

# ANNALES DE L'I. H. P.

L. BLOCH

## **Introduction à l'étude des spectres de bandes et de la constitution des molécules**

*Annales de l'I. H. P.*, tome 1, n° 4 (1930), p. 309-356

[http://www.numdam.org/item?id=AIHP\\_1930\\_\\_1\\_4\\_309\\_0](http://www.numdam.org/item?id=AIHP_1930__1_4_309_0)

© Gauthier-Villars, 1930, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales de l'I. H. P. » implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme  
Numérisation de documents anciens mathématiques  
<http://www.numdam.org/>

# Introduction à l'étude des spectres de bandes et de la constitution des molécules

PAR

L. BLOCH

---

## Chapitre I. — Structure des spectres de bandes

1. *Molécules et Spectres de bandes.* — Dès les débuts de la Spectroscopie, les physiciens ont été amenés à distinguer deux sortes de spectres, les *spectres de raies* et les *spectres de bandes*. Les spectres de raies, dont des exemples typiques sont fournis par le spectre d'arc du sodium et celui du mercure, se composent de *séries* à raies espacées, les raies se resserrant et diminuant d'intensité à mesure qu'on s'approche de la *limite*. Les spectres de bandes (azote, cyanogène, etc.) sont des assemblages de *bandes* à raies très rapprochées (le nombre des raies peut dépasser 100 par Angström). Les bandes sont souvent diffuses par défaut de pouvoir résolutoire des instruments, mais prennent elles aussi un aspect plus ou moins régulier lorsqu'on les examine avec des appareils suffisamment dispersifs. A faible dispersion, le début d'une bande est assez bien marqué par une région de forte condensation des raies, qui est aussi une région de forte intensité, et qu'on appelle la *tête* de la bande.

Si l'on ne s'en rapportait qu'à l'aspect général des spectres de bandes, on serait amené à introduire dans l'ensemble de ces spectres beaucoup de subdivisions. Certains spectres de bandes (hydrure de cuivre) ne comportent qu'une seule bande ou un très petit nombre de bandes nettement isolées ; d'autres (iode) contiennent jusqu'à 100 bandes et davantage. Parfois les bandes sont à tête franchement mar-

quée et se suivent à distance suffisante pour former un *train de bandes* caractérisé ; d'autres fois les têtes de bandes sont voisines, et les bandes chevauchent les unes sur les autres de façon à donner l'aspect d'un *groupe de bandes* entremêlées. Quelques spectres (cas de l'hydrogène) sont formés de bandes à têtes très mal marquées, ces têtes s'évanouissant entièrement aux grandes dispersions, où l'on ne reconnaît plus dans la bande que des régions de raréfaction et de condensation des raies.

Malgré ces grandes variétés d'aspect, les spectres de bandes présentent une unité de structure incontestable. De même que la grande différence d'aspect entre le spectre du sodium (très pauvre en raies) et le spectre du fer (très riche en raies) n'empêche que l'un et l'autre doivent être attribués à l'*atome* qui les émet, l'émission des spectres de bandes doit dans tous les cas être rapportée à la *molécule*. Les doutes qui ont subsisté quelque temps à ce sujet (DUFFIEUX, FABRY) n'ont plus de raison d'être. Si certains spectres de bandes, comme celui de l'hydrogène  $H_2$ , présentent des particularités qui les distinguent qualitativement des spectres de bandes usuels, cela tient uniquement à ce que la molécule d'hydrogène est un cas limite, c'est la molécule la plus légère et la moins inerte de toutes. La découverte et l'analyse du spectre de bandes de l'hélium  $He_2$  (Curtis) a fourni une transition très satisfaisante entre le spectre un peu anormal de  $H_2$  et les spectres de bandes normaux.

Il convient donc de rapporter chaque spectre de bandes à la molécule qui sert de véhicule à ce spectre. A ce sujet, nous devons signaler dès à présent que les molécules qui transportent des spectres de bandes ne sont pas nécessairement (et de fait sont assez rarement) les *molécules stables* de la Chimie ordinaire. A cause même des conditions d'excitations du spectre (décharge électrique, température élevée, etc.) il est possible qu'il se forme dans la source des *molécules instables*, essentiellement transitoires, et plus aptes par cela même à rayonner de l'énergie. C'est bien ce que l'expérience vient confirmer. Les molécules dont nous aurons à parler sont des associations de deux ou de plusieurs atomes, mais leurs formules pourront être étrangères à la nomenclature chimique usuelle : des molécules comme  $He_2$ ,  $Hg_2$ ,  $CH$ ,  $OH$ ,  $CuH$ ,  $AlO$ ,  $BO$ , etc., ont été reconnues avec certitude par les spectroscopistes, bien qu'elles soient interdites par les conventions chimiques. Nous ne pensons pas qu'il y ait lieu de voir là aucune difficulté.

## ÉTUDE DES SPECTRES DE BANDES

Disons encore que la plupart des spectres de bandes sont les analogues des *spectres d'arc* de la Spectroscopie ordinaire : ils sont associés à la molécule *neutre*. Les *spectres d'étincelle du premier ordre ou d'ordre supérieur*, qui sont associés aux *états d'ionisation* successifs de l'atome, ont pourtant aussi leurs analogues dans les spectres de bandes. On connaît au moins quelques spectres de bandes ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ , etc.), qui sont des « spectres d'étincelle du premier ordre » de la molécule, c'est-à-dire qui sont émis par la *molécule une fois ionisée*. On ne connaît pas encore d'exemple de spectre moléculaire d'ordre supérieur, sans doute parce que la violence des décharges nécessaires à une semblable excitation produirait d'abord la rupture du lien moléculaire. Pour ce même motif, beaucoup de spectres de bandes, appartenant à des molécules peu stables, sont difficiles à observer en émission dans la décharge électrique, et s'obtiennent mieux en absorption ou par fluorescence.

2. *Formule de Deslandres*. — La clef de la Spectroscopie atomique a été donnée par la formule de BOHR

$$(1) \quad h\nu = W' - W''$$

qui exprime que l'atome rayonne l'énergie  $h\nu$  lorsqu'il passe de l'état initial dont le quantum est  $n'$  (et l'énergie  $W'$ ) à l'état final dont le quantum est  $n''$  (et l'énergie  $W''$ ) (1). Cette formule comprend comme cas particulier la loi de la série de BALMER

$$(2) \quad h\nu = R \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

et sa validité paraît entièrement générale. Nous l'admettrons également comme rigoureuse pour les rayonnements moléculaires.

Pour ceux-ci, on a été longtemps sans connaître de formule comparable à la formule de BALMER, c'est-à-dire de formule d'interpolation empirique précise, pouvant suggérer une théorie simple. C'est à DESLANDRES qu'on doit d'avoir signalé le premier la formule qui représente avec une très grande exactitude la succession des fréquences dans une bande élémentaire

$$(3) \quad \nu = \nu_t + Cm^2 \quad m = 0, 1, 2, \dots$$

Ici  $\nu_t$  désigne la fréquence de la *tête de bande*,  $C$  est un paramètre

(1) Les énergies sont égales aux « termes » spectroscopiques changés de signes.

constant. Il s'agit donc d'une *loi parabolique* pouvant s'exprimer en disant que *les différences premières entre les raies d'une même bande (mesurées dans l'échelle des fréquences) forment une progression arithmétique*. Pour des raisons sur lesquelles nous reviendrons bientôt, on préfère aujourd'hui numérotter les raies d'une bande non plus à partir de la tête de bande (souvent mal définie) mais à partir d'une raie théorique qu'on appelle la *raie-origine* ou *raie-zéro* de la bande. Cette raie, qui n'existe pas réellement dans la bande, y marque sa place par une *lacune* ou par un *blanc* facile à repérer. Si on choisit comme origine de la bande la raie en question, la formule de DESLANDRES prendra la forme

$$(4) \quad \nu = A + 2Bm + Cm^2 \quad m = 0, 1, 2, \dots$$

C'est sous cette forme que nous l'utiliserons désormais.

DESLANDRES a montré qu'une loi parabolique du type (4) s'applique non seulement aux raies d'une même bande, mais aux têtes de bandes d'un même système. Il introduisait donc un nouvel entier  $p$  tel que les fréquences  $\nu_i$  fussent des polynômes du second degré en  $p$ . Comme un même spectre peut encore contenir plusieurs systèmes de bandes, DESLANDRES avait reconnu la nécessité de tenir compte de ce nouvel arbitraire en introduisant un troisième entier  $q$ .

Les formules paraboliques de DESLANDRES ne sont plus utilisées aujourd'hui sous la forme empirique que leur donnait leur auteur, mais elles gardent leur intérêt lorsqu'on les interprète comme des cas particuliers de la formule de BOHR (1). Nous écrirons donc pour la loi des têtes de bandes (ou plus rigoureusement pour la loi des raies-origines de bandes)

$$(5) \quad \nu_i = \nu_0 + (a'n' - b'n'^2) - (a''n'' - b''n''^2).$$

Dans cette formule,  $\nu_0$  représente, en unités de fréquence, un saut d'énergie quantifié invariable, le même pour toutes les têtes de bandes d'un système, et dont l'interprétation sera donnée bientôt. Les expressions  $a'n' - b'n'^2$ ,  $a''n'' - b''n''^2$ , sont des énergies dans l'état initial  $n'$  et dans l'état final  $n''$ . La nature de ces énergies demeure encore mal définie. Si nous fixons l'un des deux nombres  $n'$ ,  $n''$ , l'autre devient le « nombre courant » qui caractérise le rang d'une tête de bande dans le système. A chaque tête de bande ainsi fixée correspondent enfin toutes les raies données par la formule (4) : il faut pour

les obtenir ajouter la fréquence  $\nu$  fournie par (4) à la fréquence  $\nu_0$  donnée par (5).

3. *Saut électronique, saut de vibration, saut de rotation.* — On voit que l'étude purement empirique des spectres de bandes amène, à la lumière de la théorie des quanta, à reconnaître dans la fréquence d'une raie quelconque la *somme* de trois sauts d'énergie quantifiés :

1° Le saut constant  $\nu_0$  ;

2° Le saut  $(a'n' - b'n'^2) - (a''n'' - b''n''^2)$  ;

3° Le saut  $A + 2Bm + Cm^2$ .

Il reste à interpréter physiquement ces trois termes.

De ces trois éléments constitutifs de la fréquence  $\nu$ , le premier  $\nu_0$  est de beaucoup le plus important. Son ordre de grandeur est par exemple 20 000 ou 40 000  $\text{cm}^{-1}$ . C'est donc le même ordre de grandeur que celui des variations d'énergie électronique qui donnent naissance aux raies atomiques. Il est naturel d'admettre et nous admettrons désormais que l'émission lumineuse émanant d'une molécule est déterminée en première approximation par un saut électronique intérieur à la molécule. L'énergie libérée par la transition électronique est de beaucoup la plus grande partie de celle qui prend part au rayonnement. La place occupée par une raie dans le spectre est essentiellement déterminée par le *saut électronique* dont elle résulte.

Outre la possibilité de sauts électroniques intraatomiques, on conçoit aussi celle de sauts quantifiés entre les différents états *vibratoires* de la molécule (énergie d'oscillation des deux atomes l'un par rapport à l'autre). Les vibrations atomiques sont relativement lentes et l'énergie intéressée dans leur modification est beaucoup plus faible que celle des transitions électroniques. Elle est par, exemple, de 200 ou 400 unités de fréquence optique. C'est elle qui a pour mesure  $an - bn^2$  et dont la variation nous donne le second terme de  $\nu$ . Les écarts produits par ce terme sont ceux des têtes de bandes d'un même système. Ce système de bandes peut donc porter le nom de *système de vibration*.

Quant au troisième terme  $A + 2Bm + Cm^2$ , il provient de la *rotation* de la molécule prise dans son ensemble. Si cette rotation se fait à la façon de celle d'un corps solide, la Mécanique ondulatoire montre qu'elle est astreinte à procéder par sauts d'énergie quantifiés, dont la valeur est précisément  $A + 2Bm + Cm^2$ . Les variations d'énergie mises en jeu par ce mécanisme sont encore plus faibles que les variations d'énergie de vibration. Dans l'échelle des fréquences ou des nombres d'onde

elles se chiffrent par quelques unités seulement. Les écartements de raies attribuables à ce mécanisme seront donc très petits. C'est lui qui engendre la succession des raies d'une même bande, qu'on appellera pour cette raison *bande de rotation*.

Nous voyons qu'il y a un parallélisme assez étroit entre la structure de nos formules empiriques représentant les spectres de bandes et la structure des molécules qui les émettent. Déjà dans le domaine des spectres de raies, on sait que la belle simplicité de la formule de BALMER subit des modifications de plus en plus complexes à mesure qu'on veut représenter les séries spectrales d'atomes eux-mêmes plus complexes. A toute la complexité des atomes isolés, viendront s'ajouter dans le domaine des spectres de bandes les difficultés provenant du couplage de ces atomes (vibration) et du mouvement d'ensemble de la molécule (rotation). Il n'est d'ailleurs pas dit que nous ayons épuisé ainsi l'ensemble des échanges d'énergie dont une molécule peut être le siège <sup>(1)</sup>. Mais la complication du problème moléculaire est déjà si grande (même dans le cas de la molécule diatomique) qu'on ne voit pas d'autre méthode pour l'aborder que celle dont la Physique fait partout usage : l'approximation successive en partant des variations d'énergie les plus notables, et en en corrigeant l'effet par l'introduction de termes successifs tenant compte des variations plus fines. A cet égard, il paraît tout à fait rationnel de décomposer les variations d'énergie donnant naissance à une raie spectrale en une *somme de trois termes* : terme électronique, terme de vibration, terme de rotation. Ces termes sont classés par ordre de grandeur décroissante et chacun corrige le précédent. Mais il est essentiel de comprendre que ce mode opératoire repose sur une convention, qui est l'ordre d'importance admis pour la succession des effets électroniques, des effets de vibration et des effets de rotation. Si dans des cas, qui pour le moment sembleraient exceptionnels ou anormaux, cet ordre venait à changer, nos classifications devraient être reprises. Il se passerait là un phénomène à rapprocher du passage, aujourd'hui bien constaté dans certains spectres de raies, des conditions de couplage normal aux conditions de couplage anormal <sup>(2)</sup>.

(1) V. par exemple les récentes découvertes de Vegard sur les spectres de vibration des *réseaux cristallins*.

(2) V. HUND, *Linienpekttra und Periodisches System der Elemente*.

## ÉTUDE DES SPECTRES DE BANDES

Notons dans le même ordre d'idées que notre formule de sommation,

$$\nu = \nu_{\text{él.}} + \nu_{\text{vib.}} + \nu_{\text{rot.}}$$

implique que la somme des termes du second membre est positive, mais non que chacun d'eux le soit isolément. Il en est certainement ainsi de  $\nu_{\text{él.}}$  qui prédomine de beaucoup sur les autres. Mais le terme  $\nu_{\text{vib.}}$  et surtout  $\nu_{\text{rot.}}$  peuvent être négatifs, et le sont effectivement dans certains cas. La formule (5) ne peut plus alors s'interpréter aussi simplement que la formule fondamentale (1) relative à un saut de quantum unique. Le fait que nous avons décomposé le phénomène réel en trois sauts quantiques superposés, nous oblige à admettre que dans certains cas ces sauts quantiques n'ajoutent pas leurs effets pour produire l'énergie rayonnée, mais se compensent plus ou moins entre eux, l'énergie rayonnée étant moindre que si le saut électronique existait seul. Tout se passe comme si une partie de l'énergie électronique était consommée à l'intérieur même de la molécule, pour accroître la vibration ou la rotation, par une sorte d'effet photoélectrique interne.

### Chapitre II. — Structure d'une bande élémentaire

1. *Bandes simples.* — L'élément constitutif d'un spectre de bandes est la *bande de rotation* telle que nous l'avons définie plus haut, c'est-à-dire l'ensemble des raies correspondant au même saut électronique et au même saut de vibration, et ne différant que par le saut de rotation associé au quantum de rotation  $m$ . Un exemple typique de bande simple est fourni par les bandes de l'hydruure de cuivre (CuH). A cause de la nature du saut électronique qui les engendre (saut  $^1S - ^1S$ , v. plus loin), ces bandes sont dépourvues de structure fine. Elles présentent d'une façon schématique le caractère qui leur est attribué par la théorie.

Une remarque qui s'impose au premier examen d'un cliché de bandes de ce genre (v. fig. 1), c'est que la bande se compose de deux *branches* c'est-à-dire de deux successions de raies en apparence indépendantes. L'une des branches est formée de raies à intervalles régulièrement croissants, l'autre se compose de raies dont les intervalles vont d'abord en décroissant. Les raies de cette dernière branche se resserrent et s'accumulent au voisinage de la tête de la bande, puis la branche fait re-

tour sur elle-même en même temps que l'écartement des raies recommence à croître. La « tête » de bande n'est pas une raie correspondant à une fréquence définie, c'est la région du maximum de densité des raies et en même temps la région d'inversion de la bande. Elle n'existe que dans une seule des deux branches qui constituent la bande totale. Entre ces deux branches se trouve une *lacune*, marquée par un blanc sur les clichés. C'est la place d'une raie manquante, qu'on appelle *raie-zéro* ou *raie-origine* de la bande.

Les faits qui précèdent, dont l'interprétation correcte a été donnée pour la première fois par FORTRAT, se formulent d'une façon précise

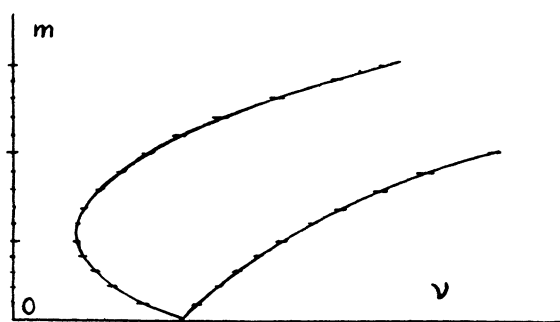


Fig. 1.

lorsqu'on exprime la fréquence  $\nu$  des raies en fonction de leur rang  $m$  compté à partir de la raie-origine. On trouve alors que les deux branches d'une bande obéissent à la loi empirique de DESLANDRES

$$(6) \quad \nu = A + 2Bm + Cm^2$$

Les courbes qui représentent les fréquences  $\nu$  en fonction de l'entier  $m$  s'appellent les *paraboles de Fortrat*. La tête de bande est la fréquence qui correspond au sommet de la parabole de FORTRAT (pour lequel  $m$  n'est généralement pas un nombre entier). Les constantes  $A$ ,  $B$ ,  $C$  sont les mêmes pour les deux branches de la bande, la constante  $B$  étant prise avec le signe  $+$  pour l'une, avec le signe  $-$  pour l'autre. Si  $C = 0$  (spectres de rotation pure, v. ci-dessous), la parabole de FORTRAT dégénère en une droite.

Comme  $C$  est généralement très inférieur à  $B$ , la branche  $-B$  s'éloignera de l'origine dans le sens des plus petites fréquences, c'est-à-dire *vers le rouge* ; la branche  $+B$  part au contraire dans le sens des plus

## ÉTUDE DES SPECTRES DE BANDES

grandes fréquences, c'est-à-dire *vers le violet*. On donne à la première branche le nom de *branche P*, à la seconde le nom de *branche R*. Dans certains spectres (OH par exemple), on constate encore la présence d'une troisième branche dite *branche Q*, souvent moins développée que les branches P et R, et qui ne s'écarte que très lentement de la raie origine. On résume bien l'ensemble des faits en posant pour la branche Q :  $B = 0$ . On peut donc écrire :

$$(7) \quad \begin{cases} \nu = A - 2Bm + Cm^2 & (\text{branche P}) \\ \nu = A & + Cm^2 & (\text{branche Q}) \\ \nu = A + 2Bm + Cm^2 & (\text{branche R}) \end{cases}$$

La branche Q possède une parabole de FORTRAT dont le sommet est à l'origine même. Des deux branches P et R, l'une seule a son sommet

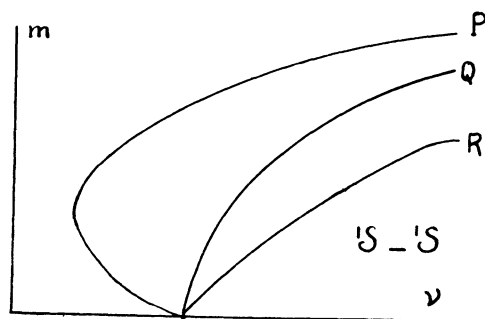


Fig. 2.

correspondant à une valeur positive de  $m$ , c'est-à-dire accessible à l'observation. Ce sommet (ou point d'inversion de la bande) est donné par la condition

$$(8) \quad m = -\frac{B}{C}.$$

Si donc  $C > 0$ , c'est la branche P qui fournit la tête de la bande, à partir de laquelle celle-ci fait retour sur elle-même et prend la même direction que la branche R. On dit que l'ensemble de la bande est *estompé vers le violet*. Si  $C < 0$ , c'est la branche R qui fournit l'arête ou tête de bande, et il y a *estompage vers le rouge*. L'expérience fait connaître en nombre à peu près égal des bandes estompées vers le rouge et vers le violet. Le sens de l'estompage est lié au signe de  $C$  : nous verrons

bientôt que cette grandeur est liée à la différence des moments d'inertie de la molécule dans l'état initial et dans l'état final.

En l'absence de toute structure fine, les trois paraboles P, Q, R, se coupent rigoureusement au même point <sup>(1)</sup>. S'il y a structure fine, les paraboles se coupent encore approximativement au même point (bandes de l'eau, HEURLINGER). De toutes façons, les 3 branches P, Q, R d'une même bande marquent leur communauté d'origine parce qu'elles présentent toujours des complications solidaires soit sous l'influence de la structure fine soit sous l'influence d'un champ perturbateur extérieur.

2. *Bandes composées.* — Les bandes simples que nous venons de décrire sont tout à fait exceptionnelles dans les spectres moléculaires, comme les raies simples sont exceptionnelles dans les spectres atomiques. Le cas général pour les atomes est celui des raies multiples ou *multiplets*. On sait que le *degré de multiplicité*  $r$  est une des caractéristiques essentielles d'un atome déterminé. Rappelons que l'origine de cette multiplicité réside dans le couplage (magnétique) entre le moment azimuthal  $l$  de l'électron par rapport au noyau et le moment de rotation propre ou *spins* de l'électron. S'il y a plusieurs électrons de valence, le moment  $l$  doit être remplacé par  $L = \Sigma l$ , et le spin résultant est  $S = \Sigma s$ , les  $\Sigma$  désignant des sommes vectorielles au sens de la théorie des quanta. La multiplicité  $r$  ou R est toujours égale à  $2s + 1$  ou  $2S + 1$ .

Le mécanisme qui produit la multiplicité dans les spectres d'atomes est également en action dans les spectres de molécules. Lors d'une transition électronique intramoléculaire, l'électron de valence obéit en première approximation aux mêmes forces que dans l'atome libre et la multiplicité de niveaux qui en résulte ne diffère de celle d'un atome libre que par les termes de correction dus à la perturbation créée par l'atome voisin. On doit donc s'attendre à trouver dans les spectres moléculaires des termes analogues aux termes de simplets, doublets, triplets, etc., des spectres atomiques, termes qu'on désignera encore par les symboles  $^1S$ ,  $^2S$ ,  $^1P$ ,  $^2P$ , etc.

*Dédoublement (i).* — Mais outre cette cause de multiplicité commune aux raies atomiques et aux raies moléculaires, il en existe au moins

(1) A l'approximation de l'ancienne théorie des quanta. Le mécanisme ondulatoire prévoit de faibles écarts confirmés par l'expérience.

une autre qui est spéciale aux molécules. C'est celle dont l'effet est désigné par les techniciens (MULLIKEN, MECKE, HUND, etc.) sous le nom de *dédoublément (i)*. On comprendra mieux l'origine du *dédoublément (i)* si l'on se rappelle d'abord que dans les spectres atomiques la multiplicité ordinaire correspond toujours à une dégénérescence : un niveau multiple d'ordre  $r$  est un niveau qui en première approximation est  $r$  fois dégénéré, et qui ne se dissocie en niveaux distincts que si l'on tient compte des fonctions perturbatrices (couplage de spin, champ magnétique, etc.). Or la molécule diatomique, la plus simple de toutes, possède une cause interne de dégénérescence qui n'existe pas dans le cas des atomes : elle est de révolution autour de la ligne des noyaux <sup>(1)</sup>. Cette symétrie nouvelle entraîne, d'après la Mécanique ondulatoire (v. plus loin) une dégénérescence du premier ordre de tous les niveaux moléculaires, sauf du niveau <sup>1</sup>S. A l'exception de ce cas unique, toutes les branches de toutes les bandes, même des bandes de simplets, présenteront le *dédoublément (i)*. A la place du schéma des 3 paraboles de FORTRAT, P, Q, R, valable exclusivement dans le cas des bandes <sup>1</sup>S — <sup>1</sup>S il faudra introduire dans le cas des bandes <sup>1</sup>S — <sup>1</sup>P par exemple un schéma de 3 paraboles *doubles* P<sub>1</sub> P<sub>2</sub>, Q<sub>1</sub> Q<sub>2</sub>, R<sub>1</sub> R<sub>2</sub>. Les termes D, F, etc., sont également affectés du *dédoublément (i)*. Le *dédoublément (i)* est toujours un *dédoublément fin*, c'est-à-dire que les branches P, Q, R sont dissociées chacune en deux branches très voisines, dont l'écartement augmente régulièrement avec le rang  $m$  de la raie. Différentes formules théoriques et empiriques ont été proposées pour le représenter. Une des meilleures est celle de HULTHÉN

$$(9) \quad \nu = A \pm 2Bm + m^2 \pm \delta m.$$

L'écartement des branches est donc simplement proportionnel à  $m$  et le coefficient (petit)  $\delta$  est en rapport avec la nature des atomes qui constituent la molécule.

*Dédoublément (s)*. — Aux effets fins du *dédoublément (i)* viennent se superposer, sitôt qu'on n'est plus dans le cas des simplets, les effets beaucoup plus grands du *dédoublément (s)*, c'est-à-dire de la multiplicité électronique ordinaire produite par le spin.

Le *dédoublément (s)*, par cela même qu'il est d'origine électronique, affecte essentiellement la valeur A de la fréquence origine de la bande.

(1) C'est l'axe qui est désigné généralement par la lettre  $i$ .

Cette fréquence, au lieu de rester unique, devient double, triple, etc., et les écarts ainsi réalisés sont du même ordre que les intervalles de doublets, de triplets, etc., des spectres atomiques. En général, ces écarts sont gros par rapport à ceux qui résultent du dédoublement (i).

D'après ce qu'on vient de dire, les paraboles de FORTRAT d'une bande de doublets, au lieu d'être au nombre de trois, seront au nombre de douze, leur nombre étant multiplié par 2 par suite du dédoublement (i) et encore par 2 par suite du dédoublement (s).

La figure 3 relative aux bandes  $^1S - ^1P$  devra être remplacée dans le cas  $^2S - ^2P$  par une figure semblable à la suivante (v. fig. 4).

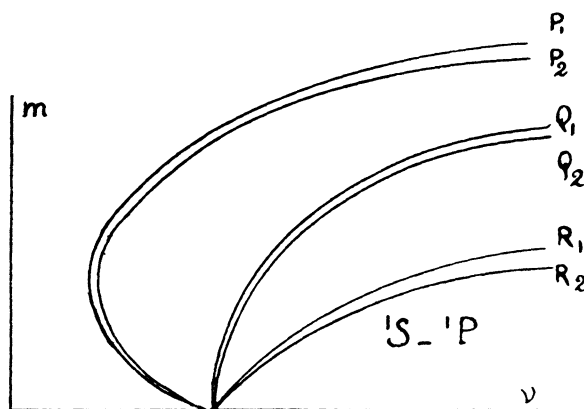


Fig. 3.

On voit que la bande totale représente déjà un ensemble très compliqué, dont l'analyse correcte offre des difficultés (bandes OH, CH, etc.). On remarque en particulier que si l'on cherchait à associer deux branches telles que  $P_1$ ,  $P'_1$  ou  $Q_1$ ,  $Q'_1$  etc., on observerait que ces deux branches, loin de se séparer progressivement comme l'exige le dédoublement (i), se rapprochent rapidement et régulièrement : c'est là un caractère qui décèle toujours le dédoublement (s). Les difficultés d'analyse sont encore plus grandes lorsque les deux branches ne sont pas assez développées pour qu'on puisse les suivre jusqu'à un rang éloigné (HgH, NO, par exemple). Alors la figure 4, réduite à sa partie voisine de l'axe des abscisses, simule deux bandes simples entièrement indépendantes. Enfin on connaît des cas (NO, BO, etc.), où plusieurs des branches théoriquement distinctes sont pratiquement

# ÉTUDE DES SPECTRES DE BANDES

confondues et où cette superposition n'est révélée que par l'étude quantitative des intensités.

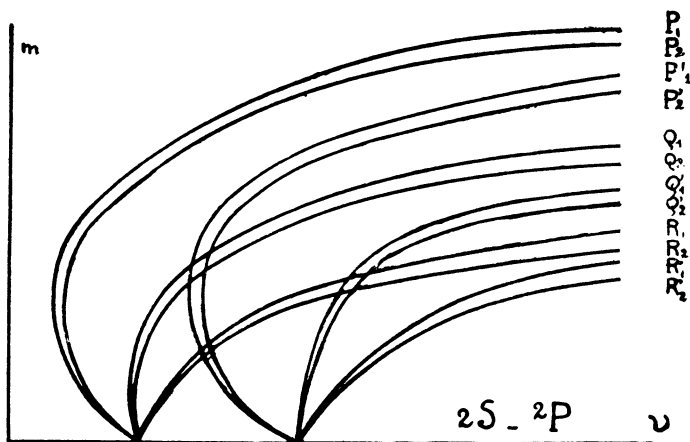


Fig. 4.

Le cas des bandes de triplets ( $N^3$ ,  $C^3$ , etc.), ne se distingue pas essentiellement du précédent. Le schéma des paraboles correspondant à ce cas est celui de la figure 5.

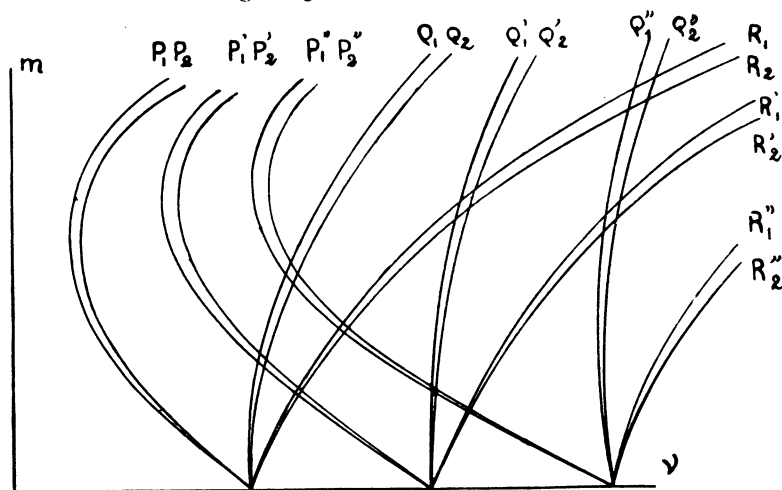


Fig. 5.

*Dédoublement fin et dédoublement gros.* — Nous avons dit tout à l'heure que le dédoublement (*i*) est généralement un dédoublement

fin, le dédoublement (s) un dédoublement gros. Cette discrimination est toute relative et n'est valable que dans des conditions bien délimitées. Nous savons par l'étude des spectres de raies que le dédoublement (s) (écarts des multiplets) varie dans des proportions énormes lorsqu'on passe des éléments légers aux éléments lourds. Pour un élément déterminé, le dédoublement d'un terme donné varie aussi beaucoup avec le quantum principal, c'est-à-dire avec le rang du terme dans la série. Ces circonstances font qu'il n'est pas toujours très facile de discerner à première vue sur un spectre de bandes la nature du dédoublement. C'est seulement une fois que l'analyse du spectre a été complètement achevée qu'on peut vérifier par des recoupements l'exactitude des interprétations théoriques.

### Chapitre III. — Bandes de rotation pure

Une circonstance qui a été très favorable au développement de la théorie est la découverte de spectres moléculaires à l'émission desquels les électrons ne prennent aucune part, pas plus que les vibrations atomiques. Les seuls changements d'énergie corrélatifs de l'émission sont des changements quantifiés dans l'énergie cinétique de rotation. C'est à SCHWARZSCHILD qu'on doit la théorie de ces phénomènes, à BJERRUM et à EUCKEN les premières vérifications expérimentales sur les spectres de HCl, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, etc.

La théorie a considéré d'abord la molécule (diatomique) comme un corps solide invariable ne pouvant tourner qu'autour d'un axe fixe passant par le centre de gravité et perpendiculaire à la ligne des noyaux. Le moment quantifié de la quantité de mouvement est alors

$$(1) \quad J\omega = \frac{mh}{2\pi}$$

si J désigne le moment d'inertie de la molécule et  $2\pi\omega$  la fréquence. On a donc pour l'énergie de rotation  $W_R$

$$(2) \quad W_R = \frac{1}{2} J\omega^2 = \frac{m^2 h^2}{8\pi^2 J}.$$

Dans cette formule  $J = \mu r^2$ , si  $r$  désigne la distance des deux atomes.

# ÉTUDE DES SPECTRES DE BANDES

qui constituent la molécule ( $r = r_1 + r_2$ ) et  $\mu$  la *masse réduite* de celle-ci, c'est-à-dire la grandeur déterminée par la relation

$$(3) \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2}$$

$\mu_1$  et  $\mu_2$  sont les masses des deux atomes,  $r_1$  et  $r_2$  leurs distances au centre de gravité.

Divisons  $W_R$  par  $hc$  pour passer des unités mécaniques (ergs) aux nombres d'onde (fréquences spectroscopiques), il vient

$$(4) \quad W_R = \frac{hm^2}{8\pi^2cJ} = Bm^2$$

en posant pour abréger

$$(5) \quad B = \frac{h}{8\pi^2cJ}.$$

La substitution à  $h$  et à  $c$  de leurs valeurs numériques permet d'écrire (4) sous la forme

$$(6) \quad W_R = \frac{27,7 \cdot 10^{-40}}{J} m^2.$$

A cette formule, qui est déduite de l'ancienne théorie des quanta, la théorie nouvelle fondée sur la Mécanique ondulatoire apporte une légère correction <sup>(1)</sup>. Elle écrit à la place de (4)

$$(7) \quad W_R = Bm(m + 1)$$

ou très sensiblement

$$(8) \quad W_R = B\left(m + \frac{1}{2}\right)^2$$

expliquant ainsi que la théorie des spectres de bandes fasse intervenir au lieu des quanta entiers  $m$ , des quanta semi-entiers  $m + \frac{1}{2}$ . Empiriquement ce résultat avait été présumé avant toute théorie.

Si la molécule étudiée n'est pas diatomique, elle ne possédera plus un degré de liberté de rotation unique, correspondant au moment d'inertie  $J$ , mais trois degrés de liberté de rotation, correspondant à trois moments d'inertie principaux  $J_1, J_2, J_3$ . La quantification du mouvement de ce rotateur « asymétrique » soulève des difficultés mathé-

(1) V. par exemple, E. BLOCH, *L'ancienne et la nouvelle théorie des quanta*, p. 297.

matiques. Les difficultés s'atténuent beaucoup lorsque le rotateur devient symétrique, c'est-à-dire lorsqu'on a  $J_1 = J_2$  (avec  $J_3 \neq 0$ ).

En appelant alors  $j$  le quantum du moment total de rotation,  $m$ , le quantum du moment partiel suivant l'axe correspondant à  $J_3$ , on trouve les deux conditions de quanta

$$(9) \quad W_{R_1} = \frac{h^2}{8\pi^2 J_1} (j^2 - m^2)$$

$$(10) \quad W_{R_3} = \frac{h^2}{8\pi^2 J_3} m^2.$$

D'où

$$(11) \quad W_R = W_{R_1} + W_{R_3} = \frac{h^2}{8\pi^2} \left[ \frac{1}{J_1} j^2 + \left( \frac{1}{J_3} - \frac{1}{J_1} \right) m^2 \right]$$

avec la condition évidente

$$(12) \quad m \leq j$$

et cette formule est remplacée dans la théorie nouvelle par la formule peu différente

$$(13) \quad W_R = \frac{h^2}{8\pi^2} \left[ \frac{1}{J_1} j(j+1) + \left( \frac{1}{J_3} - \frac{1}{J_1} \right) m^2 \right].$$

La règle de sélection applicable au quantum  $m$  dans le cas du rotateur rigide est

$$(14) \quad \Delta m = 0, \pm 1.$$

Nous verrons plus loin qu'elle peut être différente dans le cas du rotateur déformable (molécule d'hydrogène).

Si nous voulons soumettre ces formules à un contrôle expérimental, nous nous heurtons à une double difficulté. D'abord les fréquences auxquelles on peut s'attendre d'après les lois du type (4) ou (6) sont extrêmement faibles, elles correspondent toujours à des rayonnements situés dans l'infra-rouge très lointain ( $\lambda$  de l'ordre de 100  $\mu$ ). De plus nous sommes avertis par le principe de correspondance que les corps capables d'émettre un spectre de rotation pure (sans vibration ni saut électronique) sont d'une nature très spéciale : il faut que leurs molécules possèdent à l'état normal un *moment électrique* différent de zéro (dipôle électrique). Seules les variations de moment produisent du rayonnement, et puisqu'ici nous n'avons d'autre source de variation qu'une rotation d'ensemble, il faut que cette rotation accélère un moment

## ÉTUDE DES SPECTRES DE BANDES

préexistant. De semblable dipôles permanents existent dans les molécules HCl, HBr, HI, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, et c'est ce qui explique que sur les corps en question on ait pu déceler des spectres de rotation pure (PASCHEN, RUBENS, E. v. BAHR, CZERNY, etc.).

Partons de la formule donnée par la Mécanique ondulatoire

$$(15) \quad W_R = Bm(m + 1).$$

La règle de sélection (14) n'autorise ici que la transition

$$(16) \quad \Delta m = -1$$

car pour  $\Delta m = 0$  ou  $+1$  on trouverait une fréquence nulle ou négative. La loi des fréquences à l'intérieur d'une bande de rotation pure est donc

$$(17) \quad \nu = 2Bm.$$

Au lieu de cela, l'ancienne théorie des quanta ( $W_R = Bm^2$ ) conduisait à la loi

$$(18) \quad \nu = B(2m - 1).$$

Les formules (17) et (18) concordent toutes deux avec l'expérience en ce qu'elles prévoient une bande infrarouge constituée de raies équidistantes dans l'échelle des fréquences. Les mesures de CZERNY sur HCl, entre 44<sup>μ</sup>,15 et 96<sup>μ</sup>,0 donnent effectivement ce résultat. Mais pour autant qu'on puisse extrapoler ces mesures jusqu'à l'origine même de la bande ( $m = 1$ ), on trouve pour la fréquence de la raie-origine un nombre qui s'accorde beaucoup mieux avec la valeur 2B prévue par la théorie nouvelle qu'avec la valeur B demandée par la théorie ancienne. Il y a là un premier exemple des progrès que la théorie doit aux calculs de la Mécanique ondulatoire.

La constante B une fois déterminée par l'expérience, on tire la valeur du moment d'inertie J de la molécule de l'équation

$$(19) \quad B = \frac{h}{8\pi^2 c J}.$$

Pour HCl on trouve  $J = 2,64.10^{-40}$ , en bon accord avec ce qu'on peut prévoir d'après la constitution de cette molécule.

Le cas des molécules polyatomiques, régi par la formule (13), peut aussi jusqu'à un certain point être soumis au contrôle de l'expérience.

En isolant pour plus de simplicité les deux cas « fondamentaux » correspondant aux règles de sélection

$$\Delta j = \pm 1 \quad \Delta m = 0$$

et

$$\Delta j = 0 \quad \Delta m = \pm 1$$

on trouve les deux formules de bandes suivantes

$$(20)_1 \quad \nu_1 = 2B_1 j$$

$$(20)_2 \quad \nu_2 = 2(B_3 - B_1) \left( m - \frac{1}{2} \right)$$

avec les notations conformes à (19)

$$(21) \quad B_1 = \frac{h}{8\pi^2 c J_1} \quad B_3 = \frac{h}{8\pi^2 c J_3}.$$

La différence caractéristique entre les deux bandes  $(20)_1$  et  $(20)_2$  est que l'une procède par nombres entiers, l'autre par semi-entiers. Dans le cas de l'ammoniaque ( $\text{NH}_3$ ), on n'a isolé jusqu'ici qu'une seule de ces bandes, celle qui procède par entiers, et dont la formule serait d'après BADGER

$$\nu = 19,96m - 0,00508 m^2 \text{ (1)}.$$

Bien entendu, on peut prévoir aussi des « séries de sommation » ou des « séries de différence »  $\nu_1 \pm \nu_2$  correspondant aux lois de sélection  $\Delta j = +1, \Delta m = +1$  ou  $\Delta j = +1, \Delta m = -1$ . Il n'y a pas lieu d'insister sur ces bandes, probablement plus faibles que les bandes fondamentales et que l'expérience n'a pas encore révélées.

Lorsque la molécule a 3 moments d'inertie inégaux, le problème devient encore plus compliqué. Dans le cas de l'eau, les trois moments d'inertie sont liés par la relation  $J_1 = J_2 + J_3$  (qui exprime que les 3 atomes sont nécessairement dans un même plan). On a reconnu expérimentalement des bandes du type entier ou semi-entier telles que la bande de RUBENS  $\nu = 25,5 j$ , la bande de WITT  $\nu = 16,8 \left( m - \frac{1}{2} \right)$  et une troisième bande  $\nu = 15,5 \left( p - \frac{1}{2} \right)$  située dans l'infrarouge moins lointain ( $\lambda < 30 \mu$ ). L'existence de ces 3 bandes est bien certaine, leurs constantes se retrouvent dans d'autres parties du spectre infrarouge (spectre de vibration-rotation, v. plus loin). Mais leur inter-

(1) Le terme en  $m^2$  n'est pas prévu dans notre théorie de première approximation.

prétation n'est pas encore rigoureusement fixée, et il subsiste de ce fait quelques doutes sur la position respective des atomes dans la molécule d'eau.

#### Chapitre IV. — Bandes de rotation-vibration

Le cas le plus simple après celui des bandes de rotation pure est celui où il y a à la fois rotation et vibration de la molécule, toujours sans intervention de sauts électroniques. Les bandes produites par ce mécanisme s'appellent *bandes de rotation-vibration*. Elles servent d'intermédiaire entre les bandes de rotation pure et les bandes électroniques proprement dites.

On ne rencontre pas dans la théorie des spectres de bandes le cas du vibreur pur (sans rotation), car sitôt que les deux atomes constitutifs d'une molécule gazeuse oscillent l'un par rapport à l'autre, le théorème d'équipartition exige qu'il y ait aussi une rotation d'ensemble. On ne peut donc transposer simplement au cas de la molécule les formules classiques du vibreur linéaire établies par PLANCK

$$(1) \quad W_v = n h \nu$$

ou

$$(2) \quad W_v = \left( n + \frac{1}{2} \right) h \nu,$$

dont la dernière est seule correcte d'après la Mécanique quantique nouvelle. Ces formules doivent être modifiées en un double sens :

1° Les vibreurs atomiques ne sont pas linéaires, la force de rappel qui unit les atomes n'est pas proportionnelle à la déformation, mais fonction plus ou moins compliquée de cette déformation. En assez bonne approximation on peut assimiler les vibreurs moléculaires à des « *oscillateurs anharmoniques* » pour lesquels l'énergie vibratoire est donnée d'après l'ancienne théorie des quanta par l'expression

$$(3) \quad W_v = a n - b n^2$$

que la Mécanique quantique corrige en remplaçant  $n$  par  $n + \frac{1}{2}$ , mais qu'il est souvent suffisant d'utiliser telle quelle. La constante  $b$  est petite par rapport à  $a$ .

2° Il est nécessaire de tenir compte de l'*interaction* entre le mouvement de vibration et le mouvement de rotation. L'énergie de rotation étant beaucoup plus faible que l'énergie de vibration, c'est la première surtout qui sera modifiée par l'interaction. On pourra conserver pour l'énergie de vibration la formule (3), les constantes  $a$  et  $b$  demeurant indépendantes du quantum de rotation  $m$ . Mais les formules relatives à l'énergie de rotation devront subir certaines corrections. Ces corrections ont été calculées dans des hypothèses simplifiées (KRATZER) et se résument dans la formule suivante

$$(4) \quad W_R = B_n m^2 (1 - u^2 m^2)$$

qui doit remplacer l'équation de la page 323.

$$W_R = B m^2.$$

On voit que la différence porte d'une part sur l'introduction d'un terme biquadratique en  $m^4$  (ce terme est très souvent négligeable et n'intervient que dans les écarts à la loi de DESLANDRES), d'autre part sur la valeur apparente du moment d'inertie  $J$  ( $B = \frac{h}{8\pi^2 c J}$ ). Le calcul et l'expérience montrent qu'on est en droit de poser

$$(5) \quad B_n = B_0 (1 - \alpha n)$$

$\alpha$  étant une constante positive petite. En d'autres termes, le moment d'inertie apparent augmente avec le quantum de vibration  $n$ .

Les constantes  $a$ ,  $b$ ,  $B_0$ ,  $\alpha$ ,  $u$  qui, à l'ordre d'approximation auquel nous nous tenons, déterminent entièrement l'état quantique de la molécule, ne sont pas toutes indépendantes, car on a d'après la théorie la relation  $u = \frac{2B_0}{a}$ .

Les 4 constantes indépendantes  $a$ ,  $b$ ,  $B_0$ ,  $\alpha$ , peuvent être mises en rapport avec la fonction

$$U = F(r)$$

qui mesure l'énergie potentielle des deux atomes supposés placés à la distance  $r$ . Bien que la forme exacte de cette fonction ne puisse être fixée *a priori*, on voit clairement que son allure générale doit être celle de la figure 6. L'énergie potentielle, supposée nulle à l'infini, décroît lentement lorsque les atomes se rapprochent sous l'effet de leur attraction mutuelle ; elle passe par un minimum correspondant à l'équilibre stable, puis remonte rapidement quand les deux atomes

## ÉTUDE DES SPECTRES DE BANDES

sont assez voisins pour exercer l'un sur l'autre des répulsions énergiques. L'abscisse  $r_0$  représente la distance des atomes dans la molécule stable une fois formée, l'énergie  $D_0$  est l'énergie de dissociation. Il est facile de montrer (KRATZER, MECKE, etc.), que les coefficients  $a$ ,  $b$ ,  $B_0$ ,  $\alpha$  s'expriment en fonction des dérivées successives de  $F(r)$  dans la position d'équilibre :  $F(r_0)$ ,  $F'(r_0)$ ,  $F''(r_0)$ ,  $F'''(r_0)$ ,  $F''''(r_0)$ . Nous n'aurons pas à utiliser ces expressions qui sont d'ailleurs seulement approximatives.

La théorie du vibreur rotateur, dont les formules ont été données ci-dessus, a été faite seulement dans le cas de la molécule diatomique. Le cas des molécules polyatomiques est trop compliqué pour être traité

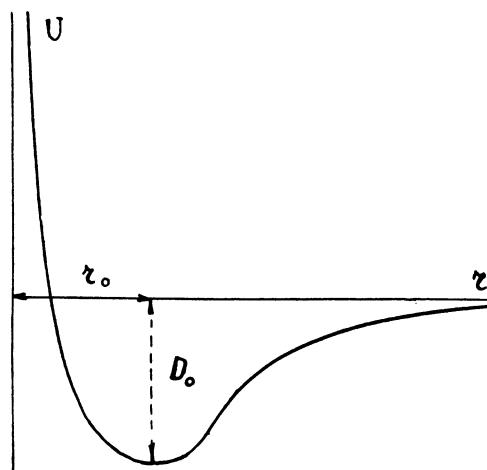


Fig. 6.

par le calcul dans toute sa généralité. L'expérience montre qu'on rencontre ici divers degrés de liberté de vibration, donnant naissance à des fréquences qui en première approximation s'ajoutent sans s'influencer.

Cherchons à voir dans quelle mesure les formules théoriques de la page précédente sont vérifiées par l'expérience.

A cause de l'indépendance relative de la vibration et de la rotation, les fréquences résultantes seront du type.

$$(6) \quad \nu = \nu_v + \nu_R$$

avec

$$(7) \quad \nu_v = a(n' - n'') - b(n'^2 - n''^2)$$

et

$$(8) \quad \nu_R = B_n' m'^2 - B_n'' m''^2 \quad (1)$$

Supposons que l'état de vibration final  $n''$  soit l'état normal  $n'' = 0$ . Les transitions  $n' - n'' = 1 - 0, 2 - 0, 3 - 0$ , etc., seront les plus fréquentes et les bandes de vibration correspondantes seront les plus intenses du spectre. La bande  $1 - 0$  s'appelle la bande « *fondamentale* », les suivantes sont les bandes *harmoniques*, bien qu'à cause de la présence du terme en  $b (n'^2 - n''^2)$  leurs fréquences ne soient pas des harmoniques purs de la fréquence fondamentale. Les transitions  $n' - n'' = 2 - 1, 3 - 1$ , etc., seront beaucoup moins abondantes que les précédentes, elles donnent lieu à des bandes de vibration faibles, à peine discernables d'ailleurs des bandes fondamentales à la faveur du terme quadratique  $b (n'^2 - n''^2)$ .

A chaque fréquence de vibration  $\nu_n$  se trouveront associées les 3 bandes de rotation P, Q, R correspondant à  $\Delta m = +1, \Delta m = 0, \Delta m = -1$ . Les formules de ces bandes sont un peu plus compliquées que dans le cas de la rotation pure à cause de la variation de  $B_n$  avec  $n$  impliquée par l'équation (5). On trouve aisément pour la fréquence totale les formules

$$\begin{aligned} (P) \quad \nu &= \nu_v - B_0[2 - \alpha(n' + n'')](m + 1) && - \alpha B_0(n' - n'')(m + 1)^2 \\ (Q) \quad \nu &= \nu_v && - \alpha B_0(n' - n'')m^2 \\ (R) \quad \nu &= \nu_v + B_0[2 - \alpha(n' + n'')]m && - \alpha B_0(n' - n'')m(m + 1) \end{aligned}$$

Les termes en  $\alpha$  sont toujours petits. On voit que les branches P, Q, R ont la forme parabolique prévue par la théorie, mais à cause de la petitesse du terme du second degré, le sommet de la parabole n'est jamais accessible à l'expérience. Les bandes de vibration-rotation n'ont donc pas de *tête* ou d'*arête*, pas plus que les bandes de rotation pure (pour lesquelles  $\alpha = 0$  et  $\nu_v = 0$ ). La branche Q, qui n'existe pas dans les bandes de rotation pure, se réduit ici à une tache diffuse, généralement faible, située au milieu de la lacune.

Les spectres de vibration-rotation sont moins éloignés dans l'infrarouge que les spectres de rotation pure. Les bandes de vibration-rotation de CO sont situées, par exemple, vers  $4,66 \mu$ ,  $2,37 \mu$ ,  $1,573 \mu$ , celles de NO vers  $5,3 \mu$ . Ceci tient à ce que l'ordre de grandeur des sauts de vibration est supérieur à celui des sauts de rotation. Les

(1) On néglige le terme biquadratique en  $u^2 m^4$ .

## ÉTUDE DES SPECTRES DE BANDES

molécules à dipôles permanents ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ) qui émettent des spectres de rotation pure peuvent aussi émettre des spectres de vibration-rotation, les exemples les mieux étudiés de bandes de vibration-rotation sont ceux de  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$  (IMES, KRATZER, etc.).

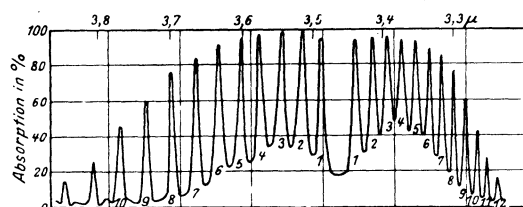


Fig. 7. — Bande  $\text{HCl}$  vers  $3,5\mu$  (d'après IMES).

La figure 7 ci-jointe représente le spectre de vibration-rotation de l'acide chlorhydrique d'après IMES. Si une molécule est dépourvue de moment permanent, le principe de correspondance laisse pourtant prévoir la possibilité d'un spectre de vibration-rotation dans

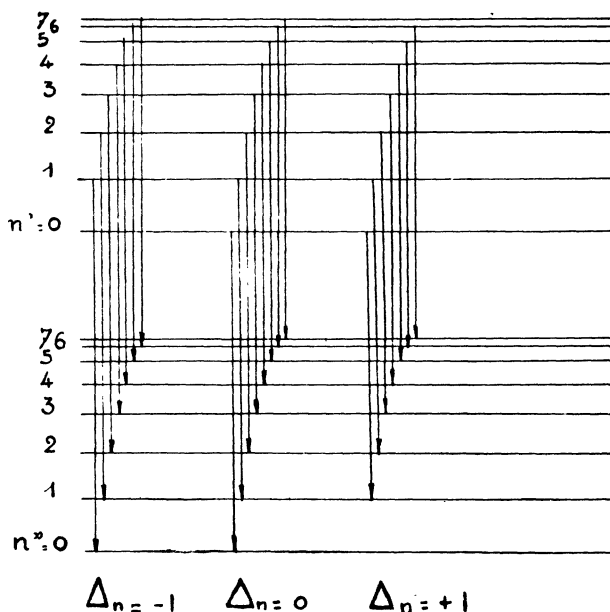


Fig. 8 A.

les molécules assez dissymétriques pour qu'un moment soit créé par la vibration même. C'est le cas de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Les molécules ri-

goureusement symétriques ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $Cl_2$ ,...) n'ont pas de spectre de vibration infrarouge. Dans certaines molécules symétriques telles que  $CO_2$ , auxquelles on attribue aujourd'hui la structure rectiligne  $O - C - O$ , les vibrations dissymétriques de C perpendiculairement à l'axe  $O - O$  (vibrations actives) peuvent donner du moment électrique et du spectre infrarouge; les vibrations longitudinales symétriques des deux atomes O de part et d'autre de C ne créent pas de moment (vibrations inactives) et ne peuvent à elles seules donner naissance à un spectre infrarouge.

Dans le cas de  $HCl$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$ , l'étude quantitative des spectres de vibration-rotation a permis de retrouver dans ces spectres les différences de fréquence caractéristiques du spectre de rotation pure  $\Delta\nu = 2B$ . Il y a là une confirmation importante de nos idées sur le mécanisme d'émission de ces spectres, en même temps qu'un moyen de contrôle de la valeur du moment d'inertie  $J$ .

Les molécules polyatomiques possèdent aussi des spectres de vibration-rotation très compliqués dont certaines bandes ont pu être isolées. C'est ainsi que la bande

$$\nu = 3090n - 58n^2$$

se trouve dans tous les composés organiques contenant à la fois les atomes C et H, et est attribuée à la liaison C-H. Cette bande est présente par exemple dans  $CH^3$ ,  $CH^4Cl$ ,  $CH^2Cl^2$ ,  $CHCl^3$ , mais non dans  $CCl^4$ .

L'effet RAMAN, qui fait connaître indirectement par voie photographique les fréquences infrarouges des molécules, semble devoir permettre un contrôle précieux des formules de bandes obtenues par l'emploi de la pile thermoélectrique.

## Chapitre V. — Bandes électroniques

1. *Systèmes de bandes électroniques.* — Les bandes les plus nombreuses et les mieux étudiées des spectres moléculaires sont les bandes dites *électroniques*, parce que la partie prépondérante de l'énergie rayonnée est empruntée, comme dans le cas des spectres de raies, à une transition électronique. La grandeur du quantum attaché à cette transition a pour effet que les fréquences de la bande, au lieu d'être rejetées dans l'infrarouge lointain comme il arrive pour les bandes

# ÉTUDE DES SPECTRES DE BANDES

de rotation ou dans le proche infrarouge comme il arrive pour les bandes de vibration-rotation, se trouvent reportées dans le spectre visible. On a observé des bandes électroniques dans tout l'intervalle de 10 000 Å à 700 Å ; les plus nombreuses sont situées dans la région spectrale facilement accessible entre 6 000 et 2 000 Å.

Si  $\Delta W_e = h\nu_e$  désigne le quantum d'énergie libéré par une transition électronique, à un même saut électronique correspond une valeur fixe de  $\nu_e$  et le système complet des bandes attachées à la transition électronique s'écrit (en faisant abstraction des termes de rotation)

$$(I) \quad \nu = \nu_e + (a'n' - b'n'^2) - (a''n'' - b''n''^2).$$

Un pareil système de bandes est à double entrée, et peut être figuré par le tableau ci-joint

| $\begin{smallmatrix} n' \\ \backslash \\ n'' \end{smallmatrix}$ | 0  | 1  | 2  | 3  | .. |
|-----------------------------------------------------------------|----|----|----|----|----|
| 0                                                               | 00 | 01 | 02 | 03 | .. |
| 1                                                               | 10 | 11 | 12 | 13 | .. |
| 2                                                               | 20 | 21 | 22 | 23 | .. |
| 3                                                               | 30 | 31 | 32 | 33 | .. |

Dans ce système il y a intérêt à isoler suivant les cas certains sous-systèmes ou *suites de bandes*. En posant  $n' = \text{Const.}$  (état initial constant), nous obtenons des *suites de bandes horizontales*; en posant  $n'' = \text{Const.}$  (état final constant) nous obtenons des *suites de bandes verticales*. En nous imposant la restriction  $n' - n'' = \text{Const.}$  nous obtenons des *suites de bandes diagonales*. La suite pour laquelle  $\Delta n = 0$  forme la *diagonale principale* du tableau, les suites  $\Delta n = \pm 1$ ,  $\Delta n = \pm 2$ , etc., sont figurées par les *diagonales secondaires*.

La structure d'un spectre en *groupes de bandes* (v. plus haut p. 310) est marquée par la prédominance des suites diagonales. Dans le spectre typique du cyanogène, la bande de vibration la plus intense ( $\lambda$  3883) est construite sur la diagonale principale ( $\Delta n = 0$ ). Les bandes  $\lambda$  4216 et  $\lambda$  3592 appartiennent aux deux diagonales secondaires  $\Delta n = +1$  et  $\Delta n = -1$  (Cf. fig. 8 A).

Lorsqu'un spectre a une structure en *trains de bandes*, les suites de bandes prédominantes sont soit les suites horizontales, soit les suites verticales. Les suites horizontales ( $n' = \text{Const.}$ ) sont particulièrement

bien marquées en émission, parce que l'émission est corrélative du retour de la molécule d'un certain état d'excitation vibratoire bien déterminé ( $n'$ ) attaché à un niveau électronique supérieur jusqu'à des états vibratoires finaux quelconques ( $n''$ ) appartenant à l'état électronique inférieur (V. fig. 8 B.). En absorption, ce sont surtout les suites de bandes verticales ( $n'' = \text{Const.}$ ) qui seront faciles à observer : l'absorption part en effet d'un niveau électronique inférieur où la molécule possède un quantum de vibration déterminé (généralement  $n'' = 0$ ) pour se terminer au niveau électronique supérieur où le quantum vibratoire peut être quelconque. Les suites de bandes horizontales ou verticales les plus intenses et les plus faciles à observer dans les conditions usuelles sont celles pour lesquelles  $n' = 0$

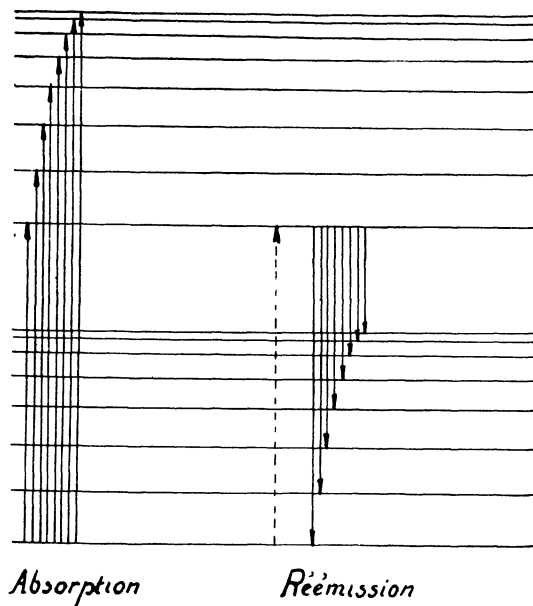


Fig. 8 B.

ou  $n'' = 0$ . Les suites de bandes pour lesquelles  $n'$  ou  $n''$  sont égaux à 1, 2, etc., sont généralement d'une importance tout à fait subordonnée et souvent invisibles.

D'après la manière même dont ont été définies les suites horizontales et les suites verticales de bandes, il est clair qu'une suite de ce genre doit satisfaire en toute rigueur au critérium suivant : *dans toutes*

les bandes d'une même suite horizontale (ou verticale) les différences de fréquence entre deux raies consécutives (de mêmes rangs) sont les mêmes. Ces différences mesurent en effet les différences entre deux états initiaux (ou finaux) invariables.

Ce critérium est d'une grande importance pour établir le numérotage exact des rangs  $n'$  et  $n''$ . Il reste une difficulté à établir ce numérotage en valeur absolue, c'est-à-dire à déterminer avec certitude les bandes origines  $n' = 0$  ou  $n'' = 0$ . L'expérience montre que dans tous les spectres à structure diagonale (groupes de bandes du cyanogène), la bande prédominante est la bande  $(0, 0)$ . On a ainsi une règle commode pour établir un numérotage absolu. Lorsque le spectre a une structure horizontale ou verticale (trains de bandes, cas de l'iode par exemple), la bande la plus intense n'est pas toujours celle pour laquelle  $n = 0$ , et le point de départ de la numération ne peut être fixé qu'après une analyse complète du spectre.

2. *Structure d'une bande électronique.* — La principale différence qui sépare les bandes électroniques des bandes de vibration-rotation est la suivante. Dans ces dernières, comme nous l'avons fait remarquer, il n'y a qu'une interaction faible entre le mouvement de rotation et le mouvement de vibration, interaction qui s'exprime par la faible variation du moment d'inertie avec le quantum vibratoire telle qu'elle ressort de la formule

$$B_n = B_0(1 - an).$$

Lorsqu'un saut électronique se superpose à la vibration et à la rotation, la perturbation subie par la molécule est telle que le moment d'inertie peut varier beaucoup. Les formules générales des branches, P, Q, R deviennent maintenant

$$(3) \begin{cases} m'' = m' + 1 & P & \nu = \nu_e + \nu_v - (B_n' + B_n'')(m + 1) + (B_n' - B_n'')(m + 1)^2 \\ m'' = m' & Q & \nu = \nu_e + \nu_v + (B_n' - B_n'')m + (B_n' - B_n'')m^2 \\ m'' = m' - 1 & R & \nu = \nu_e + \nu_v + (B_n' + B_n'')m + (B_n' - B_n'')m^2 \end{cases}$$

Le deuxième terme (quadratique) est ici assez grand pour donner lieu à des *paraboles de Fortrat* dont le sommet est accessible expérimentalement. Conformément à ce qui a été dit plus haut, il y a *estompage vers le violet* si

$$(4) \quad B' > B'', \quad \text{c'est-à-dire} \quad J' < J''$$

et *estompage vers le rouge* si

$$(5) \quad B' < B'', \quad \text{c'est-à-dire} \quad J' > J''.$$

Notons en passant que le phénomène du retour d'une bande de rotation sur elle-même après passage par l'arête ou tête de la bande, a aussi été observé sur les *suites des bandes* elles-mêmes considérées comme formant une famille de paraboles du type  $(a' n' - b' n'^2) - (a'' n'' - b'' n''^2)$ . Une suite de ce genre fera retour sur elle-même après passage au *sommet* ou au *maximum* déterminé par la condition

$$(6) \quad a' - 2b'n' = a'' - 2b''n''.$$

C'est ainsi qu'on explique aujourd'hui le phénomène très anciennement connu du retour sur elles-mêmes de certaines suites de bandes du cyanogène ou de l'azote (*queues de bandes*) à partir d'un rang déterminé (JENKINS, HERZBERG). Le rang observé est bien celui qui correspond à la condition (6), lorsqu'on tient compte des valeurs expérimentales de  $a'$ ,  $b'$ ,  $a''$ ,  $b''$ .

3. *Relations de combinaison.* — On ne connaît pas en général *a priori* la loi fonctionnelle qui donne  $B'_n$  ou  $B''_n$  en fonction de  $n$ . Il est préférable de ne pas faire intervenir dès le début de l'analyse d'une bande les moments d'inertie compris dans  $B'_n$  et  $B''_n$ , mais de laisser indéterminées les fonctions  $F'(m)$  et  $F''(m)$  qui caractérisent l'état initial et l'état final de rotation. On peut alors écrire les relations (3) sous une forme moins explicite, mais plus rigoureuse, qui repose seulement sur l'hypothèse de BOHR et sur le principe de sélection des  $m$  :

$$(7) \quad \begin{cases} P(m) = \nu_e + \nu_v + F'(m) - F''(m + 1) \\ Q(m) = \nu_e + \nu_v + F'(m) - F''(m) \\ R(m) = \nu_e + \nu_v + F'(m) - F''(m - 1). \end{cases}$$

Les équations précédentes permettent d'obtenir immédiatement les *relations de combinaison* qui doivent être vérifiées *en toute rigueur* si l'analyse des bandes a été faite correctement :

$$(8) \quad \begin{cases} Q(m) - P(m) &= R(m + 1) - Q(m + 1) = F''(m + 1) - F''(m) \\ Q(m + 1) - P(m) &= R(m + 1) - Q(m) = F'(m + 1) - F'(m) \end{cases}$$

Ces relations font connaître séparément la fonction  $F'$  relative à l'état initial et la fonction  $F''$  relative à l'état final. On a d'ailleurs approximativement

$$(9) \quad \begin{cases} F''(m + 1) - F''(m) \approx 2B''(m + 1) \\ F'(m + 1) - F'(m) \approx 2B'(m + 1) \end{cases}$$

d'où une première valeur des moments d'inertie.

Dans le cas fréquent où la branche Q manque, les relations de combinaison s'obtiennent en comparant les différences secondes des fréquences au lieu des différences premières. On a

$$(10) \quad \begin{cases} R(m) - P(m) &= F''(m+1) - F''(m-1) \approx 4B''\left(m + \frac{1}{2}\right) \\ R(m+1) - P(m-1) &= F'(m+1) - F'(m-1) \approx 4B'\left(m + \frac{1}{2}\right) \end{cases}$$

Les différences premières ou secondes impliquées dans les relations (8) ou (10) doivent être rigoureusement les mêmes pour toutes les bandes d'une même suite horizontale  $F'$  ou verticale  $F''$ . Ce critérium est peut-être le plus important de ceux qui servent à contrôler l'interprétation d'un spectre de bandes.

L'examen attentif d'une bande électronique révèle souvent des irrégularités ou *perturbations* dans l'allure des fonctions  $F'(m)$  et  $F''(m)$ . Ces perturbations se marquent sur la bande elle-même par une irrégularité brusque dans l'écartement des raies, ou dans leur intensité, certaines raies disparaissant, d'autres apparaissant tout à coup. Les perturbations affectent en général la succession des termes de rotation  $m$ , mais elles peuvent aussi se faire sentir sur la succession des termes de vibration  $n$  (cas de CS par exemple). De toutes façons, lorsqu'une perturbation quelconque affecte un terme  $F'(m)$  ou  $F''(m)$ , elle doit se retrouver au même rang sur les 3 branches P, Q, R, puisque ces branches sont construites à l'aide des mêmes fonctions. A cet égard, l'observation des perturbations est extrêmement utile pour la numération des bandes. Elle permet souvent de fixer avec certitude l'origine de la numération absolue, c'est-à-dire de reconnaître la *raie-origine* ou la *lacune*, parfois difficile à découvrir sur les bandes compliquées.

La cause physique qui produit les perturbations semble être un phénomène de résonance. Déjà dans les séries atomiques (termes  $f$  de Al par exemple) on rencontre des perturbations brusques qui ont été attribuées par SCHRÖDINGER à des résonances entre l'électron optique et le corps de l'atome. La théorie des perturbations dans les spectres de bandes, telle qu'elle a été donnée par KRONIG, fait aussi appel à des effets de résonance entre niveaux dégénérés. Les bandes de CdH (SWENSSON), de CN (Jenkins), de He<sub>2</sub> (DIEKE), paraissent justifier cette manière de voir.

Nous avons dit précédemment que la plupart des bandes ne sont pas simples, mais présentent une structure tenant soit au dédoublement(*i*),

soit au dédoublement (s). Dans des cas de ce genre, l'analyse empirique d'une bande ne peut naturellement se faire à l'aide des formules simples (8). On devra introduire *deux* fonctions  $F'_1(m)$ ,  $F'_2(m)$  relatives à l'état initial, et *deux* fonctions  $F''_1(m)$ ,  $F''_2(m)$  relatives à l'état final. Les formules de la bande deviennent

$$(II) \begin{cases} P_1(m) = \nu_e + \nu_v + F'_1(m) - F''_1(m+1) & P_2(m) = \nu_e + \nu_v + F'_2(m) - F''_2(m+1) \\ Q_1(m) = \nu_e + \nu_v + F'_1(m) - F''_2(m) & Q_2(m) = \nu_e + \nu_v + F'_2(m) - F''_1(m) \\ R_1(m) = \nu_e + \nu_v + F'_1(m) - F''_1(m-1) & R_2(m) = \nu_e + \nu_v + F'_2(m) - F''_2(m-1) \end{cases}$$

Ces formules qui doivent être regardées comme empiriques, présentent une particularité nouvelle en ce qui concerne les branches  $Q$ . Ces branches sont *croisées*, ce qui veut dire que les deux branches  $Q_1$  et  $Q_2$  sont associées de telle sorte que chacune d'elles implique les deux fonctions  $F_1$  et  $F_2$ .

A part ce détail, on peut écrire dans le cas des branches doubles des relations de tous points semblables aux relations (8) et (10) valables pour les branches simples. On a

$$(I2) \begin{cases} Q_1(m+1) - P_2(m) = R_1(m+1) - Q_2(m) = F'_1(m+1) - F''_2(m) \\ Q_2(m+1) - P_1(m) = R_2(m+1) - Q_1(m) = F'_2(m+1) - F''_1(m) \\ Q_1(m) - P_1(m) = R_2(m+1) - Q_2(m+1) = F''_1(m+1) - F''_2(m) \\ Q_2(m) - P_2(m) = R_1(m+1) - Q_1(m+1) = F''_2(m+1) - F''_1(m) \end{cases}$$

et ces formules permettent de séparer les fonctions initiales  $F'$  des fonctions finales  $F''$ . Pour séparer les fonctions  $F_1$  des fonctions  $F_2$ , il faudrait encore utiliser les relations analogues à (10) qui portent sur les différences secondes.

4. *Termes électroniques.* — Jusqu'ici nous n'avons donné aucune précision sur la nature du terme électronique  $\nu_e$ . De fait ce terme est celui qu'il est le plus difficile de déterminer dans un spectre de bandes. Dans le cas général, sa connaissance ne peut résulter que de l'analyse complète de toutes les bandes du spectre : on l'obtient alors par extrapolation en faisant  $n = 0$ ,  $m = 0$  dans la formule de ces bandes. L'expérience montre, comme nous l'avons dit, que toutes les bandes d'un même système correspondent à la même valeur de  $\nu_e$  ; lorsqu'il existe deux ou plusieurs systèmes de bandes, c'est un indice que la molécule peut être le siège de deux ou plusieurs sauts électroniques distincts. Ce cas est assez rare dans la plupart des spectres de bandes, et on s'en rend compte en observant qu'une seule et même transition

électronique implique l'émission d'une double infinité de raies ( $n, m$ ) et par suite d'une grande quantité d'énergie. Il est improbable que l'énergie d'excitation transmise aux molécules d'un gaz soit suffisante pour exciter à la fois divers systèmes de bandes électroniques. Ce cas se produira de préférence dans les spectres à bandes courtes et faibles (hydrogène, hélium), où en effet un certain nombre de sauts électroniques distincts ont été reconnus.

L'influence du terme  $\nu_e$  se traduit principalement sur la *multiplicité* qu'il faut attribuer à un spectre de bandes. Dans les spectres atomiques, les transitions électroniques peuvent se rattacher soit à un système de raies simples ou simplets, soit à des systèmes de doublets, de triplets, de quadruplets, etc. Dans les spectres de bandes, le terme  $\nu_e$  introduit une multiplicité du même genre. Il est rare que cette multiplicité dépasse le degré 3, elle se manifeste le plus souvent par ce que nous avons appelé plus haut le *dédoubllement* (ou le *détriplement* ( $s$ )). Mais l'analyse aujourd'hui assez avancée d'un très grand nombre de spectres de bandes a mis hors de doute le fait expérimental suivant : indépendamment d'un dédoubllement fin ou *dédoubllement* ( $i$ ) commun à toutes les bandes, il existe des spectres dans lesquels *toutes* les bandes sont simples, doubles, triples, etc. La multiplicité d'un spectre moléculaire comme celle d'un spectre atomique est donc un caractère attaché à la molécule (ou à l'atome) et indépendant de la bande (ou de la série) envisagée. Il est naturel d'attribuer cette multiplicité, qui a même ordre de grandeur dans les deux cas, à la même cause. Nous conviendrons de rapporter dans le cas des molécules comme dans celui des atomes la multiplicité au spin  $s$  de l'électron optique (ou au spin résultant  $S$  de la couche optique). Selon que  $s$  est un multiple impair ou pair du quantum  $\frac{1}{2}$ , la multiplicité spectrale  $r = 2s + 1$  est paire ou impaire.

La similitude entre les atomes et les molécules peut s'étendre plus loin. On a reconnu dans les spectres moléculaires comme dans les spectres atomiques une *loi d'alternance des multiplicités*. L'explication en est la même dans les deux cas : le spin résultant de la couche optique augmente en général d'une unité lorsqu'on enrichit cette couche d'un nouvel électron. La multiplicité change donc de parité lorsqu'on associe à un atome A, un atome d'hydrogène H pour former l'hydrure AH ; au contraire l'oxyde AO aura même parité dans sa

multiplicité que l'atome initial. La molécule symétrique  $A^*$  est toujours de multiplicité impaire. Le tableau ci-joint montre que l'expérience vérifie entièrement ces prévisions

|              |                 |                |                |                |                |                |
|--------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Molécule     | Cl <sub>2</sub> | B <sub>2</sub> | C <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | F <sub>2</sub> |
| Multiplicité | —               | —              | 3              | 3              | 3              | 1              |
| Molécule     | GH              | BH             | CH             | NH             | OH             | FH             |
| Multiplicité | 2               | —              | 2              | 3              | 2              | 1              |
| Molécule     | GIO             | BO             | CO             | NO             | O <sup>2</sup> |                |
| Multiplicité | 1               | 2              | 1              | 2              | 3              |                |

Comme ils suivent la loi d'alternance, les spectres de bandes obéissent aussi à la *loi du déplacement*. Lorsqu'on passe du spectre d'une molécule neutre au spectre d'étincelle du premier ordre, la multiplicité change de parité :

|                 |                        |                             |                    |                |
|-----------------|------------------------|-----------------------------|--------------------|----------------|
| N <sub>2</sub>  | est de multiplicité 3, | N <sub>2</sub> <sup>+</sup> | de multiplicité 2, | semblable à CN |
| O <sub>2</sub>  | » 3,                   | O <sub>2</sub> <sup>+</sup> | » 2,               | » NO           |
| CO <sub>2</sub> | » 1,                   | C <sup>+</sup> O            | » 2,               | » BO           |

Ces vérifications, moins développées dans le cas des spectres de bandes que dans celui des spectres de raies, suffisent à montrer que les transitions électroniques sont soumises dans les deux cas aux mêmes conditions de quanta.

## Chapitre VI. — Théorie de Hund.

I. *Généralités*. — La théorie quantique des spectres de bandes est beaucoup moins avancée que celle des spectres de raies. On ne saurait s'en surprendre si l'on songe que cette dernière même a longtemps dû se limiter au cas très simple où n'entre en jeu qu'un seul électron de valence. Lorsque plusieurs électrons sont en action simultanément la théorie de RUSSEL-SAUNDERS est arrivée à se ramener au cas précédent grâce à un artifice. Elle introduit suivant des règles bien déterminées des *nombre quantiques résultants* ( $L, S, J$ ), qui jouent le même rôle que les nombres ( $l, s, j$ ) relatifs à un électron unique. Mais il ne faut pas se dissimuler ce que cette convention a de purement formel et d'assez arbitraire : sitôt qu'il y a plusieurs électrons en présence, et que ces élec-

trons réagissent les uns sur les autres, il devient logiquement impossible de les individualiser en attachant à chacun d'eux des nombres quantiques déterminés ( $l_k, s_k, j_k$ ), pouvant se composer suivant des lois de sommation vectorielle pour donner les quanta  $L, S, J$ . Un tel processus n'est concevable qu'à la limite, si l'on supprime fictivement tous les couplages électroniques, et le fait qu'il conduit pratiquement à de bons résultats de première approximation prouve seulement que ces couplages sont relativement faibles. L'ordre vrai dans lequel se font les couplages entre les vecteurs  $l_k, s_k, j_k$ , n'est d'ailleurs pas toujours le même. Au couplage normal, appelé encore couplage RUSSEL-SAUNDERS ou couplage ( $ls$ ), qui est réalisé dans beaucoup de spectres simples, se substitue dans certains spectres compliqués un couplage différent, dit couplage GOUDSMIT-UHLENBECK ou couplage ( $jj$ ). Ces deux modes de couplage ne constituent d'ailleurs que les deux types extrêmes entre lesquels on connaît tous les types de transition.

Si l'on atteint déjà ce degré de complication lorsqu'il s'agit d'établir un modèle quantique de l'atome, il est naturel que la complication redouble quand on cherche à édifier un modèle de la molécule. Aux quanta  $l_k, s_k, j_k$ , attachés aux électrons atomiques (de chaque atome) viennent s'ajouter au moins deux entiers nouveaux, le *quantum vibratoire*  $n$  et le *quantum de rotation*  $m$ . Nous verrons bientôt que dans les molécules diatomiques la présence de l'axe de symétrie joignant les atomes a amené à introduire un *nouveau nombre quantique*  $i$ . Enfin, si un champ magnétique est appliqué à la molécule, chaque niveau  $j$  initialement dégénéré se quantifie suivant  $2j + 1$  orientations dans l'espace, dont chacune possède un *quantum*  $q$  <sup>(1)</sup>. Il est aisé de comprendre que l'on doit renoncer à se faire une image intuitive de rapports aussi compliqués, d'autant que l'étude des molécules polyatomiques réserve encore des difficultés nouvelles. Limitons-nous provisoirement au cas des molécules diatomiques. L'expérience de la Spectroscopie de raies oblige à penser que le modèle d'une molécule à spectre de bandes ne sera accessible à la théorie qu'au prix d'une schématisation très avancée. Ici aussi, nous devons nous attendre à rencontrer des modes de couplage compliqués et variés, dont il ne sera possible de débrouiller le fil que si nous découvrons dans les spectres de bandes quelques

(1) Nous employons ici avec HUND la lettre  $q$  pour désigner le *quantum magnétique*, afin d'éviter toute confusion avec le *quantum de rotation*.

types limites particulièrement simples entre lesquels les autres viendront se placer.

La théorie de HUND s'inspire étroitement des idées que nous venons d'exposer. Nous avons dit précédemment que les formules expérimentales montrent une subordination très nette des effets de rotation aux effets de vibration et de ceux-ci aux effets de saut électronique. Si nous voulons construire un modèle moléculaire à partir des modèles atomiques de BOHR, nous devons aussi distinguer, dans la perturbation mutuelle exercée par deux atomes qui se rapprochent pour former une molécule, ce qui est prépondérant et ce qui est subordonné. C'est le grand mérite de HUND d'avoir compris que le problème de la structure moléculaire, envisagé à partir de la structure atomique, est avant tout un problème de perturbation. Une molécule peut prendre naissance par l'approche graduelle de deux atomes primitivement très éloignés, elle peut aussi être regardée comme provenant d'une scission dans un noyau donné avec séparation ultérieure des deux fragments qui entraînent chacun une partie des électrons. Dans les deux cas, le principe des invariants adiabatiques permet de prévoir le nombre des états quantiques de la molécule associés à des états atomiques donnés. La correspondance univoque entre les niveaux énergétiques de la molécule et ceux de l'état dissocié est plus difficile à établir. On n'arrive à la suivre correctement que dans les cas limites auxquels la théorie doit se restreindre pour le moment, et qui sont les seuls où une quantification rationnelle est possible.

2. *Cas (a) et cas (b) de Hund.* — Pour isoler ces cas, HUND s'est contenté de se poser un problème simplifié, dans lequel on fait entièrement abstraction du mouvement de vibration et du quantum  $n$  qui le caractérise. On se limite à l'étude d'une bande de rotation unique, correspondant à une valeur fixe de  $n$  (par exemple  $n = 0$ ) dans un système de bandes électroniques. C'est donc l'interaction entre le mouvement électronique et le mouvement de rotation qu'a étudiée HUND, en laissant de côté l'interaction entre le même mouvement électronique et le mouvement de vibration, qui est d'un ordre de grandeur plus petit <sup>(1)</sup>. Comment se classent au point de vue du couplage entre mouvement électronique et mouvement de rotation les formules empiriques des

(1) L'interaction entre la vibration et la rotation a déjà été prise en considération dans la formule (5) p. 328.

## ÉTUDE DES SPECTRES DE BANDES

bandes électroniques et les modèles moléculaires qui leur correspondent ?

Afin de poser le problème sous une forme intuitive, envisageons seulement le cas d'un électron unique, dont les nombres quantiques, sont  $l$ ,  $s$ ,  $j$ , et demandons-nous comment ces nombres sont influencés lorsqu'on approche l'atome dont l'électron fait partie d'un autre atome avec lequel il entre en liaison moléculaire. Tant que l'atome est libre, nous savons par la Spectroscopie de raies que les vecteurs  $l$  et  $s$  se quantifient suivant le moment électronique total  $j$  autour duquel  $l$  et  $s$  exécutent une précession d'ensemble (couplage normal). Lorsque les deux atomes se rapprochent de façon à former une molécule tournante, les vecteurs  $l$  et  $s$  vont subir des influences perturbatrices qu'il s'agit de chiffrer.

1° Entre les deux atomes qui se rapprochent, il se développe un *champ électrique intense* possédant comme axe de symétrie et comme direction générale la direction d'approche elle-même. Ce champ électrique est capable d'exercer sur l'électron optique un effet STARK d'une intensité exceptionnelle. D'après les mesures de LADENBURG sur l'effet STARK quadratique dans le cas du sodium, on peut estimer à  $10^7$  ou  $10^8$  volts l'intensité des champs électriques intramoléculaires, ce qui correspond à des variations de fréquence  $\Delta\nu$  comprises entre 300 et  $30\,000\text{ cm}^{-1}$ .

2° Une autre cause de perturbation est créée par la *rotation*. Cette cause sera évidemment d'autant plus active que la rotation moléculaire de quantum  $m$  mettra en jeu une énergie plus grande par rapport à l'énergie du mouvement spontané de précession dont il a été question plus haut. Toute la question se ramène à savoir sur lequel des vecteurs  $l$  et  $s$  la rotation d'une part, l'effet STARK d'autre part, se feront sentir le plus fortement.

Pour des raisons d'analogie et de continuité sur lesquelles nous ne pouvons insister ici (et dont la rigueur serait contestable si elles ne se trouvaient confirmées par le succès), HUND est arrivé à poser comme règles de quantification intramoléculaire les deux axiomes suivants.

1° L'effet STARK dû au champ électrique interatomique exerce une perturbation considérable sur le vecteur  $l$  ; il n'affecte pas directement le spin  $s$ .

2° La rotation moléculaire exerce une perturbation considérable sur le spin  $s$  ; elle n'affecte pas directement le vecteur  $l$ . Le spin  $s$  est

orienté par la rotation comme dans les expériences d'aimantation par rotation d'EINSTEIN-DE HAAS.

En première approximation, la structure de notre molécule diatomique sera donc déterminée par celle des atomes qui la constituent ; en seconde approximation, il faudra faire intervenir : 1° le couplage du vecteur  $l$  avec la direction  $i$  (direction de la ligne des noyaux) ; 2° le couplage du vecteur  $s$  avec la direction de la rotation moléculaire (direction du moment  $m$  perpendiculaire à  $i$ ). *Ces deux couplages ne se superposent pas comme deux mécanismes entièrement indépendants*, parce que dans l'atome isolé les deux vecteurs  $l$  et  $s$  sont couplés énergiquement entre eux et s'entraînent l'un l'autre dans leur précession commune autour de  $j$ . Tout dépend donc de la puissance relative des énergies de couplage dans la molécule envisagée. Si le couplage  $(li)$  est le plus intense et si en même temps le couplage  $(ls)$  subsiste à peu près intact, le vecteur  $l$  s'orientera suivant  $i$  conformément à la quantification dans l'espace, et le vecteur  $s$  s'orientera de même par entraînement. Si le couplage  $(ms)$  l'emporte, le spin  $s$  s'orientera avec quantification suivant l'axe  $m$  perpendiculaire à  $i$ , tandis que le vecteur  $l$  se disloquera du spin et se quantifiera suivant la direction de  $i$ . Nous aurons là les deux cas limites que HUND appelle *cas (a)* et *cas (b)*, entre lesquels viendront s'intercaler les cas réels : l'expérience montre que la plupart des spectres de bandes réels sont très rapprochés soit du type *(a)* soit du type *(b)*.

On peut comparer jusqu'à un certain point les deux cas *(a)* et *(b)* de HUND aux deux cas bien connus du phénomène de ZEEMAN atomique : phénomène de ZEEMAN dans les champs faibles et phénomène de PASCHEN-BACK. Dans les champs faibles, les vecteurs  $l$  et  $s$  restent couplés rigidement et leur résultante se quantifie suivant la direction de  $H$ , la précession de LARMOR prenant seulement une valeur anormale par suite d'un compromis entre la valeur normale demandée par  $l$  et la valeur double demandée par le spin  $s$ . Dans les champs forts, le spin  $s$  et le moment  $l$  sont totalement découplés et ils s'orientent indépendamment avec la vitesse qui leur convient autour de la direction de  $H$ .

Un autre rapprochement est celui auquel il a déjà été fait allusion plus haut entre les deux modes typiques de couplage atomique, le couplage normal  $(ls)$  et le couplage anormal  $(jj)$ .

La distinction entre les deux cas *(a)* et *(b)* peut se préciser un peu de la manière suivante :

## ÉTUDE DES SPECTRES DE BANDES

1. *Cas (a).* — L'effet STARK intramoléculaire est prédominant. Alors le vecteur  $l$  subit la quantification dans l'espace par rapport à la direction  $i$  de la droite qui joint les deux atomes (comme dans l'effet STARK ordinaire). En d'autres termes, le vecteur  $l$  prend une vitesse de précession autour de  $i$ , vitesse d'autant plus grande que le couplage ( $li$ ) est plus grand, sa projection sur la direction  $i$  demeurant fixée par la condition des quanta :  $i_l = \text{nombre entier}^{(1)}$ . Nous avons  $2i_l + 1$  valeurs admissibles pour  $i_l$ , à savoir  $l, l-1, l-2, \dots, -(l-1), -l$ . A chacune des orientations admissibles de  $l$ , correspondent  $2s + 1$  valeurs admissibles de  $s$ . Comme le montre en effet la figure ci-jointe, le couplage ( $ls$ ) étant supposé assez fort pour que le vecteur  $s$  soit entraîné par  $l$  (avec précession rapide autour de  $l$ ), il est clair que la précession de  $l$  autour de  $i$  entraîne *en moyenne* une précession de  $s$  autour de la même direction, et par suite seront admissibles les valeurs

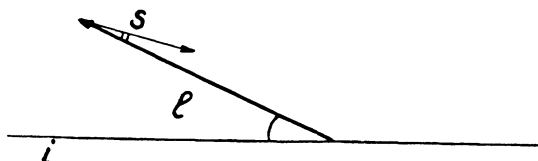


Fig. 9.

suivantes de  $i_s$  <sup>(2)</sup> :  $s, s-1, s-2, \dots, -(s-1), -s$ . En tout on obtiendra  $(2i_l + 1)(2s + 1)$  niveaux distincts. A chaque valeur  $i_l$  correspond un multiplet de  $2s + 1$  termes comme dans les spectres atomiques. L'écartement de ces multiplets sera d'ailleurs du même ordre que dans les spectres de raies, puisqu'il dépend ici encore de l'intensité du couplage ( $ls$ ). Nous arrivons donc à prévoir pour chaque valeur  $i_l$  un *multiplet à structure grosse*, en regardant comme relativement grosse la structure des multiplets atomiques.

2. *Cas (b).* — Les phénomènes seront très différents si  $l = 0$  (cas des électrons S). Dans ce cas, l'effet STARK n'entre plus en jeu, et le spin électronique, libéré de tout couplage avec  $l$ , se quantifie immédiatement suivant l'axe de rotation  $m$ . Le nombre des orientations admissibles est encore  $2s + 1$ . Mais le multiplet obtenu sera un *multiplet*

(1) Nous nous conformons aux notations de MECKE et de HUND en appelant  $i_l$  la projection de  $l$  sur  $i$ , qu'on serait tenté de désigner par  $l_i$ .

(2) On appelle  $i_s$  la projection de  $s$  sur  $i$ .

*fin*, parce que l'énergie du couplage ( $ms$ ) du spin par rapport à l'axe de rotation est beaucoup plus faible en général que l'énergie du couplage ( $ls$ ). Si l'on n'a pas  $l = 0$  (électrons P, D, etc.), on sera pratiquement encore dans le cas (b) à partir du moment où le quantum de rotation  $m$  est assez grand pour que le couplage du spin avec  $m$  l'emporte sur son couplage avec  $i$ . La seule différence est que  $l$  continuera à s'orienter de son côté suivant  $i$  par suite de l'effet STARK. Le lien entre  $l$  et  $s$  se trouve nécessairement compromis par suite de ces influences adverses, et la quantification électronique subit une distorsion qui permet à la molécule de passer progressivement du cas (a) au cas (b).

La distinction entre le type (a) et le type (b) a été étendue par HUND du cas d'un électron unique (nombres quantiques  $l, s, j$ ) au cas d'une molécule à plusieurs électrons (nombres quantiques  $L, S, J$ ).

Le cas (a) correspond à la succession suivante des couplages. Prenons une molécule composée d'atomes qui ne soient ni trop légers ni trop lourds (pas trop légers pour que l'attraction nucléaire prédomine sur les perturbations provenant des autres électrons ; pas trop lourds pour qu'on puisse négliger d'abord l'accouplement magnétique du spin électronique avec le noyau). Alors le quantum qui intervient en première ligne est le quantum azimutal de l'électron sans spin,  $l$ ; s'il s'agit d'un électron unique,  $L$ , s'il s'agit d'un ensemble d'électrons. Dans l'approximation suivante (d'ordre 1) le vecteur  $L$  est fortement couplé par effet STARK avec l'axe nucléaire  $i$  : sa composante suivant cet axe est désignée par la lettre grecque  $\Lambda$ . Dans l'approximation suivante (d'ordre 2) intervient le couplage ( $\Lambda S$ ),  $S$  désignant le spin résultant. Ce couplage manque si  $\Lambda = 0$  (termes homologues des termes  $S$  des spectres atomiques, mais qu'il convient de désigner par la lettre grecque  $\Sigma$ ) ; il manque aussi si  $S = 0$ , c'est-à-dire si l'on a affaire à des termes de simplets. Quand il existe, il entraîne l'existence d'un nombre quantique  $I$  attaché à la ligne des noyaux et définissant le moment électronique total autour de cette direction :  $I = \Lambda + L$ . En troisième approximation, intervient la rotation qui a pour effet d'ajouter au moment électronique  $I$ , le moment de rotation moléculaire  $m$  et qui permet de définir le moment total  $J$  de la molécule  $J = I + 1, I + 2, \dots$

Le cas (b) diffère du précédent en ce que l'effet de la rotation se fait sentir *avant* et non pas *après* l'effet du spin. Alors  $\Lambda$  se compose vectoriellement avec le quantum de rotation  $m$  pour donner lieu à la

## ÉTUDE DES SPECTRES DE BANDES

succession des nombres quantiques  $K$  ( $\Lambda + 1, \Lambda + 2, \Lambda + 3, \dots$ ) dont chacun se compose ensuite avec  $S$  pour aboutir au moment total  $J = |K - S|, |K - S| + 1, \dots, |K + S|$ .

Que l'on soit dans le cas (a) ou dans le cas (b), HUND et MULLIKEN proposent de désigner systématiquement par des lettres grecques les nombres quantiques moléculaires (attachés à la fois à l'électron de valence et à l'axe des noyaux), en continuant de réserver à l'électron atomique lui-même les lettres latines  $s, p, d, \dots$   $S, P, D, \dots$ . On désignera ainsi par  $\sigma, \pi, \delta, \dots$   $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$  les termes moléculaires pour lesquels l'électron optique (ou l'électron résultant de RUSSEL-SAUNDERS) a une valeur de  $\Lambda$  (projection de  $L$  sur  $i$ ) égale à  $0, 1, 2, \dots$ . Ce qui intervient essentiellement dans la classification des termes moléculaires, ce n'est donc pas la valeur absolue du quantum azimutal lui-même mais celles de sa projection sur la ligne des noyaux. La raison en est que, du fait de leur précession, les composantes transverses ont un effet moyen nul.

La très grande complication qui résulte de cette notation, et qui paraît inhérente à la nature des choses, a du moins l'avantage de permettre une désignation univoque d'un état moléculaire donné, lorsque l'on connaît l'état de tous les électrons intéressés. Par exemple, le symbole

$$(1s\sigma)^2(2s\sigma)^2(2p\sigma)^2(2p\pi)^4(3s\sigma)^2(3p\sigma)^2(3p\pi)^3, {}^2\Pi$$

désigne un état dans lequel 2 électrons  $1s$ , 2 électrons  $2s$ , 2 électrons  $2p$  et 2 électrons  $3p$  ont des projections  $i = 0$  (termes  $\sigma$ ), tandis que 4 électrons  $2p$  et 3 électrons  $3p$  ont des projections égales à 1 (termes  $\pi$ ), le terme résultant étant un terme  $\Pi$  de doublets ( $\Lambda = 1$ ).

3. *Conséquences de la théorie de Hund.* — La théorie de HUND va nous faciliter beaucoup la recherche de la forme à donner aux fonctions  $F'(m')$ ,  $F''(m'')$  (v. p. 336) pour représenter en bonne approximation la fréquence de rotation  $\nu_R$  d'une molécule diatomique.

Il ne faut pas oublier que l'expression utilisée jusqu'ici

$$(1) \quad \nu_R = Bm(m + 1)$$

n'est démontrée que dans le cas du rotateur rigide, et nous savons déjà que telle n'est pas la molécule diatomique réelle. Déjà sous l'influence de la vibration, nous avons été obligés de corriger la formule (1) en posant

$$(2) \quad B = B_0(1 - an)$$

L'influence des couplages électroniques entraîne de nouvelles modifications dans la formule (1). Celle-ci perd en somme toute base théorique à partir du moment où l'énergie de rotation des deux noyaux autour de leur centre de gravité commun ne représente plus la totalité de l'énergie cinétique de rotation, c'est-à-dire quand la molécule n'est plus une « haltère » rigide. C'est seulement dans ce dernier cas que le moment de rotation  $m$  est quantifié pour lui-même, et qu'il est possible par suite de numérotter les termes succesifs d'une bande d'après ce même nombre entier  $m$ . Sitôt qu'à la rotation des noyaux s'ajoute un moment de quantité de mouvement électronique  $l$ , ou un spin électronique  $s$ , seul le moment de rotation total  $j$  a droit d'être quantifié. On peut encore convenir de mesurer l'énergie de rotation des noyaux par une formule du type (1), mais dans cette formule le nombre  $m$  n'est pas nécessairement entier. Nous conviendrons de désigner par  $m^*$  ce moment de rotation non quantifié. Les seuls moments qui soient essentiellement quantifiés par nature sont : 1° La composante  $\Lambda$  du moment électronique suivant la ligne des noyaux. Lorsqu'il n'y a qu'un seul électron optique, au lieu de  $\Lambda$  nous écrirons plus souvent  $i$ , en nous rappelant qu'on a

$$(3) \quad i = i_l + i_s.$$

2° Le moment total  $j$  de la molécule, somme du moment électronique et du moment de rotation  $m$  des noyaux. Voyons maintenant comment s'exprime en fonction de  $i$  et de  $j$  la fonction  $F(m^*) = Bm^*(m^* + 1)$  qui mesure le terme de rotation. Examinons successivement le cas (b) et le cas (a).

Cas (b). — La cas pur est celui où l'on a  $i = 0$  (terme S). Si  $i \neq 0$ , le cas limite où  $m^*$  est très grand se rapproche à certains égards du cas pur. La figure 10 montre que dans le cas pur le moment total  $j$  (quantifié) est la somme du moment  $i_s$  (quantifié) et du moment de rotation  $m^*$  (non quantifié). La figure 10 a été dessinée dans le cas des doublets ( $s = \frac{1}{2}$ ) où les deux seules orientations possibles de  $s$  sont l'orientation parallèle et l'orientation antiparallèle à  $m$  ( $i_s = \pm \frac{1}{2}$ ). Alors les 3 vecteurs  $j$ ,  $m^*$ , et  $i_s$  sont portés par la même droite (axe de rotation de la molécule) et leur composition vectorielle se réduit à une composition algébrique. S'il s'agit de triplets, de quadruplets, etc., le vecteurs peut prendre des positions obliques par rapport à l'axe  $Om$  (fig. 11),

# ÉTUDE DES SPECTRES DE BANDES

mais à cause de la précession rapide qu'il exécute autour de  $Om$  on admet encore que sa composante  $i_s$  intervient seule en moyenne, et que  $j$ ,  $m$ , et  $i_s$  sont encore portés sur la droite  $Om$ . On a donc toujours les  $2s + 1$  valeurs suivantes pour  $j$

$$(4) \quad j = m^* + s, \quad m^* + s - 1, \quad m^* + s - 2, \dots m^* - s.$$

Admettons par analogie avec le cas des atomes que  $j$  est semi-entier quand la multiplicité est paire, et entier quand la multiplicité est impaire. Alors les formules (4) nous apprennent que  $m^*$  est lui aussi entier. Cette propriété n'appartient pas à  $m^*$  par nature, on peut dire qu'elle est vérifiée ici « par accident ». Mais il suffit qu'elle soit exacte

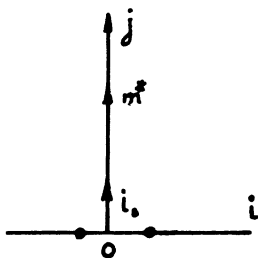


Fig. 10.

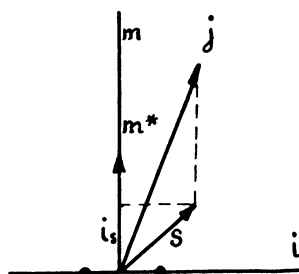


Fig. 11.

pour que l'entier  $m^*$  puisse jouer le même rôle que le quantum  $m$  attaché au rotateur rigide : il pourra encore servir d'indice de numération dans les bandes de rotation du type (b), dont les fréquences continueront à être représentées par la même formule que précédemment

$$(5) \quad \nu_R = Bm(m + 1) \quad m = 0, 1, 2, \dots$$

Ajoutons que l'écartement total du multiplet (4) est relativement petit. Nous avons affaire à un *multiplet fin* créé par la rotation elle-même. Si nous étions parti du cas plus compliqué où  $i \neq 0$ , il serait facile de montrer avec HUND qu'aux faibles rotations nous aurions un *multiplet gros*, semblable aux multiplets atomiques, mais que la largeur de ce multiplet tend vers 0 quand l'énergie de rotation augmente indéfiniment. Cette largeur est en effet égale à

$$(6) \quad 2 \frac{i_l}{l} \cdot \frac{i_l}{\sqrt{i_l^2 + m^2}}$$

et le second facteur tend vers 0 quand  $m$  est très grand.

Cas (a). — Le cas (a) correspond à la figure 12. On suppose par exemple  $i_1 = 1$ ,  $i_2 = \frac{1}{2}$ . Alors  $i = i_1 + i_2$ , c'est-à-dire  $i_1 = \frac{1}{2}$ ,  $i_2 = 3/2$ , et nous avons un doublet à structure grosse comme pour les spectres atomiques. L'écartement total est ici en effet égal à deux fois la valeur maximum de

$$(7) \quad \cos(l_1) \cos(i_2) = \frac{i_1}{l} \cdot \frac{i_2}{s}$$

ou  $\frac{2i_1}{l}$ . Il est indépendant de la rotation. On a d'après la figure

$$(8) \quad j = \sqrt{m^{*2} + i^2}$$

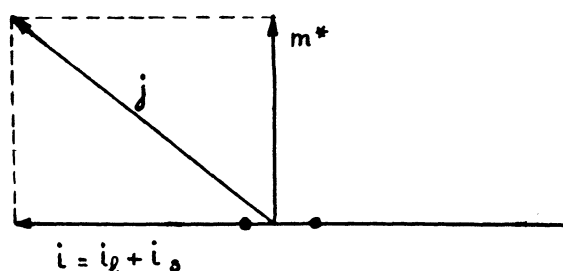


Fig. 12.

et puisque  $j$  et  $i$  sont quantifiés,  $m^*$  ne peut plus être un nombre entier. Éliminons-le de la formule

$$\nu_R = Bm^*(m^* + 1)$$

Nous pourrions écrire

$$(9) \quad \nu_R = B(j^2 - i^2)$$

ou dans la Mécanique nouvelle

$$(10) \quad \nu_R = B[j(j + 1) - i^2].$$

Puisque le nombre  $m^*$  n'est plus entier, ce n'est plus lui qui peut servir d'indice de numération dans les bandes de rotation du type (a) : il doit être remplacé par l'entier  $j$  (qu'on peut conventionnellement dénoter de nouveau par la lettre  $m$ ). Il s'ensuit une différence très importante dans le mode de numération des raies pour les bandes du type (a) par rapport à celles du type (b). Le  $j$  des doublets, quadruplets, etc., étant semi-entier, la numération dans les multiplicités paires se fait

## ÉTUDE DES SPECTRES DE BANDES

par semi-entiers ; elle continue à se faire par entiers dans les multiplicités impaires (simplets, triplets, etc.) Il résulte de là en particulier que la relation de combinaison des différences secondes s'écrit

$$(11) \quad \Delta^2 F(m) = F(m + 1) - F(m - 1) = 4F(m)$$

pour les multiplicités paires, au lieu de  $4B\left(m + \frac{1}{2}\right)$  pour les multiplicités impaires et comme l'exigeait la théorie du rotateur rigide. La présence d'un entier  $m$  au second membre de la relation de combinaison (11) est donc un indice sûr d'une structure en *doublets*.

La formule (9) montre de plus que le nombre « courant »  $j$  (ou  $m$ ) ne peut plus prendre toutes les valeurs à partir de zéro. S'il s'agit du terme de rotation de l'état initial d'une bande P, sa valeur minimum est  $j = i'$  ; s'il s'agit du terme de rotation de l'état initial d'une bande R, sa valeur minimum est  $j = i'' + 1$ . Il suit de là que la lacune séparant les deux branches P et R, au lieu de comprendre une raie seulement, *en comprendra*  $i' + i'' + 1$ . C'est là un critérium très important qui permet de déterminer souvent les nombres  $i'$  et  $i''$  et par suite le caractère électronique du terme envisagé (S, P, D, etc.).

4. *Cas intermédiaires.* — Des efforts très nombreux ont été faits pour trouver des formules analogues à (5) ou (9) et capables de représenter exactement les bandes qui ne sont pas rigoureusement de l'un des types limites de HUND, type (a) et type (b). Avant même la théorie de HUND, KRAMERS et PAULI avaient proposé des formules du type  $\nu = B(\sqrt{j^2 - i^2} \pm \rho)^2$ , où  $\rho$  désigne la composante du moment électronique perpendiculaire à l'axe des noyaux. Cette formule n'a pas prévalu dans les théories actuelles. HILL et VAN VLECK ont proposé des formules relativement compliquées, fondées en partie sur la Mécanique ondulatoire, et qui peuvent rendre service dans certains cas. Mais nous n'insisterons pas sur ce point, les progrès de la théorie étant moins nécessaires pour le moment que ceux de la recherche expérimentale.

## Chapitre VII, — Symétrie et antisymétrie dans les spectres de bandes

Si la théorie de HUND rend assez bien compte des divers types de couplage possibles à l'intérieur de la molécule et par suite des diverses

formes que peut prendre le « terme » spectral de cette molécule, il y a un certain nombre de faits expérimentaux que cette théorie laisse entièrement de côté et qui semblent relever exclusivement des notions de la Mécanique ondulatoire. Citons parmi ces faits les suivants :

- 1° Absence des branches Q dans certains spectres ;
- 2° Combinaisons dites croisées entre ces mêmes branches Q ;
- 3° Exceptions aux règles de combinaison se traduisant par des défauts de combinaison ;
- 4° Variations alternantes d'intensité le long d'une même branche P, Q ou R.

HULTHEN, qui a le premier appelé l'attention sur des faits de ce genre, a remarqué que dans certains spectres, par exemple dans les spectres des hydrides des métaux nobles (Ag, Cu) les termes successifs de rotation  $m$  dans l'état initial (ou dans l'état final) ne se combinent qu'avec les termes de l'état final (ou de l'état initial) dont le quantum diffère de  $m$  de  $\pm 1$ . Comme on sait que pour CuH, par exemple, l'état initial et l'état final sont tous deux simples ( $^1S - ^1S$ ), on peut représenter les transitions possibles dans le spectre de CuH par le schéma.



Fig. 13.

Les termes successifs d'un même niveau sont marqués alternativement par des petits cercles et par des croix (o et x). Il n'y a de combinaison qu'entre termes o et termes x, et les deux ensembles de transitions ainsi obtenues sont entièrement indépendants. Les branches Q ( $\Delta m = 0$ ) sont rigoureusement absentes.

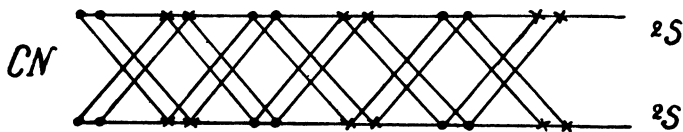


Fig. 14.

Le spectre du cyanogène CN ne diffère du précédent qu'en ce qu'il

## ÉTUDE DES SPECTRES DE BANDES

possède une structure fine (dédoublément (*s*)), car sa notation est  $^2\text{S} - ^2\text{S}$ . Le schéma qui lui correspond est celui de la figure 14.

Il y a encore absence de branches Q, et les termes (dédoublés) forment encore deux séries sans combinaison entre elles.

Le schéma sera différent pour un spectre tel que NO, qui est du type  $^2\text{P} - ^2\text{P}$ . Ici chacun des niveaux  $^2\text{P}$  possède encore des niveaux de rotation doubles (par suite du dédoublément (*i*)), mais les deux constituants de chaque doublet sont de polarité contraire : si l'un est marqué o, l'autre sera marqué  $\times$ , comme le montre le schéma suivant :

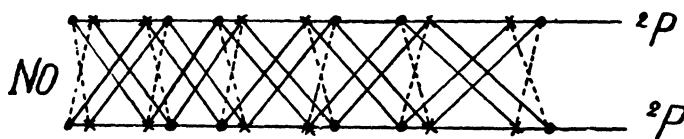


Fig. 15.

Les combinaisons ne se font ici encore qu'entre termes de polarités contraires et ceci entraîne encore la subdivision des transitions en deux systèmes finement dédoublés. Mais à présent nous avons la possibilité de transitions d'intercombinaison (branches Q) entre termes de polarités opposées. Les branches Q sont *nécessairement croisées*, c'est-à-dire qu'elles feront intervenir les deux fonctions  $F_1$  et  $F_2$  (V. p. 338).

Passons au cas du spectre CO (bandes d'Angström) qui est du type  $^1\text{P} - ^1\text{S}$ . Ici le niveau  $^1\text{S}$  ne comprend que des termes simples, le niveau  $^1\text{P}$  est double (par suite du dédoublément (*i*)). Le schéma est le suivant :

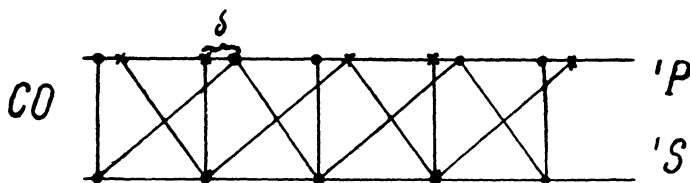


Fig. 16.

Les deux systèmes indépendants, ne se combinant pas entre eux, sont cette fois-ci composés de termes marqués tous du même signe o ou  $\times$ .

Les branches Q sont simples, mais leurs termes appartiennent alternativement aux systèmes 0 et  $\times$ . D'où le « défaut de combinaison » signalé plus haut, puisqu'il n'est plus possible d'obtenir des relations de combinaisons exactes à l'intérieur d'un seul des deux systèmes : les relations seront approchées à l'erreur  $\delta$  près (v. fig. 16).

On pourrait tracer des schémas semblables pour des cas plus compliqués. Celui que nous donnons ci-contre est relatif à

$$\text{OH}({}^2\text{S}_{1/2} - {}^2\text{P}_{1/2, 3/2}).$$

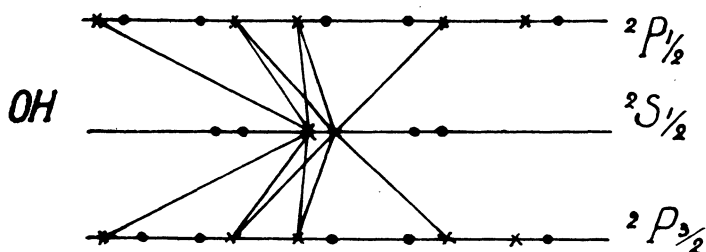


Fig. 17.

Un seul des systèmes de transitions (×) a été marqué sur la figure.

D'une façon générale, les remarques de HULTHÉN ont été confirmées et systématisées par les nouvelles conceptions de la Mécanique ondulatoire. On sait que pour celle-ci les termes des spectres atomiques se classent suivant leurs propriétés de symétrie et que la faculté de combinaison de deux termes dépend essentiellement de l'identité de leur type de symétrie. Dans le cas simple où le terme ne dépend que de deux électrons, les fonctions propres de l'atome sont *symétriques* ou *anti-symétriques* par rapport aux coordonnées de ces électrons, et il n'y a de combinaison possible qu'entre termes de même caractère (parhélium et orthohélium). Le caractère de symétrie se complique d'ailleurs lorsque les électrons ne sont plus considérés comme des charges ponctuelles, mais comme des moments magnétiques : le parhélium reste un spectre de simplets, mais l'orthohélium devient un spectre de triplets. On conçoit que dans la molécule les considérations de symétrie prennent une variété plus grande encore. Outre celles qui concernent

les électrons, il faudra faire intervenir aussi celles qui concernent les noyaux atomiques (symétrie ou antisymétrie des fonctions propres par rapport aux positions des noyaux atomiques, et éventuellement par rapport à leur moment de rotation). Nous avons déjà vu un exemple de l'importance de ces considérations de symétrie lorsqu'il s'est agi d'expliquer le dédoublement (*i*) : celui-ci n'est que le résultat de la dégénérescence des fonctions de SCHRÖDINGER attachées à l'axe de la molécule  $\Psi = f \sin \Lambda \varphi$  ou  $\Psi = f \cos \Lambda \varphi$ , dégénérescence qui disparaît seulement si  $\Lambda = 0$  (termes  $S$  ou  $\Sigma$ ).

Les observations de HULTHÉN s'accordent avec les calculs de la Mécanique ondulatoire, qui prévoit dans une bande de rotation simple des termes alternativement symétriques et antisymétriques. Les lois de combinaison auxquelles obéissent ces termes sont un peu moins simples que dans le cas atomique, parce que les différents types de symétries électroniques et nucléaires entrent en ligne de compte à la fois. On peut néanmoins énoncer quelques règles générales (KRONIG). La plus importante peut se formuler ainsi : Pour les transitions où  $\Delta\Lambda = 0$ , seuls les termes symétriques et les termes antisymétriques se combinent entre eux ; pour les transitions  $\Delta\Lambda = \pm 1$ , les termes symétriques se combinent avec des termes symétriques, les antisymétriques avec des antisymétriques, mais il n'y a pas de combinaison entre termes symétriques et termes antisymétriques. On voit aisément que les divers schémas reproduits ci-dessus sont conformes à cette règle : les termes de polarité  $0$  et  $\times$  ne sont autre chose que les termes symétriques et antisymétriques de KRONIG, et l'on voit que dans les cas  $^1S - ^1S$  ou  $^2S - ^2S$  ( $\Delta\Lambda = 0$ ), les lois de combinaison sont différentes de ce qu'elles sont dans le cas  $^1P - ^1S$  ( $\Delta\Lambda = -1$ ).

Les variations alternantes d'intensité le long d'une même bande (MECKE) s'expliquent à l'aide de considérations analogues. Supposons une molécule parfaitement symétrique telle que la molécule homopolaire  $\text{He}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , etc. Tous les termes sont de deux en deux parfaitement symétriques par rapport aux noyaux : or de tels termes ne peuvent exister d'après le principe de PAULI généralisé et l'intensité qui leur correspond est nécessairement nulle. Une raie sur deux doit donc être absente dans les bandes des spectres  $\text{O}_2$ ,  $\text{He}_2$ , etc., et c'est bien ce qu'on constate par l'expérience. Si les spectres  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ , etc., au lieu d'être réduits de même à la moitié de leurs raies, ne présentent qu'une variation alternante d'intensité, cela tient à une cause de dissy-

L. BLOCH

métrie dont nous n'avons pas tenu compte jusqu'ici : le moment de rotation ou spin des noyaux.

(Conférences faites à l'Institut Henri Poincaré entre le 18 Mars et le 11 Avril 1930).

---