$$

Pour deux particules neutres de nature différente suffisamment distantes, les forces d'interactions sont les forces de dispersion de London différentes pour chacun des niveaux d'énergie mais dont le potentiel reste proportionnel à $1/r^6$; donc

$$1/h\,(E_1 - E_1^0) = (1/h)\,\Delta E_1 = b_1/r^6 \qquad (13)$$

pour le niveau de base et

$$1/h\,(E_2 - E_0^2) = (1/h)\,\Delta E_2 = b_2/r^6 \qquad (14)$$

pour le niveau excité.

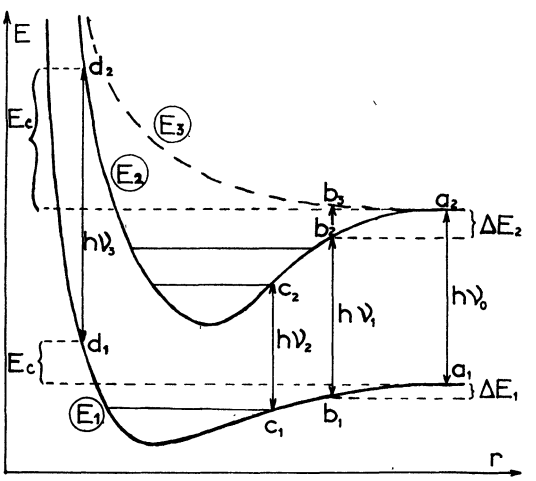

Fig. 8.

De ces égalités, on tire :

$$\Delta\nu(r) = (b_2 - b_1)/r^6 = b/r^6 \qquad (15)$$

(la constante b est généralement négative mais peut être aussi positive : voir § B-6).

L'intensité correspondant à la fréquence ν dépend évidemment de la probabilité de présence d'un perturbateur à la distance r ; donc

$$I(\nu)\,d\nu = K.4\,\pi r^2\,dr \qquad K = \mathrm{cte} \qquad (16)$$

Des égalités (15) et (16) on tire facilement :

$$I(\nu) = \frac{2}{3}\pi\,K\,\frac{b^{1/2}}{(\nu_0 - \nu)^{3/2}}, \qquad (17)$$

Ce raisonnement très simple n'est pas valable pour le centre de la raie qui correspond à de faibles perturbations provoquées généralement par l'action simultanée de plusieurs particules éloignées, mais il donne déjà des renseignements pour les régions éloignées du centre qui correspondent à une faible distance d'approche des perturbateurs dont la probabilité est assez faible pour qu'on puisse considérer isolément l'action d'un seul perturbateur.

On sait que les forces de dispersion de London sont additives ; il est donc possible de calculer les variations de fréquences causées par l'action simultanée de plusieurs (i) perturbateurs :

$$\nu = \nu_0 + \Sigma_i\,(b/r_i)^6 \qquad (18)$$

Le calcul a été fait par Margenau [94] (1) ; il conduit à une forme de profil de la raie donnée par la formule :

$$I(\nu) = \lambda\,(\nu_0 - \nu)^{-3/2}\, e^{-\pi\lambda^2/(\nu_0-\nu)} \qquad \text{pour } \nu > \nu_0 \qquad (19)$$

et

$$I(\nu) = 0 \qquad \text{pour} \qquad \nu < \nu_0$$

avec

$$\lambda = (2/3)\,\pi\,(-b)^{1/2}\,n$$

Ce profil est asymétrique et son maximum correspond à une fréquence ν_m différente de la fréquence ν_0 non perturbée ; on peut calculer d'après (19)

$$\gamma = 1{,}85\,\pi\,\lambda^2 \qquad (20)$$

et

$$\nu_0 - \nu_m = (2/3)\,\pi\,\lambda^2 \qquad (21)$$

ce qui correspond à un déplacement et un élargissement proportionnels au carré de la densité du gaz perturbateur. Pour les grandes valeurs de $\nu_0 - \nu$, on retrouve la loi (17) obtenue par le raisonnement simple. Cette loi de décroissance de l'intensité (valable seulement sur un des flancs du profil, généralement du côté des grandes longueurs d'onde) a été vérifiée par de nombreux expérimentateurs [76, 102, 131] et peut servir à calculer les constantes d'interaction b [égalités (10) et (15)] dans de bonnes conditions puisque cette région peut être attribuée aux interactions plus simples entre 2 particules.

Il convient d'ailleurs de remarquer que cette loi de décroissance proportionnelle à $(\nu_0 - \nu)^{-3/2}$ a été retrouvée par des théories plus générales (voir § B,2,*d*) et notamment par Lindholm [86, 87, 88, 89] Jablonski [65] Foley [29] Holstein (v. [113]). Pour l'autre flanc de la raie, on observe une loi de décroissance plus rapide. Une loi de variation proportionnelle à $(\nu_0 - \nu)^{-2}$ prévue par la théorie des chocs (égalité 5 pour $(\nu_0 - \nu) \gg \gamma/2$) a été observée par plusieurs chercheurs [76 102 131] ; cependant d'après Lindholm une loi de décroisance proportionnelle à $(\nu_0 - \nu)^{-7/3}$ prévue par sa théorie générale serait en meilleur accord avec les résultats expérimentaux de Minkowski [102] ; d'après Plass et Warner [113] cette loi est retrouvée aussi par Holstein à partir d'hypothèses différentes (à un facteur exponentiel près, qui serait petit dans les limites de validité de la théorie statistique).

c) Théories basées sur la mécanique ondulatoire. — Reinsberg [118] étudie les chocs simples entre un atome de métal alcalin et un atome de gaz rare ; il considère les deux atomes du point de vue de la mécanique ondulatoire comme un ensemble de 3 corps (atome de gaz rare, électron optique de l'alcalin et reste de l'atome d'alcalin) auquel il applique l'équation de Schrödinger. Ses résultats permettent d'atteindre le profil de la raie mais ne sont pas explicités d'une manière simple.

Jablonski [60, 61, 62, 64, 65] a fait un développement beaucoup plus général dans lequel il considère l'ensemble de la particule optiquement active et de N perturbateurs comme une grosse molécule de $(N + 1)$ atomes. L'équation de Schrödinger est appliquée à cet ensemble d'une manière analogue à celle utilisée habituellement pour obtenir la répartition d'intensité dans les spectres moléculaires (voir p. ex. [50]). Nous ne pouvons pas rapporter ici les détails du calcul, d'ailleurs compliqué ; l'auteur est amené à faire plusieurs hypothèses simplificatrices pour poursuivre ses calculs ; il donne finalement la répartition d'intensité dans le cas d'un seul perturbateur. En utilisant comme forces d'interactions celles de London, il retrouve la distribution d'intensité donnée par Kuhn (voir § B,2, *b*).

d) Relations entre ces diverses théories. — A première vue, ces trois théories semblent différentes et sans beaucoup de liens entre elles. La théorie des chocs donne des résultats valables aux basses pressions pour lesquelles les perturbateurs peuvent accomplir des trajets importants entre les chocs ; la théorie statistique s'applique plutôt aux cas des pressions plus élevées pour lesquelles on peut envisager une distribution statistique de nombreux perturbateurs autour de la particule optiquement active. Cependant ces deux théories sont toujours simultanément valables ; l'une prédomine à basse pression et l'autre aux pressions plus élevées ; on peut d'ailleurs calculer la densité aux environs de laquelle elles prévoient des effets du même ordre de grandeur en égalant les demi-largeurs prévues par chacune d'elles [99]. Divers essais ont été faits pour étudier la région intermédiaire [51, 97, 100, 136] ou pour obtenir des profils en tenant compte simultanément de ces deux théories considérées comme indépendantes [10, 78, 79, 99]. Dans plusieurs cas on arrive à une bonne concordance avec les profils expérimentaux [10, 57].

En réalité ces théories peuvent être considérées comme des cas particuliers de théories plus générales. L'analyse de Fourier de la radiation peut être effectuée en tenant compte des déphasages réellement produits par l'approche des perturbateurs et des durées de perturbations ; le terme « choc optique » perd alors tout le sens qu'il avait dans le raisonnement de Lorentz ou même de Weisskopf (voir § B,2,*a*). Le problème est envisagé d'une manière classique mais cela présente l'avantage de conduire en général avec des calculs moins compliqués à des résultats analogues [29, 65, 87, 150] à ceux obtenus par les raisonnements de mécanique quantique. On sait d'ailleurs que d'une manière générale, les résultats de la théorie classique peuvent être rattachés à ceux de la théorie quantique au moyen du principe de correspondance (voir p. ex. [101], p. 27). Si on tient compte de toutes les perturbations on doit pouvoir obtenir par l'analyse de Fourier un résultat aussi exact à haute pression que par les raisonnements de la théorie statistique. Lindholm [89], Foley [29, 31] par exemple, ont développé des théories générales de ce genre et retrouvent comme cas particulier (à l'aide d'hypothèses simplificatrices introduites dans leurs résultats généraux), les résultats de la « théorie statistique » aux pressions élevées (même pour la forme des profils).

La théorie de Jablonski semble également avoir une portée tout à fait générale et présente l'avantage d'être plus en harmonie avec les théories actuelles des radiations. Les développements de mécanique ondulatoire sont malheureusement très compliqués dans le cas général, mais Foley montre que moyennant quelques hypothèses les calculs de Jablonski conduisent aux mêmes profils que les théories précédemment envi-

(1) Margenau [96] a étendu ces calculs de la théorie statistique au cas des interactions pour lesquelles le potentiel est inversement proportionnel à une puissance quelconque de la distance r.

sagées. (Pour des discussions de points particuliers de cette théorie, voir aussi [30] et [66]).

Avant de terminer ces considérations d'ensemble sur les théories précédemment résumées, il convient de remarquer que malgré leur portée générale elles ne s'appliquent pas sans modifications à tous les domaines spectraux. Dans le cas des spectres infrarouges et dans le domaine des radiofréquences notamment, elles se révèlent insuffisantes ; il faut alors prendre en considération les phénomènes d'orientation négligés dans la théorie de Lorentz (qui se trouve par suite en contradiction avec la théorie de Debye [151] ou les transitions induites par le choc lui-même (collisions non adiabatiques) ; les termes correctifs résultant de ces considérations étant négligeables [29, 151] dans le cas des transitions électroniques qui nous intéressent ici nous n'en donnons pas le détail (voir [2, 7, 47, 137, 150]).

e) Différence de comportement des composantes d'un même doublet. — L'expérience montre que pour les métaux alcalins les perturbations de deux composantes d'un même doublet ne sont pas identiques dans les mêmes conditions expérimentales (*fig.* 2). Ces différences ont été étudiées théoriquement dans le cas des perturbateurs de même nature que la particule optiquement active [29, 54] et des perturbateurs de nature différente [144]. S'appuyant sur les modèles de molécules comprimées de Michels, de Boer et Bijl, Takeo et Ch'en ont calculé séparément l'effet des forces attractives et répulsives. D'après ces calculs, les forces attractives ont peu d'influence sur le déplacement relatif des composantes des doublets de la série principale des métaux alcalins perturbés par les gaz rares. Les forces répulsives (si l'on compte les déplacements comme positifs vers le rouge et négatifs vers le bleu) produisent un plus grand déplacement pour la composante $2P_{3/2}$ que pour la composante $2P_{1/2}$ (d'où en général, un rapprochement des deux raies, lorsque la pression croît) ; cet effet est inversé aux très fortes pressions conformément à certains résultats expérimentaux (*fig.* 4). En ce qui concerne les élargissements, les forces attractives produisent un élargissement plus grand de la composante $2P_{3/2}$, contrairement aux forces répulsives. Ces résultats qualitatifs sont en bon accord avec les résultats expérimentaux mais le développement des calculs ne permet pas encore les comparaisons quantitatives détaillées.

f) Effet de la température. — D'après les théories des chocs, la température influe à densité constante sur la forme des profils à basse pression ; en effet, les formules renferment la vitesse moyenne des particules qui, d'après la théorie cinétique des gaz, est proportionnelle à $T^{1/2}$. Les lois de variations varient avec les diverses théories proposées ; par exemple, la théorie de Lorentz (éq. 6 et 7) conduit à un élargissement proportionnel à $T^{1/2}$; celle de Weisskopf (éq. 12) à un élargissement proportionnel à $T^{3/10}$. Par contre aux pressions plus élevées l'effet de température doit être peu important puisque la théorie statistique ne prévoit pas d'effet de température.

Comme nous l'avons déjà dit, très peu de mesures ont été faites pour déterminer expérimentalement l'effet de température ; à basse pression, on admet généralement la validité d'une théorie pour comparer des résultats de mesures faites à diverses températures [33] ; à haute pression on admet que l'effet de la température est négligeable ce qui permet de faire varier la concentration des molécules absorbantes en élevant simplement la température de la cuve d'absorption.

Il serait cependant utile que des mesures expérimentales plus nombreuses soient faites pour justifier la validité de ces hypothèses ; en effet, les mesures faites jusqu'ici à basse pression sur l'effet de température semblent tout à fait contradictoires puisque, si Orthman trouve un effet de température conforme à la théorie, Horodniczy et Jablonski ou Gorodnichus trouvent un effet beaucoup plus faible et Hull, à basse pression, un effet beaucoup plus grand [53].

3. **Théorie statistique appliquée au cas des perturbateurs étrangers à haute pression.** — Les théories précédemment envisagées prévoient un déplacement et un élargissement linéaires en fonction de la densité du gaz perturbateur aux basses pressions et des variations quadratiques aux pressions plus élevées. Aux basses pressions ces variations linéaires ont été souvent observées mais les variations quadratiques n'ont pas été nettement observées. Dans beaucoup de cas, on observe, lorsque la pression devient suffisante, une courbure des droites représentant les résultats obtenus à plus basse pression, qui peut être interprétée comme un effet prévu par la théorie statistique. Cependant, si la pression continue à croître, le déplacement ne suit pas une loi parabolique ; d'autre part il n'est pas proportionnel à l'élargissement comme le prévoit la théorie statistique (*fig.* 3). Avec Rb perturbé par A, on observe même un retour vers le violet d'une raie d'abord déplacée vers le rouge (*fig.* 4).

Il faut rechercher la cause de ces divergences dans les lois de forces intermoléculaires utilisées dans les théories précédentes [126]. On suppose, en effet, que les forces intermoléculaires sont celles de London dont le potentiel se présente sous forme d'une série de termes dont on conserve seulement le premier (proportionnel à $1/r^6$) ; lorsque la densité devient suffisante il faudrait tenir compte des autres termes de la série et aussi introduire dans le calcul les forces répulsives qui cessent d'être négligeables aux faibles distances d'approche des particules (*fig.* 8). Des calculs calqués sur ceux de la théorie statistique ont été effectués récemment en utilisant comme potentiel d'interactions celui de Lennard Jones ($-\alpha/r^6 + \beta/r^{12}$). Ces calculs numériques (effectués à l'aide de machines électroniques) conduisent à une bonne représentation des résultats expérimentaux aux pressions élevées (1 000 atm.) ; ils rendent compte du déplacement, de l'élargissement (qui ne sont plus proportionnels comme dans les théories précédentes) et aussi de la forme des profils [4, 5, 6]. Figure 3 nous avons représenté les courbes expérimentales (b) dans le cas des raies *D* de Na perturbées par A ; les courbes (a) sont les courbes paraboliques prévues par la théorie statistique sans tenir compte des forces répulsives. Les courbes (c) ont été obtenues théoriquement en utilisant le potentiel de Lennard Jones avec pour α la valeur $1{,}9 \cdot 10^{-32}$ $cm^{-1} \cdot cm^{-6}$ admise par Kleman et Lindholm [72] et

pour β la valeur $3{,}6 . 10^{-86}$ cm^{-1}. cm^{12} (1) qui donne une parfaite concordance des courbes b et c dans le cas des déplacements.

4. **Perturbations des transitions avec les niveaux fortement excités de la série principale des métaux alcalins.** — En ce qui concerne les déplacements, Fermi a donné une théorie qui représente bien les résultats expérimentaux [24]. Il considère que dans l'état fortement excité de l'atome, l'électron optique décrit une orbite de grand rayon qui peut embrasser plusieurs milliers de perturbateurs à la pression atmosphérique ; on a alors superposition de deux effets :

1° La partie centrale de l'atome perturbé (atome moins électron optique) polarise les particules étrangères contenues dans l'orbite de l'électron de valence, ce qui diminue l'énergie du système et entraîne par suite un déplacement vers le rouge ; le calcul donne pour ce déplacement :

$$\Delta\nu_1 = -10\,(e^2/h)\,\alpha\, n^{4/3}$$

(e = charge de l'électron ; α = polarisabilité des perturbateurs reliés à la constante diélectrique D par $D = 1 + 4\pi n\,\alpha$; n = nombre de perturbateurs par cm^3.).

2° L'électron de valence circulant au milieu des perturbateurs peut perdre ou gagner de l'énergie par choc, d'où un nouveau déplacement possible vers le rouge ou vers le bleu. Un calcul de mécanique ondulatoire conduit à prévoir un déplacement

$$\Delta\nu_2 = \pm\,(h/4\,\pi^{3/2}\,m)\,\sigma^{1/2}\,n$$

m = masse de l'électron ; σ = section de choc des perturbateurs pour l'électron optique de vitesse très lente. Le signe de $\Delta\nu_2$ peut d'ailleurs être prévu [116]. Fermi admet que les deux déplacements s'ajoutent ; en remplaçant les constantes par leur valeur on trouve :

$$\Delta\nu = \Delta\nu_1 + \Delta\nu_2 = -2{,}8.10^{-7}(D-1)n^{1/2} \pm 0{,}33\,\sigma^{1/2}\,n \qquad (22)$$

Cette valeur est une limite qui doit être la même pour toutes les raies à partir d'un état d'excitation suffisant ; d'autre part, ce déplacement ne dépend que du gaz perturbateur et pas de la nature de l'atome perturbé ; tout ceci est conforme aux résultats expérimentaux. La formule (22) permet de calculer les diamètres de chocs σ avec des électrons très lents pour divers perturbateurs ; dans le tableau 6 nous avons groupé les valeurs de σ en cm^2 par cm^3 obtenues par divers expérimentateurs avec divers métaux alcalins ; on voit qu'ils sont assez concordants ; ces valeurs sont d'ailleurs comparables à celles obtenues à partir de mesures électriques avec des électrons suffisamment lents [99, 116, 132].

Les calculs précédents valables pour des particules sphériques ont été étendus par Reinsberg au cas des particules allongées (N_2 par exemple [116]).

Les calculs de Fermi ne concernent que les déplacements ; Reinsberg [117] explique la répartition des élargissements de différentes raies d'une même série ($1S$-nP) de la manière suivante : il suppose que pour n petit, l'atome optiquement actif se comporte comme si son diamètre augmentait avec n ; au delà d'une certaine limite, l'électron optique est trop éloigné et l'interaction avec le perturbateur se fait seulement avec le reste de l'atome de diamètre plus petit. On sait que d'après la théorie de Lorentz, la largeur d'une raie croît avec le diamètre de choc (égalités 6 et 7) ; ce raisonnement permet donc d'expliquer la présence d'un maximum et d'une valeur limite pour les courbes d'élargissement en fonction de n. On peut calculer cette valeur limite ; Reinsberg propose la formule suivante pour la demi-largeur limite des niveaux :

$$\Delta\nu_{1/2} = (5\,T_0/2)\,(n_0\,\pi/2)^{1/3}\,(e^2/4h)^{2/3}\,(2\,\pi k)^{1/6}\,(D-1)^{1/3}\,P(\mu T^5)^{-1/6}$$

(1) Communication personnelle de M. Bergeon.

Tableau 6

Diamètre de chocs contre les électrons lents en cm²/cm³ (les références sont indiquées entre parenthèses).

	Amaldi et Segré	Fuchtbauer et coll.	Ny et Ch'en
He	11,7 Na,K (1)	15,5 Na, K (40)	15,5 Rb (105)
Ne		0,23	0,24
A	42 Na,K (1)	25,2	23,7
Kr		121,3 Cs (38)	
Xe		412 Cs (34)	
Hg		37,2 Cs (34)	
H_2	12,3 Na, K (1)		14 Na Rb Cs (107)
N_2	0,93	5 Na (40)	2

D est la constante diélectrique, P la pression en atmosphères du gaz perturbateur ; n_0 le nombre de particules par cm^3 dans les conditions normales et μ la masse réduite des particules perturbées et perturbatrices ; on voit que $\Delta\nu^{1/2}$ est proportionnel à n.

Récemment, les calculs de Fermi ont été repris d'une manière plus générale et discutés par Firsov [26, 27, 28] ; moyennant quelques hypothèses et approximations convenables, il retrouve l'égalité (22) pour les déplacements. Firsov discute également la contribution des deux phénomènes à l'élargissement et donne une méthode de calcul de la forme des profils en fonction du nombre quantique n et de la densité. Les 1/2 largeurs ne sont pas explicitées d'une manière simple mais peuvent être calculées ; les résultats sont en bon accord avec les mesures dans le cas de He et K.

Aux très fortes pressions (distances interatomiques grandes par rapport aux orbites électroniques), Kuhn [75] pense que la théorie statistique doit remplacer la théorie de Fermi pour les niveaux fortement excités ; il s'appuie sur les travaux de Jackson [67] qui trouve par des méthodes interférentielles un déplacement quadratique en fonction de la densité pour les raies du krypton (entre 0,1 et 20 mm de Hg). Ce point semble nécessiter une plus large vérification expérimentale.

5. **Élargissement des raies de résonance par des perturbateurs de même nature que la particule optiquement active.** — Dans ce cas les forces de Van der Waals jouent encore, mais il s'introduit en outre une interaction supplémentaire due aux forces dites « de résonance » ; ces forces résultent d'un échange continuel de quanta lumineux entre atomes de même nature et se comportent comme les forces d'interactions entre deux

dipôles (voir p. ex. [71, 95]); elle dérivent donc d'un potentiel proportionnel à $1/r^3$ et aux grandes distances elles sont supérieures aux forces de polarisation (potentiel proportionnel à $1/r^6$) qui peuvent être négligées en première approximation. Ces forces ne sont pas additives, ce qui limite les calculs aux cas des faibles pressions pour lesquelles on peut considérer indépendamment les interactions entre la particule optiquement active et un seul perturbateur.

Les théories des chocs permettent de calculer la forme des profils en utilisant les forces de résonance. Avec la théorie de Weisskopf on obtient encore un profil symétrique (éq. 5) et les équations [10), (11) et (12) deviennent :

$$\Delta\nu = \pm B/r^3 \tag{23}$$

$$\rho = (4\pi B/\bar{v})^{1/2} \tag{24}$$

$$\gamma = 4\pi Bn \tag{25}$$

en remplaçant B par sa valeur on obtient :

$$\gamma = k\,(e^2 f/m\,\nu_0\,\pi)n \tag{26}$$

(f = force de la transition ; e et m charge et masse de l'électron ; k, coefficient numérique égal à 1/4 d'après Weisskopf et 1/2 d'après Margenau et Waston. Avec des valeurs diverses pour le déphasage définissant le choc optique, on obtient toujours la formule (26) avec diverses valeurs de k.

La théorie statistique peut également s'appliquer avec un seul perturbateur en remplaçant l'égalité (10) par (23) ; le raisonnement conduit encore à un profil symétrique (contrairement au cas des forces de dispersion), sans déplacement du maximum et à une demi-largeur qui est précisément celle obtenue par la théorie des chocs à un facteur constant près : γ est encore donné par la formule (26) avec $k = \pi/6$ (ce résultat est remarquable et souligne le rôle secondaire joué par les « diamètres de chocs optiques »).

Fursow et Wlassov [41] complètent la théorie des chocs par le raisonnement suivant : quand un atome excité passe aux environs d'un atome non excité, il y a une probabilité finie pour que l'énergie d'excitation passe de l'un à l'autre par collision, sans intervention de la radiation ; il en résulte un amortissement (dans le raisonnement classique) ou une diminution de la durée de vie de l'état excité (dans le raisonnement quantique) et par suite un élargissement supplémentaire. Le calcul effectué par la méthode classique et par la mécanique quantique conduit à la formule (26) avec $k = 2/3$.

A partir des mêmes hypothèses que Fursow et Wlassov et par un raisonnement de mécanique quantique Houston [54] a montré que les diverses composantes d'un multiplet doivent présenter le même élargissement dans les mêmes conditions expérimentales ; sa formule générale prévoit encore un élargissement proportionnel à n (qui se réduit à $\gamma = \sqrt{6}ne^2/8\pi m\nu_0$, valeur encore proportionnelle à (26), dans le cas des raies de résonance de K).

Cependant l'expérience montre que les deux raies de résonance des métaux alcalins s'élargissent généralement d'une manière différente. Le procédé de calcul de Houston a été critiqué par Foley [29] qui en a donné une correction en bon accord avec sa théorie générale. Les calculs de Foley aboutissent à des formules un peu plus compliquées qui prévoient encore des élargissements proportionnels à n et en outre un rapport voisin de $\sqrt{2}$ pour les demi longueurs d'onde des deux raies de résonance des métaux alcalins. Nous avons porté entre parenthèses dans le tableau 5 les valeurs calculées par les formules de Foley; on voit que l'accord est bon sauf pour K (il serait intéressant de vérifier les mesures expérimentales avec K pour lequel on a trouvé un élargissement très supérieur à celui des autres métaux alcalins [152]).

Les théories précédentes conduisent à des profils symétriques dont l'élargissement est proportionnel à la densité, ce qui est conforme à la plupart des résultats expérimentaux récents à basse pression (sauf ceux de Tomiser [147, 148]). L'asymétrie observée aux pressions plus élevées est attribuée aux forces de Van der Waals qui cessent d'être négligeables aux faibles distances d'approche. Kuhn [77] a notamment observé pour Hg, loin du centre de la raie perturbée une loi de décroissance en $(\nu_0-\nu)^{-3/2}$ (voir § B,2, b) et pense pouvoir en déduire une valeur de la constante b [ég. (15)] pour les forces de polarisation entre deux atomes de Hg.

En ce qui concerne l'effet de température, les formules précédentes n'en prévoient pas (le potentiel des forces utilisé fait disparaître la vitesse moyenne du résultat final). Peu de mesures ont été faites pour vérifier ce point.

6. **Sens de déplacement.** — Les résultats expérimentaux montrent que les déformations d'une raie spectrale dépendent surtout de la nature du gaz perturbateur (par exemple A donne des déplacements vers le rouge et He vers le violet) ; elles dépendent aussi des niveaux entre lesquels s'effectue la transition électronique dans la particule optiquement active. Nous avons vu en effet que ce déplacement peut changer de sens en passant des premiers termes d'une série aux termes supérieurs. On observe même dans certains cas des déplacements de sens différents pour les deux composantes d'un même doublet (cas de Ne, H_2) (tableau 3). Dans quelle mesure la théorie permet-elle de prévoir ce sens du déplacement ?

Margenau, s'appuyant sur les calculs de London a développé cette question en l'illustrant de quelques exemples [93]. Il calcule l'énergie d'interaction entre deux atomes de nature différente en prenant en considération les divers états d'excitation possible de ces atomes. Dans le cas d'un atome dans l'état k perturbé par un autre atome dans l'état l, de nature différente, la perturbation des niveaux d'énergie correspondants est donnée par la formule :

$$\Delta E_{kl} = -\frac{1}{r^6}\frac{3}{2m^2}\left(\frac{2\pi}{he}\right)^4 \sum_{k'l'} \frac{f_{kk'}\,g_{ll'}}{(E_{k'}-E_k)\,(F_{l'}-F_l)\,(E_{k'}+F_{l'}-E_k-F_l)} + S \tag{27}$$

(r = distance des atomes $f_{kk'}$ = force de la transition $k \longrightarrow k'$ pour le 1er atome $g_{ll'}$ = force de la transition $l \longrightarrow l'$ par le 2e atome ; les termes pour lesquels $k' = k$ et $l' = l$ doivent être exclus de la somme). S représente une suite de termes dont le premier est porportionnel à $1/r^8$ et qui peuvent par conséquent être négligés pour les grandes valeurs de r. Cette formule permet de calculer les constantes b_1 et b_2 des équations (13) et (14).

On peu montrer que

$$\frac{f_{kk'}}{E_{k'} - E_k} > 0 \quad \text{et} \quad \frac{g_{ll'}}{F_{l'} - F_l} > 0$$

pour deux atomes neutres, k et l désignent les niveaux de base et $E_{k'} > E_k$; $F_{l'} > F_l$; si on néglige S on voit que $\Delta E_{kl} < 0$; aux grandes distances, les forces d'interaction entre particules neutres sont attractives.

Si l'un des atomes au moins est excité, ΔE_{kl} n'est pas forcément négative ; le signe dépend des diverses valeurs de $(E_{k'} - E_k + F_{l'} - F_l)$. Si l'atome k par ex. est excité, il existe au moins une transition $k \longrightarrow k'$ (avec le niveau de base) pour laquelle $E_{k'} - E_k < 0$ et si $|E_{k'} - E_k| > |F_{l'} - F_l|$, au moins un terme de la somme $\Sigma_{k'l'}$, qui sera négatif ; si ce terme est plus grand en valeur absolue que la somme de tous les autres, ΔE_{kl} sera > 0. La constante b_2 de l'égalité (14) sera > 0 et la constante b de l'égalité (15) sera > 0 ; le déplacement $\Delta\nu(r)$ s'effectuera du côté du violet. (transition b_1 b_3 entre les courbes E_1 et E_3, *fig.* 8).

Par contre (ce qui semble être le cas le plus général pour les transitions avec les niveaux faiblement excités) si la somme $\Sigma_{k'l'}$ est positive et $|b_2| > |b_1|$ on doit observer un déplacement vers le rouge. (transition $b_1 b_2$ entre les courbes E_1 et E_2, *fig.* 8).

L'application de ce raisonnement est cependant difficile car on manque de données numériques pour les nombreuses valeurs de $f_{kk'}$ et $g_{ll'}$ intervenant dans ce calcul ; Margenau (93) a appliqué avec succès la formule [27] à quelques cas particuliers, avec des hypothèses simplificatrices convenables, mais des calculs du même genre effectués pour la raie 1 469 Å de Xe perturbé par A n'ont pas permis d'interpréter le résultat expérimental [126].

C. SPECTRES D'ÉMISSION.

Les mesures de perturbations des raies auxquelles nous nous sommes référés jusqu'ici ont été faites sur des spectres d'absorption. Dans le cas des spectres d'émission, les interactions sont généralement beaucoup plus complexes ; l'état thermodynamique du gaz est généralement moins bien défini ; les radiations émises sont sujettes à une réabsorption de la part des particules de même nature que la particule émettrice (cette réabsorption peut modifier considérablement la forme des profils, voir p. ex. [21]). D'autre part les particules émettrices sont soumises à un champ électrique variable dû aux particules chargées (ions et électrons) qui les entourent et les perturbations de leurs niveaux d'énergie sont alors à rapprocher de l'effet Stark. Il est donc généralement difficile d'utiliser les mesures effectuées sur les spectres d'émission pour en tirer des résultats précis concernant les perturbations par la pression. Cependant les spectres d'émission présentent l'avantage de permettre facilement l'étude d'un plus grand nombre de raies et en particulier des transitions entre divers niveaux excités ; d'autre part ils permettent l'utilisation des méthodes de mesures interférométriques très précises, surtout avantageuses aux très bases pressions pour lesquelles les perturbations sont faibles.

Dans beaucoup de cas, et en particulier pour les décharges dans les gaz utilisant de fortes densités de courant, la perturbation est due surtout aux particules chargées (ions et électrons) et on peut négliger tout autre effet perturbateur. Dans les interprétations théoriques, on peut considérer que la particule émettrice se trouve placée dans le champ lentement variable des ions de faible vitesse (effet statistique) et qu'elle est soumise en même temps à des chocs de la part des électrons de vitesses beaucoup plus grandes (effets de chocs) ; les raisonnements sont donc sur beaucoup de points comparables à ceux que nous avons résumés dans le cas des particules neutres ; toutefois on ne prend en considération que les particules chargées dont le nombre est fonction de la densité du courant utilisé dans la décharge. La pression réelle du gaz joue un rôle tout à fait secondaire et par conséquent un exposé détaillé de cette question sortirait du cadre de cette revue ; notons cependant que de nombreux travaux ont été faits sur les décharges dans la vapeur de mercure [25, 42, 129, 130, 134] et dans l'hydrogène [23, 25, 46, 49, 104, 137, 138, 139] et que l'étude des élargissements permet de connaître la température de la décharge (ou du milieu émetteur) par l'intermédiaire des densités ioniques et électroniques [68, 135].

Pour certaines raies cependant et de faibles densités de courant, l'effet Stark est négligeable et on a pu étudier (à basse pression) l'élargissement par résonance d'après des spectres d'émission. C'est le cas par exemple pour certaines raies du néon et de l'argon étudiées par Lang [82, 83, 84] par des méthodes interférométriques pour divers modes d'excitation ; les élargissements sont proportionnels à la pression et les profils obtenus conformes à la théorie des chocs. C'est le cas également pour certaines raies du mercure étudiées d'abord par Rompe et Schulz [129, 133] puis par Gerthsen [42] ; ce dernier a étudié les élargissements en fonction de la densité du courant dans la décharge et extrapolé pour une densité nulle ; il a éliminé ainsi l'influence des particules chargées et attribué l'élargissement aux seules forces de résonance ; ses résultats sont en assez bon accord avec la théorie de Fursow et Wlassov (voir § B, 5).

Huldt et Knall [56] ont étudié l'élargissement des raies de résonance de Na dans une flamme d'acétylène en fonction de la pression calculée d'après la quantité de solution de ClNa introduite dans la flamme ; leurs profils sont bien représentés au voisinage du centre par une superposition des contours Doppler et de Lorentz ; aux densités élevées et loin du centre, les flancs de la raie sont en bon accord avec les profils prévus par Lindholm (lois de décroissance proportionnelle à $(\nu_0 - \nu)^{-3/2}$ du côté rouge et $(\nu_0 - \nu)^{-7/3}$ du côté violet. (§ B, 2, *b*.)

Il nous paraît utile de signaler également quelques travaux récents sur les spectres de fluorescence ; on a observé notamment avec la raie 2 537 Å de Hg et les raies *D* de Na, que l'intensité de la lumière réémise par fluorescence décroît d'abord lorsque la pression de vapeur augmente puis croît à nouveau, à condition que la raie excitatrice soit suffisamment élargie [63]. D'autre part les raies réémises par les vapeurs de Hg [69] ou de Na [70] excitées par des raies fines présentent la forme de doublets dont l'intervalle des composantes croît avec la pression. Ces phénomènes ont été interprétés par des perturbations dues aux chocs contre les atomes voisins au moment de l'absorption ou de la réémission.

D. BANDES INDUITES PAR LA PRESSION.

De nombreux auteurs ont signalé près de certaines raies l'apparition de bandes nouvelles dont l'intensité très faible à basse pression croît rapidement avec la pression. Ces bandes ont été observées en absorption, en émission et aussi dans les spectres de fluorescence ; elles peuvent apparaître du côté du rouge ou du violet par rapport à la transition électronique considérée. On a généralement attribué ces bandes à des transitions dans la région des minima et dans la zone répulsive des courbes d'énergie potentielle. On peut trouver des détails sur cette question dans les ouvrages de Finkelnburg [25] et de Herzberg [50] ; nous la résumons brièvement en y ajoutant quelques résultats nouveaux.

Près de la raie 2 537 Å de Hg on a observé d'abord dans les spectres de fluorescence [108, 109] puis en absorption [76, 108, 131] et en émission [114] une ou deux bandes diffuses du côté du violet et dans certains cas (Hg-Hg, Hg-A, Hg-Kr) une légère structure de vibration qui apparaît sur le flanc de la raie 2 537 Å élargie, du côté du rouge. Dans le tableau 7, nous indiquons la position des maxima de ces bandes pour divers perturbateurs ; malgré les conditions expérimentales très différentes, la position de ces maxima est remarquablement concordante. Des expériences effectuées en absorption à très haute pression ont permis de mettre en évidence un énorme accroissement de l'intensité de ces bandes qui peut dépasser celles de la raie 2 537 Å elle-même [120, 121, 126]. On a pu mettre en évidence aussi des bandes diffuses du côté violet ou du côté rouge de nombreuses autres raies de Hg (en présence de gaz rare [114]). Avec les métaux alcalins, des bandes ont été observées également de part et d'autre près de certaines raies avec ces métaux purs (Na, K, [25, 74] ; Rb [12] ; Cs [45, 74] ou en présence de perturbateurs étrangers [13, 15, 25, 73, 107 *bis*]. On en a observé également en émission avec Cd, Tl, In, Zn en présence de gaz rares [73, 114]. Les mesures d'absorption faites à haute pression (§ A, 4) ont permis en outre de mettre en évidence des bandes nouvelles non observées à basse pression [13, 109, 114], notamment près des raies de résonance de Hg avec He [120] et des métaux alcalins : Na [126, 127], K et Rb [122].

Pour interpréter ces observations, reportons-nous à la figure 8 et supposons qu'un atome A soit perturbé par un atome B (qui peut être de même nature ou de nature différente) ; lorsque la pression croît, la probabilité des transitions correspondant à des distances r petites devient plus importante et les transitions telles que b_1b_2 sont responsables de l'élargissement et du déplacement du maximum de la raie de fréquence initiale ν_0 (§ B, 2, *b*). Si l'énergie cinétique des deux particules est suffisante et en particulier si elles se déplacent l'une vers l'autre suivant une droite passant par leurs centres (« chocs centraux »), des transitions telles que c_1c_2 ou d_1d_2 deviennent possibles.

Dans le cas présent, les puits de potentiel des courbes E_1 et E_2 sont toujours peu profonds car les forces d'attraction (dites de Van der Waals) sont toujours faibles ; dans la plupart des cas, ils existent cependant pour les deux courbes et si la température n'est pas trop élevée et la pression suffisante, il peut exister un certain nombre de molécules peu stables (appelées quelquefois molécules de Van der Waals à cause de leur origine) possédant un certain nombre de niveaux de vibration. Si ces niveaux sont suffisamment espacés on peut observer une structure sur le flanc de la raie élargie du côté du rouge (Hg-Hg, Hg-A, Hg-Kr). Dans la plupart des cas cependant, cette structure n'apparaît pas (Hg-He, Hg-Ne, Hg-N_2) [108, 109], peut-être parce que les niveaux de vibration sont trop rapprochés [50] ou parce que ces molécules n'ont pas d'existence réelle [80]. L'intensité de ces bandes de vibration doit décroître avec la température et elles doivent disparaître lorsque celle-ci atteint une valeur correspondant à une dissociation totale des molécules AB ; ceci a été vérifié pour Hg-A et Hg-Hg [77, 109, 114] et peut servir à mesurer les énergies de dissociation de ces molécules. Notons que les spectres de nombreuses molécules de Van der Waals (Hg_2, Na_2, K_2, Rb_2, Cs_2 Zn_2, Tl_2, etc.) ont été largement étudiés (voir p. ex. [25, 50]), mais une étude détaillée de ces spectres n'entre pas dans le cadre de cette revue.

Les transitions telles que d_1d_2 ne correspondent à aucune formation moléculaire possible ; les deux particules se séparent immédiatement après le choc. On peut penser que la position de d_1d_2 dépend de l'énergie cinétique moyenne (Ec ou Ec′, *fig.* 8) des particules au moment du choc [77, 80] ; pour des énergies cinétiques voisines on aura une distribution de fréquence aux environs de ν_3 ayant l'aspect d'une bande diffuse généralement du côté du violet par rapport à ν_0 mais pouvant également apparaître du côté du rouge. (Le terme bande n'est pas parfaitement correct ici où il s'agit d'un continuum sans structure possible ; il est malgré tout fréquemment utilisé.) Suivant cette interprétation, les bandes en question ne doivent pas disparaître aux températures élevées ; ceci a été vérifié notamment avec Hg-A [80, 114] ; mais la position de leur maximum devrait dépendre de la température ; or il semble que l'effet de température sur la position de ces bandes soit faible ; Preston [114] par exemple ne trouve pas de déplacement appréciable entre 55 et 400° C pour les bandes observées près de la raie 2 537 Å avec Hg-A. D'autre part, d'après les calculs statistiques de Kuhn [76], la position et l'intensité de ces bandes ne correspondent pas à l'énergie cinétique moyenne des particules dans les conditions expérimentales. Une autre interprétation a été proposée notamment par Kuhn et Preston [76, 114] pour expliquer la formation de maxima près de la fréquence ν_0 : nous avons vu (ég. 16) que l'intensité d'une transition pouvait être représentée par :

$$I(\nu)\,\mathrm{d}\nu = K.4\,\pi r^2\,dr,$$

ce qui peut s'écrire :

$$I(\nu) = \frac{K.4\,\pi r^2}{\mathrm{d}E_2/\mathrm{d}r - \mathrm{d}E_1/\mathrm{d}r}.$$

On voit que si les courbes E_1 et E_2 (*fig.* 8) ont des pentes voisines pour un certain intervalle Δr, $I(\nu)$ peut être très grand pour les transitions correspondantes ; avec cette interprétation, la position des bandes doit dépendre très peu de la température, ce qui a été effectivement observé [114]. La présence de deux bandes près de la raie 2 537 Å de Hg (tableau 7) a été attribuée à deux niveaux supérieurs possibles pour la molécule mercure-gaz rare [80].

Ch'en [13], se basant sur le fait que dans le cas des

métaux alcalins ces bandes n'apparaissent qu'auprès de certaines raies de la série principale, a proposé une autre interprétation : il suppose qu'elles sont dues à une augmentation par choc de l'énergie de l'électron optique de la particule optiquement active « lorsque cet électron atteint le niveau d'énergie dont le rayon orbital est voisin de la distance de choc optique ». Cette hypothèse et ses justifications ont été vivement critiquées par Ta You Wu [143] ; nous avons vu aussi que la notion de « choc optique » était mal définie et d'autre part les expériences effectuées récemment [15, 122, 126, 127] ont permis de mettre en évidence de nouvelles bandes près des raies de résonance de Na, K, Rb, ce qui contredit l'hypothèse de Ch'en ; cependant les régularités qu'il met en évidence dans les variations d'intensité, les largeurs et les espacements de ces bandes en fonction de la nature du métal alcalin et de l'atome perturbateur sont très intéressantes. Il semble

TABLEAU 7

Bandes induites par la pression observées près de la raie 2 537 Å *de Hg*
(a = *absorption :* f = *fluorescence :* e = *émission* ; (les références sont indiquées entre parenthèses).

He	A	Kr	Xe	H^2	N^2	O^2	CO^2
# 2522	2526 2531±1	2529 2532	2533	pas de bande observée	2530	2531	2522, 6 2525, 2
a (120)	a (76)(121)(131) e (114) f (76) (108)(109)	f (108) (109)	f (109)	a (120) (121)	a (121)(131)	a (131)	a (131)

en effet que pour une même raie de l'atome perturbé, plus l'atome perturbateur est léger plus la séparation des maxima de la bande et de la raie est grande (ceci semble vérifié notamment avec les gaz rares pour les métaux alcalins [13] pour la raie 2 537 Å de Hg (tableau 7) et pour la raie 5 350 Å de Tl [73]) ; plus l'atome perturbateur est léger, plus la bande est étroite ; il semble également que ces bandes soient particulièrement intenses près de certaines raies de la série principale des métaux alcalins.

De tout ceci, il semble ressortir que l'interprétation de ces bandes n'est pas encore parfaitement satisfaisante ; avec des courbes d'énergie potentielle de forme arbitraire, on peut évidemment interpréter qualitativement la plupart des observations faites dans des cas particuliers, mais beaucoup de points mériteraient d'être précisés davantage. Il serait utile en particulier de trouver une interprétation quantitative des variations régulières observées dans l'espacement, l'élargissement et l'intensité de ces bandes en fonction de la nature des atomes considérés ; les observations faites à haute pression qui ont mis en évidence un déplacement des maxima de ces bandes en fonction de la pression avec quelquefois une inversion dans le sens de déplacement [122] nécessitent également une interprétation plus précise.

Si l'interprétation donnée pour ces bandes est correcte (transition dans la zone répulsive des courbes d'énergie potentielle) elles sont susceptibles d'apporter d'importants renseignements sur la forme des courbes d'énergie potentielle et par conséquent sur les forces répulsives entre des particules de même nature ou de nature différente ; ces renseignements permettraient de vérifier ou de compléter ceux qu'on peut tirer directement de l'étude du profil de la raie perturbée.

Conclusion. — Dans cette revue, nous nous sommes efforcés de montrer dans quelles directions ont été orientés les travaux effectués sur la perturbation des raies spectrales par la pression, en nous limitant pour ne trop nous étendre, au cas des spectres atomiques. Nous avons vu que les résultats expérimentaux sont actuellement assez bien représentés par des théories dans lesquelles les forces intermoléculaires jouent un rôle prépondérant. Ces théories ont progressé à la lumière des expériences faisant intervenir les divers types de forces intermoléculaires possibles ; elles se présentent actuellement sous forme de théories générales dont les anciennes « théorie de choc » et « théorie statistique » ne sont plus que des cas particuliers ; elles débordent même le cadre de cette revue puisque les interprétations des perturbations de fréquences dans le domaine des spectres de vibration rotation et dans le domaine des spectres d'émission reposent sur une généralisation de ces théories. Dans toute sa généralité, le problème des perturbations est évidemment très complexe, mais en se limitant à des cas particuliers simples, on peut tirer des mesures expérimentales d'importants renseignements sur les forces intermoléculaires entre des particules excitées de même nature ou de nature différente, renseignements qui peuvent difficilement être obtenus par d'autres méthodes. Ceux-ci peuvent servir d'abord à vérifier la validité pour les particules excitées de formules actuellement proposées pour représenter les forces intermoléculaires entre les particules non excitées ; ils peuvent servir également à connaître le signe de ces forces et à les évaluer numériquement. Les constantes des forces d'attraction de Van der Waals ont ainsi été calculées dans quelques cas particuliers pour des niveaux faiblement excités (Na-A [10, 72, 87] ; Hg-A [10, 76, 87] Hg-Hg [77] ; récemment, les mesures effectuées à haute pression ont mis en évidence la validité du potentiel de Lennard Jones pour les interactions de Na ($_3S$ ou $_3P$) avec A et permis une évaluation des constantes numériques de ce potentiel ; ces calculs fournissant par là-même des données sur les forces répulsives aux faibles distances d'approche ; on a vu que celles-ci pourraient éventuellement être complétées par l'étude des bandes induites. L'étude des niveaux fortement excités renseigne également sur les dimensions moléculaires (section de choc contre les électrons lents).

Au point de vue pratique, une connaissance exacte des perturbations de raies en fonction de la pression et de la température permettrait une mesure spectrographique simple des pressions et des températures de milieux difficilement accessibles (astres) ou de phéno-

mènes rapidement variables (explosions, ondes de choc par exemple).

Malgré le développement important de cette question il reste encore beaucoup à faire au point de vue expérimental comme au point de vue théorique. Nous avons vu que de nombreuses mesures possibles n'ont pas encore été effectuées (voir tableau 3) ; la plupart des travaux concernent le mercure ou les métaux alcalins de tension de vapeurs relativement grandes ; à des températures plus élevées, on pourrait étendre les mesures à de nombreux autres éléments. Nous avons noté aussi que les effets de température sont mal connus et que les mesures de variation d'intensité avec la pression sont encore très peu nombreuses (même à basse pression où leurs valeurs absolues permettraient le calcul des « forces des transitions » qui interviennent notamment dans la formule (27) de London-Margenau). Le calcul des constantes de forces intermoléculaires à partir des données spectrographiques n'en est qu'à ses débuts ; d'ailleurs les théories qui permettent ces calculs ne sont actuellement valables que pour des niveaux peu excités. Enfin, certaines observations comme le sens de déplacement, la différence de comportement des composantes d'un même doublet, la nature et le comportement des bandes induites ne sont pas encore interprétées d'une manière parfaitement satisfaisante.

Nous tenons à remercier M. Vodar Directeur du Laboratoire des Hautes Pressions de Bellevue, qui a bien voulu mettre à notre disposition la documentation de son laboratoire.

Manuscrit reçu le 2 août 1955.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Amaldi (E.) et Segré (E.), *Nuovo Cim.*, 1934, **11**, 145.
[2] Anderson (P. W.), *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 647.
[3] Arnous (E.) et Heitler (W.), *Proc. Roy. Soc.*, 1953, A. **220**, 290.
[4[Bergeon (R.), *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **238**, 2507.
[5] Bergeon (R.), Robin (S.) et Vodar (B.), *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **235**, 360.
[6] Bergeon (R.) et Vodar (B.), *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **240**, 172.
[7] Bloom (S.) et Margenau (H.), *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 791.
[8] Brice (R. T.), *Rev. Sc. Instr.*, 1937, **8**, 209.
[9] Bruhat (G.), *Cours d'Optique*, nouvelle édition revue par A. Kastler, Paris 1954.
[10] Burkhardt, (G.), *Z. Physik*, 1940, **115**, 592.
[11] Ch'en (S. Y.), *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 884.
[12] Ch'en (S. Y.), *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 1051.
[13] Ch'en (S. Y.), *Phys. Rev.*, 1944, **65**, 338.
[14] Ch'en (S. Y.), *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 1470.
[15] Ch'en (S. Y.), Bennett (R. B.) et Jeffimenko (O.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1954, **29**, 33.
[16] Ch'en (S. Y.) et Kohler (D. A.), *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 1019.
[17] Ch'en (S. Y.) et Pao (C. S.), *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 1058.
[18] Ch'en (S. Y.) et Parker (W. J.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1953, **28**, 12.
]19] Ch'en (S. Y.) et Parker (W. J.), *J. O. S. A.*, 1955, **45**, 1.
[20] Clayton (E. D.) et Ch'en (S. Y.), *Phys.Rev.*, 1952, **85**, 68.
[21] Cowan (R. D.) et Dicke (G. H.), *Rev. Mod. Phys.*, 1948, **20**, 418.
[22] Ditchburn (R. W.), Light Londres (1953).
[23] Edels (H.) et Craggs (J. D.), *Proc. Phys. Soc.*, 1951, A. **64**, 562.
[24] Fermi (E.), *Nuovo Cimento*, 1934, **11**, 157.
[25] Finkelnburg (W.), Kontinuerliche Spektren Berlin (1938).
[25 *bis*] Finkelnburg, Einführung in die Atomphysik, Berlin (1954).
[26] Firsov (O. B.), *Dokl. Akad. Nauk*, S. S. S. R., 1949, **61**, 357.
[27] Firsov (O. B.), *Z. Eksper. Teor Fiz.*, 1951, **21**, 627.
[28] Firsov (O. B.), *Z. Eksper. Teor. Fiz.*, 1951, **21**, 634.
[29] Foley (H. M.), *Phys. Rev.*, 1946, **69**, 616.
[30] Foley (H. M.), *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 259.
[31] Foley (H. M.) et Dennison (D. M.), *Phys. Rev.*, 1942, **61**, 386.
[32] Fuchtbauer (C.) et Gossler (F.), *Naturwiss.*, 1933, **21**, 315.
[33] Fuchtbauer (C.) et Gossler (F.), *Z. Physik*, 1934, **87**, 89.
[34] Fuchtbauer (C.) et Gossler (F.), *Z. Physik*, 1935, **93**, 648.
[35] Fuchtbauer (C.) et Haussler (G.), *Z. Techn. Phys. Dtsch.*, 1940, **21**, 307.
[36] Fuchtbauer (C.) et Heesen (W.), *Z. Physik*, 1939, **113**, 323.
[37] Fuchtbauer (C.), Joss (G.) et Dinkelacker (O.), *Ann. Physik.*, 1923, **71**, 204.
[38] Fuchtbauer (C.) et Reimers (H. J.), *Z. Physik*, 1935, **95**, 1.
[39] Fuchtbauer (C.) et Schulz (P.), *Z. Physik.*, 1935, **97**, 699.
[40] Fuchtbauer (C.) Schulz (P.) et Brandt (A. F.), *Z. Physik*, 1934, **90**, 403.
[41] Fursow (W.) et Wlassov (A.), *Physik Z. Sovjet Union*, 1936, **10**, 378.
[42] Gerthsen (P.), *Z. Physik*, 1954, **138**, 545.
[43] Gorodnichus (G. A.), *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R· Ser. Fiz.*, 1954, **18**, 255.
[44] Granier-Mayence (Mme J.) et Robin (S.), *J. Physique Rad.*, 1952, **13**. 494.
[45] Gregory (C.), *Phys. Rev.*, 1942, **61**, 465.
[46] Griem (H.), *Z. Physik*, 1954, **137**, 280.
[47] Gross (E. P.), *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 395.
[48] Gunther (S.), *Z. Astrophysik*, 1948, **25**, 210.
[49] Henkel (W. D.), *Z. Physik*, 1954, **137**, 295.
[50] Herzberg (G.), Molecular Spectra and Molecular Structure. Diatomic molecules, New-York (1953).
[51] Holstein (T.), *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 744.
[52] Horodniczy (H.) et Jablonski (A.), *Nature*, 1938, **142**, 1122.
[53] Horodniczy (H.) et Jablonski (A.), *Nature*, 1939, **144**, 594.
[54] Houston (W. V.), *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 884.
[55] Hugues (D. S.) et Lloyd (P. F.), *Phys. Rev.*, 1937, **52**, 1215.
[56] Huldt (L.) et Knall (E.), *Z. Naturforsch.*, 1954, A. **9**, 663.
[57] Hull (G. F.), *Phys. Rev.*, 1936, **50** 1148.
[58] Hull (G. F.), *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 572.
[59] Humphreys (W. J.) et Mohler (J. F.), *Astrophys. J.*, 1896, **3**, 114.
[60] Jablonski (A.), *Acta Phys. Pol.*, 1937, **6**, 371.
[61] Jablonski (A.), *Acta. Phys. Pol.*, 1939, **7**, 196.
[62] Jablonski (A.), *Acta. Phys. Pol.*, 1939, **8**, 71.
[63] Jablonski (A.), *Nuovo Cimento*, 1953, **10**, 573.
[64] Jablonski (A.), *Physica*, 1940, **7**, 54.
[65] Jablonski (A.), *Phys. Rev.*, 1945, **67**, 78.
[66] Jablonski (A.), *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 258.
[67] Jackson (C.V.), *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1936, A. **236**, 1.

[68] JURGENS (G.), *Z. Physik*, 1952, **134**, 21.
[69] KASTHA (G. S.), *Indian J. Phys.*, 1949, **23**, 247.
[70] KASTHA (G. S.), *Indian. J. Phys.*, 1953, **27**, 67.
[71] KING (G. W.) et VAN VLECK (J. H.), *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1165.
[72] KLEMAN (B.) et LINDHOLM (E.), *Arkiv. Mat. Astr. och. Fys.*, 1946, **32**, 1.
[73] KREFFT (H.) et ROMPE (R.), *Z. Physik*, 1932, **73**, 681.
[74] KUHN (H.), *Z. Physik*, 1932, **76**, 782.
[75] KUHN (H.), *Phys. Rev.*, 1937, **52**, 133.
[76] KUHN (H.), *Proc. Roy. Soc.*, 1937, A. **158**, 212.
[77] KUHN (H.), *Proc. Roy. Soc.*, 1937, A. **158**, 230.
[78] KUHN (H.), *Phil. Mag.*, 1934, **18**, 987.
[79] KUHN (H.) et LONDON (F.), *Phil. Mag.*, 1934, **18**, 983.
[80] KUHN (H.) et OLDENBERG (O.), *Phys. Rev.*, 1932, **41**, 72.
[81] KUSHNIKOV (Ju. A.), *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 1954, **18**, 252.
[82] LANG (K.), *Acta Physica Austriaca*, 1951, **5**, 376.
[83] LANG (K.), *Phys. Verhand.*, 1952, **3**, 224.
[84] LANG (K.), *Sitzungberichte IIa*, 1952, **161**, 65.
[85] LENZ (W.), *Z. Physik*, 1933, **80**, 423.
[86] LINDHOLM, *Arkiv. Mat. Astr. och Fys.*, 1942, B. **28**, 1.
[87] LINDHOLM (E.), *Thèse*, Uppsala (1942).
[88] LINDHOLM (E.), *Naturwiss.*, 1942, **30**, 533.
[89] LINDHOLM (E.), *Arkiv. Mat. Astr. och Fys.*, 1946, A. **32**, 1.
[90] LORENTZ (H. A.), *Proc. Amer. Acad. Sc.*, 1906, **8**, 591.
[91] MAC LENANN (J. C.) et TURNBULL (R.), *Proc. Roy. Soc.*, 1930, **129**, 265.
[92] MAC LENANN (J. C.) et TURNBULL (R.), *Proc. Roy. Soc.*, 1933, **139**, 683.
[93] MARGENAU (H.), *Phys. Rev.*, 1932, **40**, 387.
[94] MARGENAU (H.), *Phys. Rev.*, 1935, **48**, 755.
[95] MARGENAU (H.), *Rev. Mod. Physics.*, 1939, **11**, 1.
[96] MARGENAU (H.), *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 156.
[97] MARGENAU (H.) et BLOOM (S.), *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 213.
[98] MARGENAU (H.) et WASTON (W.), *Phys. Rev.*, 1933, **44**, 92.
[99] MARGENAU (H.) et WATSON (W.), *Rev. Mod. Physics*, 1936, **8**, 22.
[100] MARGENAU (H.), et WILSON (W.), *Phys. Rev.*, 1938, **53**, 941.
[101] MATHIEU (J. P.), *Spectres de vibration et symétrie des molécules et cristaux*, Paris, 1945.
[102] MINKOWSKI (R.), *Z. Physik*, 1935, **93**, 731.
[103] MINKOWSKI (R.), *Z. Physik*, 1935, **93**, 731.
[104] NISSEN (W.), *Phys. Verhand.*, 1954, **5**, 55.
[105] NY (T. Z.) et CH'EN (S. Y.), *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 567.
[106] NY (T. Z.) et CH'EN (S. Y.), *Phys. Rev.*, 1937, **52**, 1158.
[107] NY (T. Z.) et CH'EN (S. Y.), *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 1045.
[107 *bis*] NY (T. Z.) et CH'EN (S. Y.), *Nature*, 1936, **138**, 1055 ; *J. Physique Rad.*, 1938, **9**, 169.
[108] OLDENBERG (O.), *Z. Physik*, 1928, **47**, 184.
[109] OLDENBERG (O.), *Z. Physik*, 1929, **55**, 1.
[110] ORTHMAN (W.), *Ann. Physik*, 1925, **78**, 601.
[111] PENNER (S. S.) et KAVANAGH (R. W.), *J. O. S. A.*, 1953, **43**, 385.
[112] PENNER (S. S.) et WEBER (D.), *J. Chem. Physics*, 1951, **19**, 1351.
[113] PLASS (N.) et WARNER (D.), *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 138.
[114] PRESTON (W. M.), *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 298.
[115] REICHARDT (H.) et BONHOEFFER (K. F.), *Z. Physik*, 1931, **67**, 780.
[116] REINSBERG (C.), *Z. Physik*, 1935, **93**, 416.
[117] REINSBERG (C.), *Z. Physik*, 1937, **105**, 460.
[118] REINSBERG (C.), *Z. Physik*, 1938, **111**, 95.
119] ROBIN (J.), Diplôme d'études supérieures, Paris (1953) (non publié).
[120] ROBIN (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **238**, 1491.
[121] ROBIN (J.) et ROBIN (S.), *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **233**, 928.
[122] ROBIN (J.) et ROBIN (S.), *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **233**, 1019.
[123] ROBIN (S.), *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 1757.
[124] ROBIN (S.), *J. Chim. Physique*, 1951, **48**, 145.
[125] ROBIN (S.), *J. Chim. Physique*, 1951, **48**, 501.
[126] ROBIN (S.), *J. Chim. Physique*, 1951, **49**, 1.
[127] ROBIN (S.), ROBIN (J.) et VODAR (B.), *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **232**, 1754.
[128] ROBIN (S.) et ROMAND (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **231**, 1455.
[129] ROMPE (R.) et SCHULZ (P.), *Z. Physik*, 1938), **108**, 654.
[130] ROMPE (R.) et SCHULZ (P.), *Z. Physik*, 1938, **110**, 223.
[131] RUHMKORF (H. A.), *Ann. der Physik*, 1938, **33**, 21.
[132] SCHULZ (P.), *Physik. Z.*, 1938, **39**, 412.
[133] SCHULZ (P.), *Physik. Z.*, 1938, **39**, 899.
[134] SCHULZ (P.), *Z. Physik*, 1939, **114**, 435.
[135] SCHULZ (P.), *Ann. der Physik*, 1948, **3**, 280.
[136] SOBEL'MAN (I. I.), *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 1954, **98**, 43.
[137] SPITZER (L.), *Phys. Rev.*, 1940, **15**, 348.
[138] SPITZER (L.), *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 699.
[139] SPITZER (L.), *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 39.
[140] STRANBERG (M. W. P.) et DREICER (H.), *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 1393.
[141] STRONG (J.) et BRICE (R. T.), *J. O. S. A.*, 1935, **25**, 207.
[142] STRONG (J.) et PLASS (G. N.), *Astrophys. J.*, 1950, **112**, 365.
[143] TA YOU WU, *Chinese J. Physics*, 1945, **6**, 17.
[144] TAKEO (M.) et CH'EN (S. Y.), *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 420.
[145] TOMISER (J.), *Acta Phys. austr.*, 1953, **8**, 198.
[146] TOMISER (J.), *Acta Phys. austr.*, 1954, **8**, 276.
[147] TOMISER (J.), *Acta Phys. austr.*, 1954, **8**, 323.
[148] TOMISER (J.), *Acta Physica austr.*, 1954, **9**, 18.
[149] UNSOLD (A.), *Physik. Z.*, 1936, **37**, 792.
[150] VAN VLECK (J. H.) et MARGENAU (H.), *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1211.
[151] VAN VLECK (J. H.) et WEISSKOPF (V. F.), *Rev. Mod. Physics*, 1945, **17**, 227.
[152] WATANABE (K.), *Phys. Rev.*, 1940, **59**, 151.
[153] WATSON (W.) et MARGENAU (H.), *Phys. Rev.*, 1933, **44**, 748.
[154] WEISSKOPF (V.), *Physik. Z.*, 1933, **34**, 1.