

CHIMIE PHYSIQUE. — *Analyse rotationnelle des bandes 0,5 et 0,6 du système 5/2 — X²Π_{3/2} de NSe.* Note (*) de M^{lle} **MARIE-PAULE BASSEZ**, **M. BERNARD VIDAL**, M^{lle} **ODILE DESSAUX** et **M. PIERRE GOUDMAND**, présentée par **M. Paul Laffitte**.

Une analyse rotationnelle des bandes 0,5 et 0,6 du système 5/2 — X²Π_{3/2} de NSe est présentée. On a déterminé les constantes relatives aux deux états : B_e' = 0,089 cm⁻¹; B_e'' = 0,519 cm⁻¹; α_e'' = 0,014 et r_e' = 1,62 Å.

INTRODUCTION. — L'émission du système 5/2 — X²Π_{3/2} de NSe a déjà été signalée par deux d'entre nous (O. D. et P. G.) (1). L'objet de cette Note est une étude préliminaire de la structure rotationnelle des bandes 0,5 et 0,6 de ce système en vue de déterminer les constantes rotationnelles relatives aux deux états.

L'appareillage utilisé a déjà été décrit précédemment (1). Les enregistrements sont effectués sur plaques Kodak 103 a 0 à l'aide d'un spectrographe « Jarrell-Ash Czerny Turner » équipé d'un réseau plan de 1 180 traits/mm travaillant dans le deuxième ordre et donnant une dispersion de 4 Å/mm.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Dans les tableaux I et II sont groupés les longueurs d'onde et nombres d'onde dans le vide des principales raies observées.

TABLEAU I.

$$\nu = 21\,892,49 + 0,5313\,m - 0,3530\,m^2 : \text{Bande } 0,5 \text{ du système } 5/2 - X^2\Pi_{3/2}.$$

J.	R.			P.		
	λ _{obs} (Å).	ν _{obs. vide} (cm ⁻¹).	ν _{corrigé} (cm ⁻¹).	λ _{obs} (Å).	ν _{obs. vide} (cm ⁻¹).	ν _{corrigé} (cm ⁻¹).
0,5...	—	—	21 892,49	—	—	21 892,14
1,5...	—	—	891,61	—	—	890,90
2,5...	—	—	890,03	—	—	888,96
3,5...	—	—	887,73	—	—	886,31
4,5...	—	—	884,73	—	—	882,95
5,5...	—	—	881,03	—	—	878,89
6,5...	—	—	876,62	—	—	874,12
7,5...	—	—	871,50	—	—	868,65
8,5...	—	—	865,58	—	—	862,47
9,5...	—	—	859,15	4 574,22	21 855,53	855,58
10,5...	4 574,95	21 852,04	851,91	75,81	847,93	847,99
11,5...	76,63	844,02	843,97	77,58	839,48	839,69
12,5...	78,44	835,38	834,32	79,39	830,85	830,69
13,5...	80,37	826,18	825,97	81,41	821,23	820,98
14,5...	82,47	816,18	815,91	83,66	810,42	810,56
15,5...	84,79	805,14	805,14	85,99	799,43	799,44
16,5...	87,21	793,64	793,67	88,45	787,75	787,61
17,5...	89,82	781,24	781,49	91,10	775,17	775,07
18,5...	92,49	768,58	768,60			

TABLEAU II.

 $\nu = 20\,970,67 + 0,5178 m - 0,5394 m^2$: Bande 0,6 du système $5/2 - X^2 \Pi_{3/2}$.

J.	R.			P.		
	$\lambda_{\text{obs}} (\text{\AA})$.	$\nu_{\text{obs. vide}} (\text{cm}^{-1})$.	$\nu_{\text{corrigé}} (\text{cm}^{-1})$.	$\lambda_{\text{obs}} (\text{\AA})$.	$\nu_{\text{obs. vide}} (\text{cm}^{-1})$.	$\nu_{\text{corrigé}} (\text{cm}^{-1})$.
0,5...	—	—	20 970,69	—	—	20 970,33
1,5...	—	—	969,85	—	—	969,13
2,5...	—	—	968,33	—	—	967,26
3,5...	—	—	966,13	—	—	964,70
4,5...	—	—	963,25	—	—	961,47
5,5...	—	—	959,70	—	—	957,56
6,5...	—	—	955,46	—	—	952,96
7,5...	—	—	950,55	—	—	947,69
8,5...	—	—	944,96	—	—	941,74
9,5...	—	—	938,68	—	—	935,12
10,5...	—	—	931,73	4 777,17	20 927,05	927,81
11,5...	4 777,61	20 925,12	924,10	78,87	919,60	919,82
12,5...	79,51	916,80	915,80	80,71	911,55	911,36
13,5...	81,75	907,00	906,81	82,87	902,10	901,81
14,5...	84,13	896,60	897,14	85,20	891,92	891,79
15,5...	86,42	886,60	886,80	87,87	881,15	881,09
16,5...	88,99	875,39	875,78	90,32	869,60	869,71
17,5...	91,56	864,19	864,07	92,97	858,06	857,65
18,5...	95,47	851,53	851,69	—	—	—
19,5...	—	—	838,63	—	—	—
20,5...	—	—	824,90	—	—	—

Les paraboles de Fortrat (^{2a}) des bandes sont tracées à partir des valeurs expérimentales corrigées par la méthode des moindres carrés grâce à l'utilisation d'une « programma Olivetti 101 » (³). Ces valeurs sont portées dans les colonnes 4 et 7 des tableaux.

Une bonne approximation de la position des raies près de la tête est ainsi obtenue.

TABLEAU III.

	Analyse rotationnelle.	Loi empirique.
B'_0	0,089 cm^{-1}	—
B''_5	0,442 »	—
B''_6	0,428 »	—
B''_e	0,519 »	0,546 cm^{-1}
α''_e	0,014	—
r''_e	1,62 \AA	1,61 \AA

Les raies de niveaux rotationnels élevés de la bande 0,6 n'ont pu être classées du fait d'un recouvrement avec la bande 1-8 du système $2^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ signalée dans une précédente publication (¹).

CONSTANTES ROTATIONNELLES. — a . ν_0 est déterminé par la méthode classique (^{2a}) : on porte les droite $\Delta_2 F'(J) = (RJ) - P(J) = 4B'_v [J + (1/2)]$ en fonction de J (*fig.*); les bandes 0,5 et 0,6 ayant pour origine le même

niveau vibrationnel supérieur $\nu' = 0$ les droites $\Delta_2 F'(J)$ sont confondues pour une bonne attribution des nombres quantiques J , c'est-à-dire une bonne détermination de ν_0 .

On obtient les valeurs suivantes :

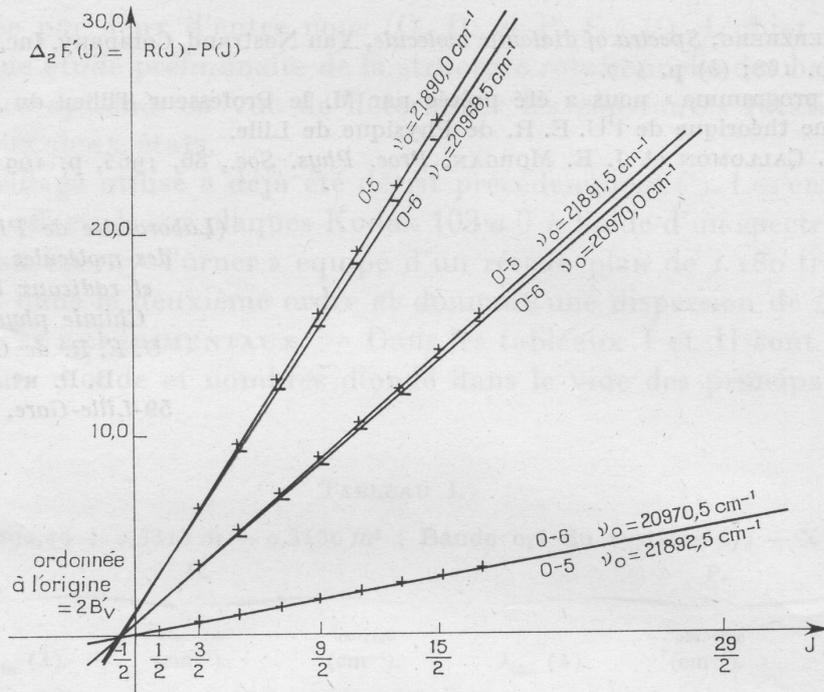
Bande 0,5 :

$$\nu_0 = 21892,49 \text{ cm}^{-1};$$

Bande 0,6 :

$$\nu_0 = 20970,67 \text{ cm}^{-1}, \quad B'_0 = 0,089 \text{ cm}^{-1}.$$

b. Calcul de B_e'' et r_e'' . — Les valeurs de B_e'' sont calculées à partir des pentes des droites $\Delta_2 F''(J) = R(J-1) - P(J+1) = 4B_e''(J+1/2)$ en fonction de J .



Droites $\Delta_2 F'(J)$ pour différentes attributions du nombre rotationnel.

Il est possible d'en déduire les valeurs de B_e'' et r_e'' .

La distance intermédiaire r_e'' de l'état fondamental est calculée à partir de la formule

$$r_e'' = \frac{5,3 \cdot 10^{-20}}{\sqrt{\mu \cdot B_e}} \text{ cm} \quad (\text{cf. tableau III}).$$

CONCLUSION. — Il nous a semblé intéressant de comparer les résultats obtenus pour l'état fondamental à ceux prévus grâce à la formule empirique de Morse et Clark ^(2b) : $r_e'' \omega_e \sqrt{n} = c$, où n est le nombre d'électrons des couches non saturées et c caractérise les molécules ayant les mêmes

couches saturées. La comparaison a été effectuée grâce aux constantes de la molécule AsO isoélectronique de NSe ⁽⁴⁾.

On peut constater le bon accord des valeurs sur le tableau III.

Ce travail sera complété :

1° En examinant un nombre plus grand de bandes et en étendant notre analyse aux autres systèmes de NSe.

2° En observant sous une très haute dispersion les raies au voisinage de la tête des bandes.

(*) Séance du 5 janvier 1970.

(1) (a) O. DESSAUX, *Thèse*, Paris, 1969; (b) P. GOUDMAND et O. DESSAUX, *J. Chim. Phys.*, 1967, p. 135; (c) O. DESSAUX et P. GOUDMAND, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1198.

(2) G. HERZBERG, *Spectra of diatomic molecule*, Van Nostrand, Company. Inc., Princeton, 1967, (a) p. 168; (b) p. 457.

(3) La « programma » nous a été prêtée par M. le Professeur Tillieu du Laboratoire de Physique théorique de l'U. E. R. de Physique de Lille.

(4) J. H. CALLOMON et J. E. MORGAN, *Proc. Phys. Soc.*, 86, 1965, p. 1091.

(Laboratoire de Physicochimie
des molécules excitées
et radicaux libres,
Chimie physique,
U. E. R. de Chimie,
B. P. n° 36,
59-Lille-Gare, Nord.)

CHIMIE PHYSIQUE. — Étude par R. P. E. des polymères formés dans la réaction de l'azote activé sur les dérivés du soufre. Note (*) de M. PASCAL DEVOLDER, M^{lle} MARIE-PAULE BASSEZ et M. PIERRE GOUDMAND (1), présentée par M. Georges Champetier.

Le polymère formé par recombinaison des radicaux NS est paramagnétique avec un facteur $g = 2,0055$. La thermolyse de ce produit permet de mettre en évidence un radical contenant deux atomes d'azote équivalents, présentant un spectre R. P. E. dont la structure fine a été observée et analysée.

INTRODUCTION. — On peut distinguer deux étapes dans les réactions de l'azote actif avec la vapeur de soufre :

- a. formation en phase gazeuse du radical NS dont les spectres d'émission (2) et de résonance électronique (3) ont été observés;
- b. les radicaux NS se polymérisent sur les parois du réacteur ou dans le piège à azote liquide pour donner des composés de couleurs variant entre le jaune et le bleu [(2), (3)].

Nous nous sommes proposés l'étude de ces polymères par résonance électronique paramagnétique.

RÉALISATION EXPÉRIMENTALE. — Le dispositif d'activation de l'azote a déjà été décrit (3). Les produits de la réaction de l'azote actif sur la vapeur de soufre sont piégés dans un tube à la température de l'azote liquide et réchauffés à la température ambiante en présence d'air sans modification apparente.

Les spectres sont enregistrés avec un spectromètre « Varian » V 4502 en utilisant la cavité rectangulaire V 4531.

Les déterminations du facteur de Landé et les évaluations du nombre absolu de spin sont réalisées par comparaison avec un échantillon témoin de $g = 2,0028$ fourni par le constructeur.

Le spectre obtenu ne présentant pas de structure, nous avons étudié l'effet d'une élévation de température par utilisation d'un dispositif à température variable.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX :

1. TEMPÉRATURE AMBIANTE. — Le spectre est constitué par un signal unique et isotrope (fig. 1) dont les caractéristiques sont consignées ci-dessous :

- facteur de Landé : $g = 2,0055 \pm 0,001$;
- largeur de raie : $18,5 \pm 1$ Gs;
- concentration en centres paramagnétiques de l'ordre de $15 \cdot 10^{15}$ spins pour un échantillon de 7,5 mg.

Afin de vérifier qu'une réaction de l'azote actif est bien à l'origine du composé paramagnétique, d'autres gaz activés par une décharge électrique, dont l'argon, ont été utilisés. Seule la formation de dépôts de soufre ne donnant aucun signal R. P. E. est observée,

2. ÉVOLUTION DU SPECTRE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE. —
 A. *Structure hyperfine.* — L'ébauche d'une telle structure apparaît dès la température ambiante. Par élévation de température, cette structure se présente d'une manière de plus en plus nette (fig. 2 a, b, c et d).

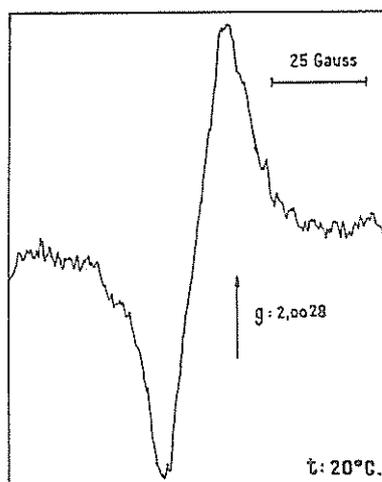


Fig. 1. — Spectre R. P. E. à la température ambiante.

Cinq composantes apparaissent dès 75°C et leurs intensités relatives valent à 150°C : 1, 2,2, 3,4, 2,04 et 0,93 dans le sens des champs croissants. L'écart hyperfin a est de

$$a = 4,75 \pm 0,05 \text{ Gs.}$$

Le facteur g augmente au fur et à mesure que la structure apparaît. A partir de 60°C, il s'établit à une valeur constante $g = 2,010$.

B. *Évolution du spectre en fonction de la température.* — L'étude systématique de l'évolution de la concentration des radicaux avec la température n'a pas été entreprise et seuls les quelques points suivants peuvent être dégagés; l'intensité du signal, qui à la température ordinaire ne subit pas de modification décelable après quelques jours de vieillissement du produit, varie au-dessus de 60°C suivant deux paramètres :

1° elle augmente avec la température; par exemple entre 75 et 150°C, cette intensité est multipliée par un facteur de 10;

2° elle décroît avec le temps, de 25 % en 15 mn pour fixer les idées.

La largeur des composantes hyperfines augmente vers les champs croissants, 1,5, 1,5, 1,6, 1,8 et 2 Gs, en même temps que l'intensité relative

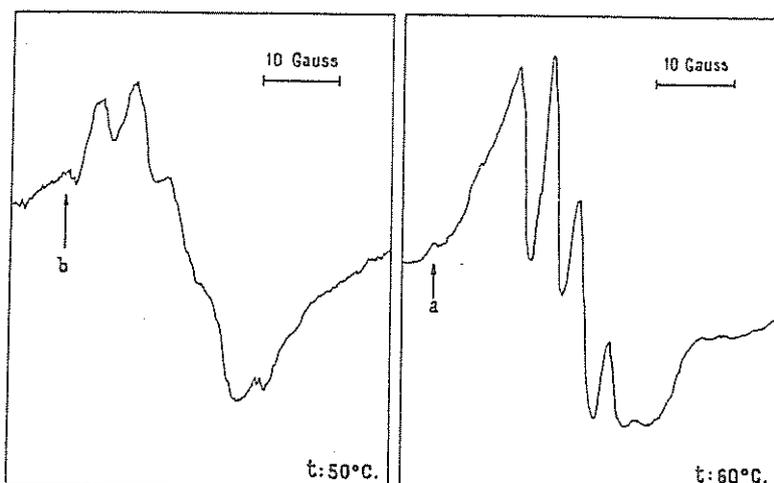


Fig. 2 a.

Fig. 2 b.

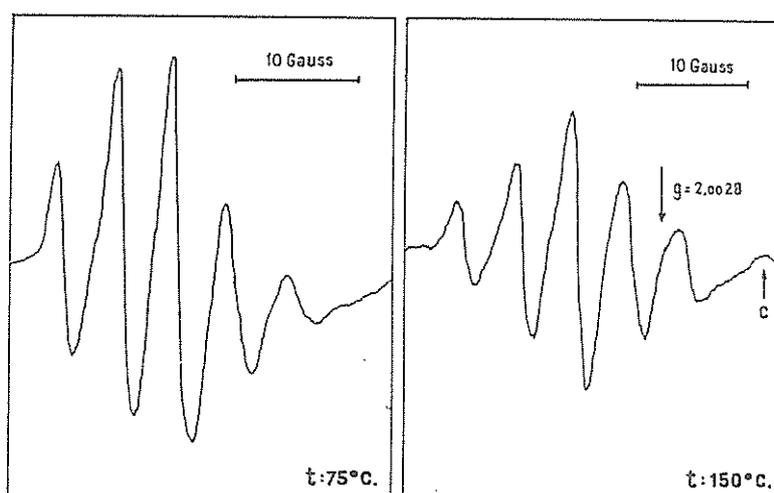


Fig. 2 c.

Fig. 2 d.

Fig. 2. — Évolution du spectre avec la température.

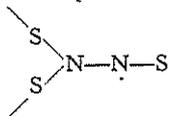
diminue, ce qui indique une légère anisotropie du facteur g (³). Cette déduction est étayée par le fait que la structure hyperfine est d'abord résolue vers les champs faibles.

INTERPRÉTATIONS ET CONCLUSION. — Le signal isotrope observé à la température ambiante ne peut être attribué au radical NS dégénéré dans un état 2π dont le facteur de Landé serait inférieur à 2,0023. Le spectre est attribué à une macromolécule paramagnétique dont l'origine se trouverait dans la polymérisation des radicaux NS. La largeur du signal de

(4)

ce composé du soufre et de l'azote s'interprète par le fait que la structure hyperfine est annulée par interaction dipolaire avec les noyaux d'azote environnants.

A une température plus élevée, la structure hyperfine, formée de cinq composantes d'intensités approximatives 1-2-3-2-1 indique que le radical contient deux atomes d'azote équivalents. Ce qui correspond probablement à une structure élémentaire du type :



Le caractère S de l'orbitale, déduit de l'écart hyperfin, est d'environ 9 %. Ce radical est formé de manière irréversible, par thermolyse du polymère, à partir de 60°C et reste stable jusqu'à 150°C environ.

(*) Séance du 6 avril 1970.

(1) Avec la collaboration technique de M. Christian Dupret.

(2) P. GOUDMAND, *Thèses*, Paris, 1965.

(3) A. CARRINGTON et D. H. LÉVY, *J. Chem. Phys.*, 44, 1966, p. 1293.

(4) J. A. S. BETT et C. A. WINKLER, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, 2501.

(5) S. SIEGEL, L. H. BAUM, S. SKOLNIK et J. M. FLOURNOY, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 1249.

(Laboratoire de Physicochimie
des Molécules excitées et des Radicaux libres,
U. E. R. de Chimie,
Cité scientifique de Lille-Annappes,
B. P. n° 36
59-Lille-Gare, Nord.)

REACTIONS OF ACTIVE NITROGEN WITH TELLURIUM ATOMS

BERNARD VIDAL, MARIE-PAULE BASSEZ and PIERRE GOUDMAND

U.E.R. de Chimie, Chimie Physique, Cité Scientifique de Lille-Annappes B.P. 36, 59 Lille (Gare), France

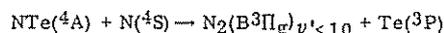
Received 4 August 1969

Revised manuscript received 16 March 1970

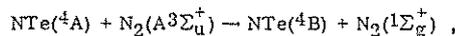
The reaction of active nitrogen with tellurium tetrachloride gives rise to the emission of:

- the first positive system of nitrogen ($B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$) with an abnormal vibrational intensity distribution;
- tellurium lines emitted from 3S_1 and 5S_2 levels;
- the 5S_2 level is 30 times more populated than the nearest 3S_1 .

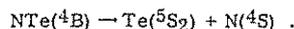
The following mechanism takes these spectroscopic observations into account: in the first step formation of a quadruplet excited NTe intermediate is suggested, either by a preassociation mechanism, or by collisional excitation with $N_2(A^3\Sigma_u^+)$. In a second step this quadruplet NTe could react with $N(^4S)$ and $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ giving:



and



followed by



Reactions of active nitrogen with sulphur and selenium produce selective excitation of NS- and NSe- electronic states: band systems of these molecules are emitted in such reactions. Atoms are introduced in reactional phase through the dissociation of their chlorides. The instability of these compounds is conducive for the production of atoms in their ground states.

In this paper, we use the same technique to investigate the reaction between active nitrogen and tellurium.

Nitrogen gas is admitted into a quartz tube at a constant flow-rate. A continuous discharge is

maintained by a 2450 Mc. 200 watt magnetron. Active nitrogen is introduced at right angles to the tellurium tetrachloride vapour into a pyrex tube (fig. 1). A large enhancement of the visible intensity of the nitrogen yellow afterglow ($B^3\Pi_g - A^2\Sigma_u^+$ transition) is observed. Such an observation is surprising since the nitrogen afterglow is partially quenched by any gaseous reagent added.

Spectroscopic investigation of the reaction gives the following results:

a) No new molecular system is emitted contrary to the case of S and Se [1,2].

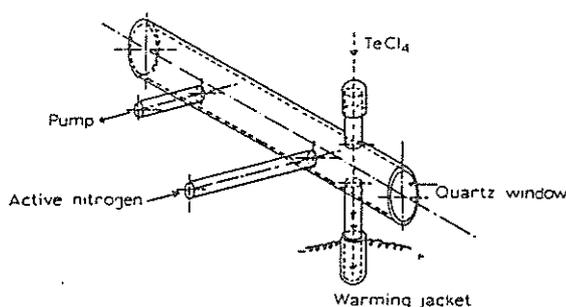


Fig. 1. Experimental apparatus.

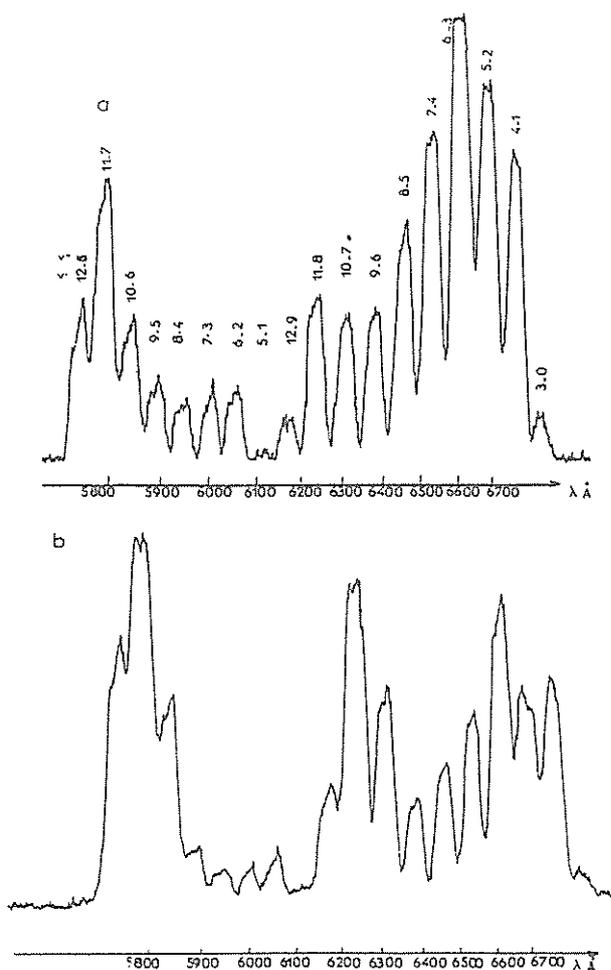


Fig. 2. a) N_2 first positive system emitted in the reaction of active nitrogen with tellurium atoms; b) N_2 first positive system of active nitrogen first luminescence.

b) The vibrational intensity distribution of the nitrogen first positive system is abnormal compared to that observed in pure nitrogen afterglow spectra (figs. 2a and 2b). The population of the vibrational-levels $v' < 10$ in the $B^3\Pi_g$ state of N_2 is enhanced relative to the $v' = 12, 11, 10$ levels of this state. This means that recombination of N atoms in the $4S$ state by way of preassociation cannot alone explain the excitation of N_2 in this $B^3\Pi_g$ state.

c) Only atomic lines of Te starting from $3S_1$ and $5S_2$ levels are emitted (fig. 3). Those which are emitted from the latter state have an abnormally large intensity.

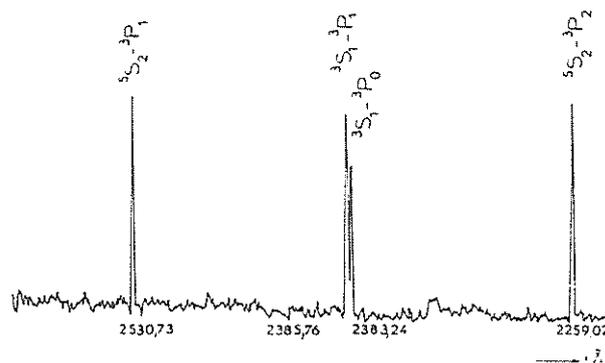


Fig. 3. Te emission lines in the reaction of active nitrogen with tellurium atoms.

The following values are measured using probability tables of Corliss and Bozman [5]. Two lines are taken into account:

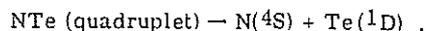
$$5S_2 - 3P_1 \quad 2530.7 \text{ \AA} \quad (gA = 0.74 \times 10^8 \text{ sec}^{-1})$$

and

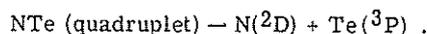
$$3S_1 - 3P_1 \quad 2385.8 \text{ \AA} \quad (gA = 8.2 \times 10^8 \text{ sec}^{-1}) .$$

The electronic temperature is about 1200°K while the temperature measured in the reactional phase by a chromel alumel thermocouple is 325°K. The $5S_2$ level is 30 times more populated than the nearest $3S_1$ level ($\Delta = 2400 \text{ cm}^{-1}$). It seems that the chemiluminescence is first characterised by the formation of excited tellurium atoms in the $5S_2$ state. The occurrence of two electronic excited species in chemiluminescence does not appear to come from the same mechanism, as too much energy would be required, but rather that $Te(5S_2)$ and $N_2(B^3\Pi_g)$ are produced in two competitive reactions. Selective generation of these excited atoms implies non-radiative intermediates with high multiplicity. Therefore we suggest the following mechanism.

First step: formation of quadruplet excited configuration of NTe, giving by dissociation the following atoms:

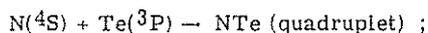


or

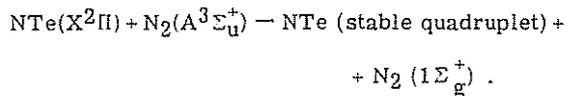


Two processes could be involved in the formation of this molecule from atoms in their ground states $N(4S)$ and $Te(3P)$:

a) Preassociation from a quadruplet metastable state given by the reaction:

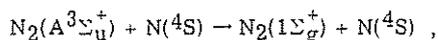


b) Excitation of the NTe molecule in its ground state after collision with a nitrogen molecule in the triplet state $N_2(A^3\Sigma_u^+)$:



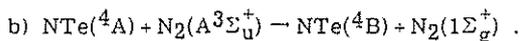
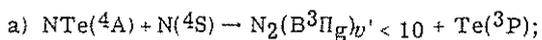
The probability of this reaction is much higher than the $N_2(^3\Sigma_u^+)$ -concentration growth in the reactional phase: an enhancement of nitrogen formation in its triplet state ($B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$) is observed in our spectra.

$N_2(A^3\Sigma_u^+)$ is destroyed, according to the reaction:

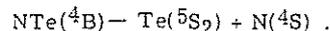


whose importance has recently been shown [6-8] to be reduced since nitrogen atoms are largely removed in the reaction.

Second step: the NTe molecule (stable quadruplet) can react in two different competitive ways to give electronically excited species:



The (4B) molecule so formed would be in a repulsive state and dissociate spontaneously:



The weakly populated level 3S_1 of Te would then be formed by the intercrossing of $NTe(^4B)$ with the state of the same molecule giving $N(^4S) + Te(^3S_1)$.

The assumption of the existence of these quadruplet states is supported by the failure to observe the NTe molecular system: the transition between the generated quadruplet state and the ground state $^2\Pi$ is forbidden.

REFERENCES

- [1] P. Goudmand and O. Dessaux, J. Chim. Phys. (1967) 135.
- [2] O. Dessaux and P. Goudmand, Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris) C 267 (1968) 1198.
- [3] P. Goudmand, Ph. D. Thesis. Paris (1965).
- [4] C. A. Winkler, Active nitrogen (Academic, New York, 1967).
- [5] C. H. Corliss and W. R. Bozman, Experimental transition probabilities for spectral lines of seventy elements, NBS Monographs 53 Washington DC, 1963.
- [6] R. A. Young, Can. J. Chem. 44 (1966) 1171.
- [7] C. H. Dugan, J. Chem. Phys. 47 (1967) 1512.
- [8] B. A. Thrush, J. Chem. Phys. 47 (1967) 3691.

N° 168. — RÉACTION DE L'AZOTE ACTIVÉ
AVEC LE TÉTRACHLORURE DE TELLURE,

par Bernard VIDAL, Marie-Paule BASSEZ et Pierre GOUDMAND.

(*Université des Sciences et Techniques de Lille I,
Laboratoire de Physicochimie des états excités et des radicaux libres, C₂,
Centre de Spectrochimie 59650 Villeeneuve d'Ascq.*)
(Manuscrit reçu le 20.3.73.)

SOMMAIRE

L'action de l'azote activé sur le tétrachlorure de tellure donne lieu aux émissions suivantes :

a) le premier système positif de l'azote est observé avec une distribution vibrationnelle anormale;

b) des raies du tellure sont émises à partir des niveaux 3S_1 et 3S_2 .

Le niveau 3S_2 est trente fois plus peuplé que le niveau voisin 3S_1 .

Nous suggérons la formation de la molécule NTe dans un état quartet excité non radiatif pour expliquer ces observations spectroscopiques.

SUMMARY

The reaction of active nitrogen with tellurium tetrachloride gives rise to emission of :

a) the first positive system of nitrogen with an abnormal vibrational intensity distribution;

b) tellurium lines from the 3S_1 and 3S_2 levels.

The 3S_2 level is 30 times more populated than the nearly 3S_1 .

Formation of an excited quartet NTe intermediate is suggested to account for the spectroscopic observations.

L'azote activé réagit sur les dérivés du soufre et du sélénium en excitant sélectivement des états électroniques des molécules NS et NSe (1). De telles réactions sont caractérisées spectroscopiquement par l'émission de systèmes de bandes.

Aucun travail n'a encore été effectué sur les réactions de l'azote actif avec les composés halogénés du tellure. Il est intéressant d'étudier ce type de réaction pour voir s'il conduit à des observations spectroscopiques semblables à celles que l'on peut faire dans le cas des dérivés du soufre et du sélénium.

Dispositifs expérimentaux.

L'azote est activé à l'aide d'une cavité résonnante fonctionnant dans la bande légale des 2 450 MHz.

Réaction avec l'hexafluorure de tellure.

Le mélange $N_2 + TeF_6$ est réalisé préalablement à la décharge. Il comporte quelques % du composé

halogéné. L'observation s'effectue dans la postluminescence de l'azote à l'aide d'une cellule analogue à celle décrite dans la figure 1 mais ne comportant pas de réserve chauffante. Cette méthode a été mise au point par M. Peyron (2) pour la production du radical NS à partir d'hexafluorure de soufre. Au bout de quelques minutes d'expérience les parois de la cellule se recouvrent d'une couche de tellure qui empêche toute observation. Le dépôt de tellure dans le tube à décharge modifie les caractéristiques électriques du milieu, la propagation des ondes utilisées pour l'excitation s'effectue mal et la décharge perd toute stabilité.

Divers essais pour faire réagir TeF_6 , non soumis à la décharge, sur la postluminescence de l'azote activé n'ont conduit à aucune émission dans le visible ni dans le proche ultraviolet jusqu'à 2 100 Å.

Réaction avec le tétrachlorure de tellure.

La méthode utilisée est semblable à celle employée par O. Dessaux (1) pour produire le radical NSe. La cellule décrite dans la figure 1 permet l'évaporation de $TeCl_4$ sur le parcours de l'azote activé au moyen d'une réserve chauffante. Un léger excès d'azote est maintenu de façon à éviter un dépôt de $TeCl_4$ sur les parois de la chambre.

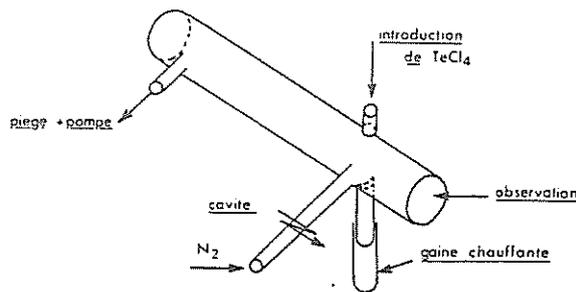


Fig. 1. — Chambre à réaction.

Dispositif d'observation.

L'étude spectroscopique a été faite au moyen d'un spectrographe « Hilger et Watts » medium quartz. Les observations ont été effectuées sur plaques 103 aO et 103 aF. L'observation des émissions dans le visible nécessite une pose de 4 h alors que l'observation des raies du tellure dans le proche ultraviolet demande 2 h.

Observation des phénomènes lumineux.

A) Réaction avec l'hexafluorure de tellure.

Le spectre de la luminescence montre la présence de raies atomiques du tellure. Certaines de ces émissions ont été consignées dans le tableau I. Elles peuvent provenir soit d'une chimiluminescence, soit d'une excitation du tellure dans la décharge après dissociation de TeF_6 . L'analyse spectroscopique de ce système réactionnel n'a pu être réalisée, elle est rendue difficile par les conditions expérimentales que nous avons soulignées plus haut. Nous avons donc préféré étudier l'action de l'azote sur le tétrachlorure de tellure qui ne présente pas ces inconvénients.

TABLEAU I

Transitions atomiques du tellure observées dans ce travail.

Transitions	λ en Å	ν en cm^{-1}
$^3\text{S}_1 - ^3\text{P}_2$	2 142,75	46 655
$^5\text{S}_2 - ^3\text{P}_2$	2 259,02	44 254
$^3\text{S}_1 - ^3\text{P}_0$	2 383,24	41 927
$^3\text{S}_1 - ^3\text{P}_1$	2 385,76	41 902
$^5\text{S}_2 - ^3\text{P}_1$	2 530,70	39 502
$^3\text{S}_1 - ^1\text{D}_2$	2 769,65	36 095

B) Réaction avec le tétrachlorure de tellure.

A l'opposé des chimiluminescences bleu-gris de NS et bleu-roi de NSe le seul effet visible de la réaction est un renforcement très important de l'émission caractéristique de l'azote. Rayleigh (3) notait déjà que ce phénomène était provoqué par certains gaz. Il remarquait aussi que l'augmentation de luminosité n'était pas la même selon que l'introduction se faisait avant ou après la décharge. Plus récemment R. A. Young et coll. (4) ont fait des mesures quantitatives pour déterminer des concentrations en atomes $\text{N}(^4\text{S})$. Ces atomes conduisent, par préassociation, à la molécule d'azote dans son état $\text{B}^3\Pi_g$. Ils ont montré que SF_6 est très efficace pour accroître la concentration atomique d'azote, mais à condition que ce gaz soit ajouté avant la décharge, son effet étant nul s'il est introduit dans la postluminescence. La molécule NO produit, avec moins d'efficacité, un phénomène analogue, même si elle est introduite après la décharge. Depuis les travaux de R. A. Young plusieurs auteurs ont établi que SF_6 ajouté à l'azote qui va subir la décharge produit le radical NS (1, 2, 5). Par contre quand l'adjonction s'effectue après la décharge aucun système électronique de cette molécule ne peut être observé. Malgré ce rapprochement entre les expériences de R. A. Young et celles conduisant à la formation de NS rien ne permet d'affirmer que les espèces NX où X = O, S, etc... interviennent dans la postluminescence de Lewis-Rayleigh en tant que catalyseurs pour la formation d'atomes d'azote. Aucune mesure n'a été effectuée dans le cas des réactions conduisant à la formation de NSe.

Étude spectroscopique de la réaction $\text{N}_2^* + \text{TeCl}_4$.

Il est possible de mettre en relief les trois caractéristiques suivantes :

A) Molécule NTe.

Aucun système nouveau n'est émis contrairement à ce qui se passe dans le cas du soufre et du sélénium.

B) Raies du tellure.

Six raies du tellure sont émises dans le proche ultraviolet, leurs nombres d'onde sont regroupés dans le tableau I. Ces raies sont connues et nous avons relevé les transitions correspondantes dans une table (6). Elles sont toutes issues des niveaux $^5\text{S}_2$ et $^3\text{S}_1$. La figure 2 représente un enregistrement microdensitométrique de ces raies à partir des plaques photographiques expérimentales.

Les transitions $^3\text{S}_1 - ^3\text{P}_2$ et $^3\text{S}_1 - ^1\text{D}_2$ sont de faible intensité sur les spectres et se trouvent de part et d'autre de l'enregistrement de la figure 2. Les deux raies du centre sont des transitions permises : $^3\text{S}_1 - ^3\text{P}_1$ et $^3\text{S}_1 - ^3\text{P}_0$, les deux autres des transitions interdites du point de vue multiplicité : $^5\text{S}_2 - ^3\text{P}_1$ et $^5\text{S}_2 - ^3\text{P}_2$; elles apparaissent dans notre

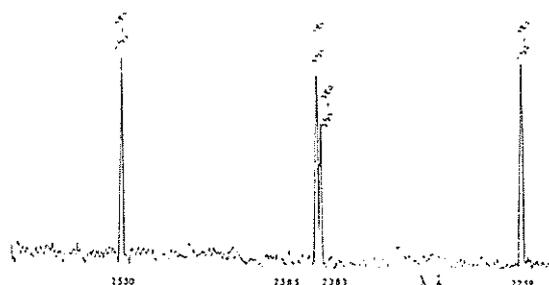


Fig. 2. — Enregistrement des raies atomiques du tellure émises dans la réaction $\text{N}_2^* + \text{TeCl}_4$.

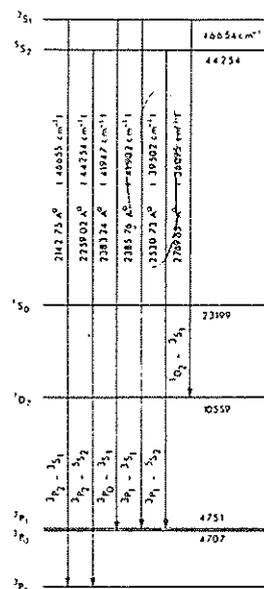


Fig. 3. — Niveaux énergétiques du tellure et transitions observées dans ce travail.

spectre avec une forte intensité alors que cette intensité est très faible dans le cas d'une excitation par une décharge électrique ou bien par un arc.

La figure 3 représente les transitions observées entre les différents niveaux énergétiques du tellure.

C) Premier système positif de l'azote.

L'observation dans le visible permet de mettre en évidence une anomalie dans la distribution des intensités de vibration du premier système positif de l'azote ($B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$) comparée à celle que l'on observe dans la luminescence de l'azote activé. Les spectres représentés dans la figure 4 correspondent à l'émission de ce système dans le cas de la chimiluminescence de Lewis-Rayleigh seule et dans le cas de la réaction $N_2^* + TeCl_4$.

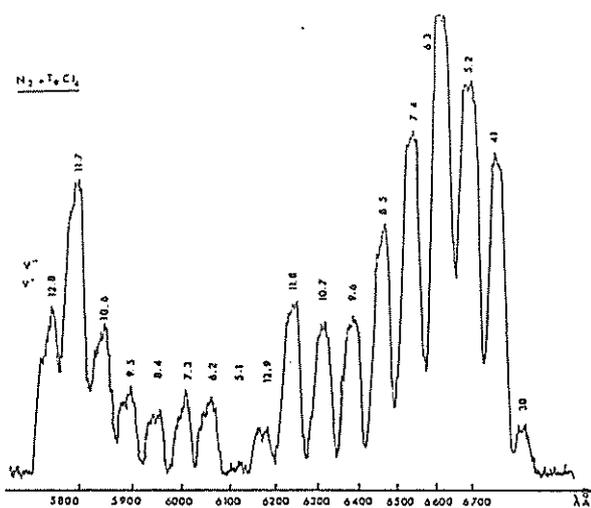
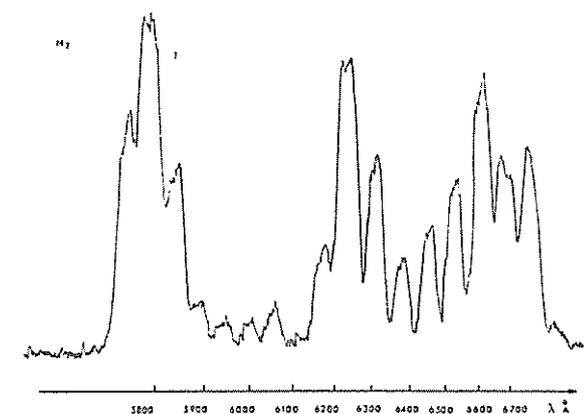


Fig. 4. — Émission du premier système positif de l'azote

- a) N_2^* seul,
b) $N_2^* + TeCl_4$.

On observe dans le spectre de la postluminescence de l'azote des intensités en général importantes pour les transitions issues des niveaux $v' = 12, 11, 10$. Ce phénomène est dû aux conditions de peuplement par préassociation de l'état $B^3\Pi_g$ de l'azote (fig. 5). La courbe de potentiel $5^3\Sigma_g^+$ à partir de laquelle

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE, 1973, 70, n° 9.

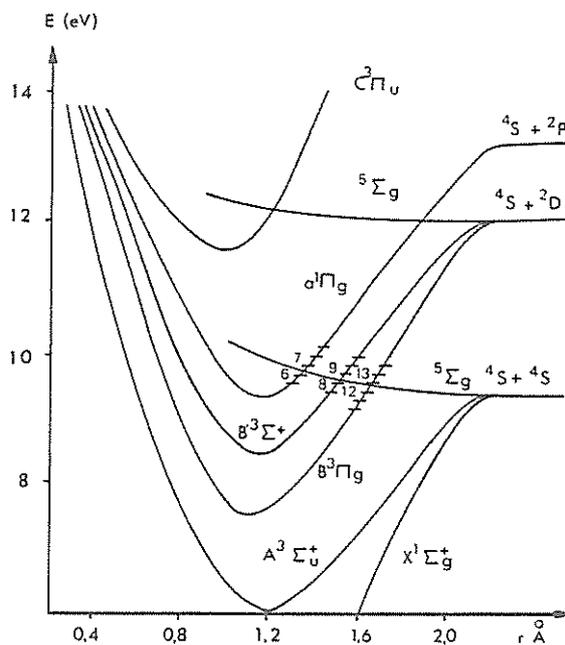


Fig. 5. — Courbes d'énergie potentielle de la molécule N_2 .

se peuple l'état $B^3\Pi_g$ recoupe la courbe de potentiel de ce dernier entre les niveaux vibrationnels $v' = 13$ et $v' = 12$.

Le spectre de ce même système électronique pris en présence de tétrachlorure de tellure, présente une répartition des intensités totalement différente. L'intensité des bandes issues des niveaux vibrationnels inférieurs à 10 est notablement augmentée par rapport à celle des bandes issues des niveaux 12, 11 et 10 de ce même état. Une telle exaltation d'intensité dénote une augmentation relative de la population radiative des niveaux vibrationnels correspondants. Notons aussi que l'intensité absolue du système est très exaltée en présence de $TeCl_4$. Ceci conduit à rejeter comme seul responsable de la répartition relative des intensités un mécanisme faisant intervenir une désactivation plus rapide des niveaux 12, 11 et 10 par rapport aux niveaux inférieurs. De même une inhibition de la réaction de formation dans les trois niveaux les plus élevés, par exemple par l'intervention d'un mécanisme conduisant à la consommation de $N(^4S)$ ne rendrait pas compte de l'augmentation globale d'intensité. De tels processus peuvent éventuellement intervenir mais ne sauraient être considérés comme prépondérants.

On peut en déduire que le mécanisme de recombinaison des atomes d'azote à l'état 4S par l'intermédiaire d'une préassociation ne peut plus être invoqué comme étant seul à l'origine de la formation de N_2 dans son état électronique excité $B^3\Pi_g$.

Pour interpréter les spectres, tant de l'émission atomique du tellure que de la chimiluminescence de l'azote, il nous a semblé intéressant de calculer la différence de population entre les niveaux 3S_1 et 5S_2 , autrement dit la température électronique. Nous avons effectué des mesures quantitatives d'intensités à l'aide d'un sensitomètre de Shiner (secteur à échelon) et déterminé la température en nous servant des tables de probabilité de transition de C. H. Corliss et W. R. Bozman (?).

Détermination de la température électronique et du rapport des populations entre les niveaux $Te(^3S_1)$ et $(^5S_2)$.

A) Température électronique.

1) Détermination photométrique.

La méthode que nous avons utilisée pour déterminer les intensités des raies atomiques est connue. Une description en a été donnée, entre autres, par O. Dessaux (1). Le sensitomètre de Shiner permet d'observer six plages d'intensités différentes. Les densités optiques correspondantes sont portées sur un graphique en fonction du numéro de la plage. Les droites obtenues ont une pente proportionnelle au coefficient de contraste pour chacune des longueurs d'onde considérées. L'équation de Hurter et Driffield appliquée aux plages successives permet de calculer les intensités relatives :

$$I_{2\ 530\ \text{\AA}} = 1 \quad \text{et} \quad I_{2\ 385\ \text{\AA}} = 0,66.$$

Le tableau II regroupe les valeurs nécessaires au calcul de la température électronique et notamment les probabilités de transition A multipliées par le poids statistique du niveau. On trouve

$$T = 1\ 200\ \text{°K.}$$

TABLEAU II

Paramètres utilisés dans le calcul de la température électronique.

λ en Å	ν en cm^{-1}	E en cm^{-1}	$gA\ \text{s}^{-1}$	I
2 385,76	41 902	$^3S_1 = 46\ 654$	$8,2 \times 10^8$	0,66
2 530,70	39 502	$^5S_2 = 44\ 253$	$0,74 \times 10^8$	1

Les intensités respectives de ces deux raies sont, dans une étincelle, de $I_{2\ 385} = 10$ et $I_{2\ 531} = 1$.

2) Température du milieu réactionnel.

La température du milieu réactionnel a été mesurée à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel :

$$T = 325\ \text{°K.}$$

B) Rapport des populations des niveaux 3S_1 et 5S_2 .

Il s'est avéré intéressant de calculer le rapport des populations des deux niveaux 3S_1 et 5S_2 . La population pour un niveau donné est proportionnelle à l'intensité de la raie émise, inversement proportionnelle à la fréquence et à la probabilité de la transition. On obtient alors :

$$N(^5S_2)/N(^3S_1) = 30.$$

Le niveau 5S_2 est donc trente fois plus peuplé que le niveau 3S_1 .

Les transitions $^5S_2 - ^3P_1$ et $^3S_1 - ^3P_1$ ayant le même niveau inférieur, nous avons été amenés à

calculer à l'équilibre thermodynamique le rapport des populations entre le sous-niveau fondamental 3P_1 et le niveau fondamental 3P_2 ; il est de 10^{-10} . Le niveau 3P_1 est donc très faiblement peuplé par rapport au niveau 3P_2 . De plus la transition $^3P_1 - ^3P_2$ étant permise ce niveau 3P_1 se dépeuple rapidement vers le niveau 3P_2 . Au contraire le niveau 5S_2 est d'autant plus peuplé que la transition $^5S_2 - ^3P_1$ est interdite donc lente (fig. 6). Nous sommes alors en présence d'un pompage chimique au niveau 5S_2 .

Une conclusion partielle peut être donnée :

- La température électronique est de $1\ 200\ \text{°K}$ alors que celle du milieu réactionnel est de $325\ \text{°K}$.
- Le niveau 5S_2 est trente fois plus peuplé que le niveau voisin 3S_1 .
- La transition interdite $^5S_2 - ^3P_1$ est lente par rapport à la transition $^3P_1 - ^3P_2$.

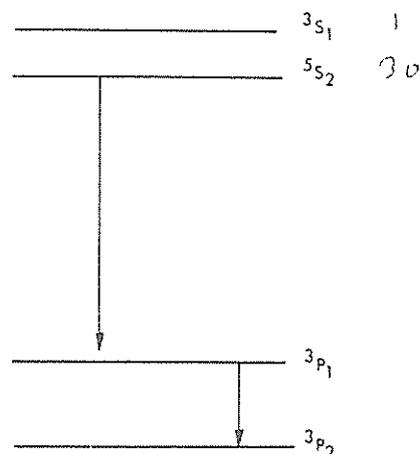


Fig. 6. — Transitions $^5S_2 - ^3P_1$ et $^3P_1 - ^3P_2$.

L'équilibre thermique n'est pas réalisé. Il apparaît que la chimiluminescence de cette réaction est caractérisée principalement par la formation des atomes de tellure excités dans cet état 5S_2 , en d'autres termes que cette chimiluminescence provoque un pompage des électrons à ce niveau.

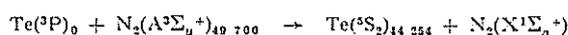
Mécanisme de la réaction.

Deux types de mécanismes peuvent être proposés pour rendre compte des observations expérimentales : ceux qui résultent de transferts d'énergie entre espèces chimiques ne faisant pas intervenir la molécule NTe et ceux pour lesquels la présence de ce radical est nécessaire en tant qu'espèce intermédiaire dans le déroulement du schéma réactionnel.

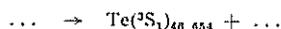
A) Mécanisme ne faisant pas intervenir la molécule NTe.

L'espèce $N_2(A^3\Sigma_g^+)$ est, après les atomes d'azote dans leur état fondamental 4S , l'entité la plus réactive de la postluminescence de Lewis-Rayleigh. L'interdiction de rayonner vers l'état $X^1\Sigma_g^+$, du fait des multiplicités différentes, lui communique une longue durée de vie. Cette espèce possède l'énergie nécessaire ($49\ 700\ \text{cm}^{-1}$ environ à $\nu' = 0$) pour porter les atomes de tellure dans leurs états excités ($46\ 654$ et $44\ 254\ \text{cm}^{-1}$).

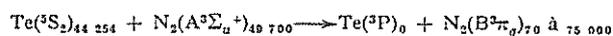
Dans les équations suivantes les chiffres en bas et à droite représentent l'énergie en cm^{-1} :



ou bien



On peut avoir dans une étape ultérieure:



ou bien:



Ce schéma est toutefois peu satisfaisant car:

1) Une deuxième excitation par choc avec la même espèce aussitôt que la première excitation est terminée semble peu probable.

2) Il donne une grande importance aux atomes de tellure dans leurs états excités. Or ceux-ci subissent des transitions radiatives très intenses vers des états d'énergie inférieurs. On peut constater, de même, que l'émission moléculaire de $\text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g)$ est très importante. Il ne semble donc pas que la formation de $\text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g)$ puisse provenir d'une réaction qui consommerait la première espèce excitée. En effet dans un tel schéma l'émission atomique serait inhibée par le choc des atomes de tellure avec $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$.

La formation de deux espèces électroniquement excitées dans cette chimiluminescence ne nous semble pas provenir du même mécanisme. Une énergie trop importante serait exigée. Pour rendre compte de l'intensité élevée des deux émissions il apparaît plutôt que les espèces radiatives $\text{Te}(^5\text{S}_2)$, $\text{Te}(^3\text{S}_1)$ d'une part et $\text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g)$ d'autre part sont formées dans deux réactions concurrentes.

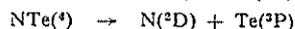
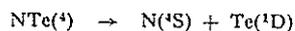
Nous pourrions aussi faire intervenir des étapes intermédiaires non radiatives mettant en jeu la molécule Te_2 pour justifier la formation d'atomes de tellure excités. Outre que les divers états de cette molécule sont très mal connus il semble difficile de faire intervenir dans un tel mécanisme des molécules d'azote dans leur état $\text{B}^3\Pi_g$.

B) Mécanisme faisant intervenir la molécule NTe.

La production sélective des atomes excités conduit à proposer des intermédiaires non radiatifs de multiplicité élevée. Dans ces conditions nous proposons le mécanisme suivant, explicité dans la figure 7.

1^{re} étape:

Il y aurait formation d'une molécule NTe de configuration excitée quartet donnant les corrélations de dissociation suivantes:



Deux hypothèses peuvent être invoquées pour la formation de cette molécule à partir des atomes dans leurs états fondamentaux $\text{N}(^4\text{S})$ et $\text{Te}(^3\text{P})$:

— préassociation à partir d'un état quartet métastable formé dans la réaction:

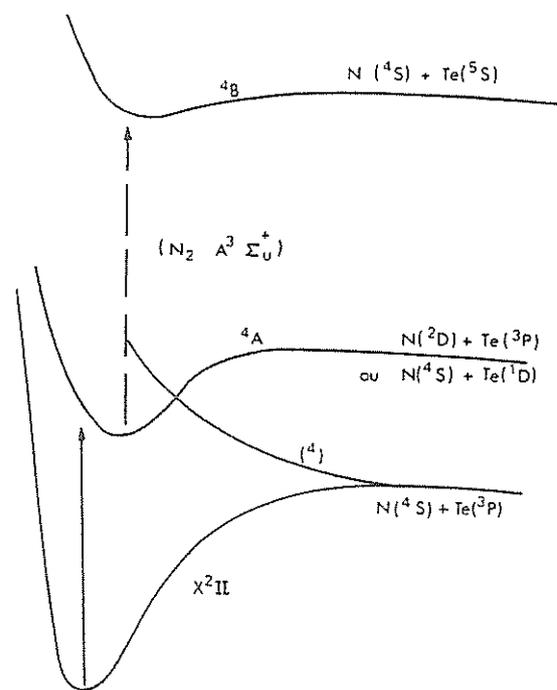
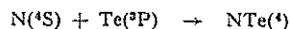
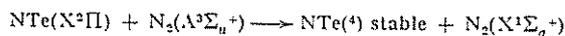


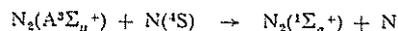
Fig. 7. — Représentation schématisée des états quartets de NTe.

— excitation de la molécule NTe à l'état fondamental $\text{X}^2\Pi$ par collision avec une molécule d'azote dans son état triplet $\text{A}^3\Sigma_u^+$.



Cette réaction est d'autant plus probable que la concentration en $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ dans le milieu réactionnel est plus élevée. Expérimentalement on constate une accélération de la formation de l'azote dans son état triplet puisque la production des molécules $\text{B}^3\Pi_g$ par un mécanisme différent de celui de la chimiluminescence de Lewis-Rayleigh, conduit par désactivation radiative, à peupler la phase gazeuse en molécules $\text{A}^3\Sigma_u^+$. Ces espèces s'ajoutent à celles issues du mécanisme de préassociation à partir de l'état $^5\Sigma_g^+$.

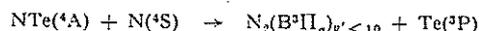
D'autre part la destruction de $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ suivant la réaction:



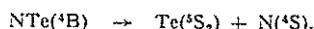
dont l'importance a été mise en relief par R. A. Young, C. H. Dugan et B. A. Thrush^(8, 9, 10) est diminuée puisque les atomes d'azote sont consommés de manière appréciable dans la réaction avec les atomes de tellure.

2^e étape:

Cette molécule NTe (4) stable, que nous appellerons (^4A), peut réagir de deux manières différentes pour donner les deux espèces électroniquement excitées:



La molécule (^4B) ainsi formée serait dans un état répulsif et se dissocierait spontanément:



Le niveau faiblement peuplé 3S_1 de Te serait alors formé par une transition intersystème de $N\text{Te}(^4B)$ avec un état de cette même molécule se dissociant suivant :

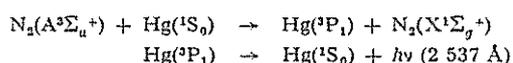


L'hypothèse de l'intervention de ces états quartets est étayée par la non observation des systèmes moléculaires de $N\text{Te}$: la transition entre les états quartets observés et l'état fondamental est interdite.

Pour pouvoir éliminer un des deux mécanismes de formation du premier état quartet $N\text{Te}$ (mécanisme de préassociation ou d'excitation par choc), nous avons introduit de la vapeur de mercure dans le milieu réactionnel. Cette espèce est susceptible de réagir avec $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ donc de diminuer la réactivité de cette molécule dans la chimiluminescence.

C) Réaction avec la vapeur de mercure.

La réaction du mercure sur les molécules d'azote $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ a été étudiée par W. R. Brennen et G. B. Kistiakowsky (¹¹). L'analyse cinétique du processus a été faite par D. H. Stedman (¹²). Cet auteur a montré que les atomes $\text{Hg}(^1S_0)$ étaient très efficaces dans l'inhibition des molécules $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et qu'une telle méthode pouvait servir à mesurer avec précision des concentrations en azote métastable. La réaction mise en jeu s'effectue selon le schéma ci-dessous :



La raie à 2 537 Å n'est pas la seule à apparaître dans la réaction mais c'est la plus intense, et c'est elle qui dans les mesures de cinétiques sert pour déterminer les concentrations relatives d'azote triplet. Nous avons vérifié que l'introduction de mercure dans le milieu réactionnel ne modifie pas de façon apparente la répartition des intensités des bandes de la transition $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$.

Si l'on considère la figure 7 on voit que les espèces $B^3\Pi_g$ sont produites, dans la réaction du tellure avec l'azote activé, par action de $N\text{Te}(^4A)$ sur les atomes d'azote 4S . Pour différencier les deux mécanismes de formation de $N\text{Te}(^4A)$, préassociation ou choc avec $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, il suffit d'étudier, dans notre cas, les répartitions relatives d'intensités pour les bandes les plus caractéristiques de la transition $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$.

En éliminant les espèces $A^3\Sigma_u^+$ du milieu réactionnel on supprime la possibilité, dans le cas du mécanisme par choc, d'obtenir $N\text{Te}(^4A)$. On supprime donc la source de molécules $B^3\Pi_g$ présentant un peuplement vibrationnel anormal. La chimiluminescence $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$ doit alors avoir, en présence de mercure, une répartition, pour l'intensité de ses bandes de vibration, analogue à celle que l'on observe dans le cas de la chimiluminescence de Lewis-Rayleigh. Il n'en est pas de même si la formation de $N\text{Te}(^4A)$ se fait par préassociation. Dans ce cas l'action du mercure ne doit pas modifier les intensités caractéristiques obtenues dans la luminescence en présence de TeCl_4 . Or c'est ce dernier phénomène qui se produit ici, accompagné d'une diminution de l'intensité des raies atomiques du tellure. Il semble donc que le premier mécanisme soit prépon-

dérant et que l'excitation de $N\text{Te}(^4A)$ soit due, au moins en partie, à un phénomène de préassociation.

L'absence de modifications spectrales dans le visible lors de l'introduction de mercure dans la chimiluminescence montre que le mécanisme ne faisant pas intervenir la molécule $N\text{Te}$ peut être effectivement éliminé : la formation de $N_2(B^3\Pi_g)$ nécessite dans ce schéma réactionnel l'intervention d'une molécule $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ que la présence de mercure désactive.

La non observation de systèmes de bandes émis par la molécule $N\text{Te}$ dans la réaction de l'azote activé sur un dérivé halogéné du tellure, alors que ses homologues inférieurs sont produits dans des états excités radiatifs par ce même type de réaction, conduit à nous interroger sur le mécanisme de formation des espèces du type NX ($X = O, S, Se, Te$) dans une phase gazeuse chimiluminescente et sur la possibilité d'existence de $N\text{Te}$.

D) Possibilité d'existence de la molécule $N\text{Te}$.

Le mécanisme que nous proposons pour la formation de $N\text{Te}$ est semblable à certains mécanismes suggérés par d'autres auteurs pour interpréter la formation des homologues inférieurs NO et NS dans les réactions chimiluminescentes.

R. A. Young et R. L. Sharpless (¹³) proposent comme processus d'excitation des systèmes β , γ et δ de NO une préassociation à partir des atomes $N(^4S)$ et $O(^3P)$ par l'intermédiaire d'un état quartet $^4\Pi$ dont la courbe d'énergie potentielle recoupe celle des états $A^2\Sigma$ et $C^2\Pi$.

M. Peyron et Lam Thanh My (²) invoquent aussi un mécanisme de préassociation entre les atomes $N(^4S)$ et $S(^3P)$ qui se recombineraient en $\text{NS}(^4\Pi)$ pour donner $\text{NS}(B^2\Pi)$ au cours d'une transition par collision.

Le mécanisme de formation de la molécule NSE n'a fait l'objet jusqu'à présent d'aucune étude. La connaissance de ses niveaux d'énergie est encore peu développée.

La validité des règles de sélection de Kronig (¹⁴) qui régissent les possibilités de transitions non radiatives entre différents états électroniques dépend des conditions de couplages des molécules considérées. Certaines pré-dissociations, interdites dans le cas a de Hund, peuvent être permises dans le cas de couplage c . La règle de non intercombinaison des spins $\Delta S = 0$ et la règle $\Delta \Lambda = 0, \pm 1$ ne s'appliquent plus dans ce dernier type de couplage. Or la molécule $N\text{Te}$ est proche du cas c alors que ses homologues inférieurs sont proches du cas a , surtout les deux premiers termes de la série. Une plus grande aptitude à subir des transitions non-radiatives permet à la molécule de se désactiver facilement ou même de se dissocier par un mécanisme de pré-dissociation. Par ailleurs le rapprochement des niveaux électroniques conduit à une plus grande possibilité de perturbations. La différence des cas de couplage entre $N\text{Te}$ et les autres radicaux de la série pourrait éventuellement expliquer les difficultés que l'on rencontre pour observer les transitions radiatives de cette molécule.

La molécule $N\text{Te}$ étant très lourde doit pouvoir se dissocier facilement. Elle doit cependant posséder des niveaux stables puisqu'on connaît l'espèce isoélectronique SbO . Si l'on compare les données spectrales des séries isoélectroniques NO , PO , AsO , SbO

et BiO et celles de NO, NS, NSe on s'aperçoit que le radical NTe pourrait émettre un système qui se superposerait au premier système positif de l'azote, donc difficile à observer, et plusieurs systèmes dans le proche ultraviolet. Nous envisageons une exploration systématique des différents modes d'excitation possibles. Des expériences sont entreprises au laboratoire pour mettre en évidence cette espèce par d'autres moyens que l'action de la chimiluminescence de Lewis-Rayleigh sur TeCl_4 .

Conclusion.

Contrairement à ce qui se passe dans le cas des dérivés halogénés du soufre et du sélénium, nous n'avons pas obtenu d'états excités radiatifs provenant de l'espèce NTe. L'action de l'azote activé sur TeCl_4 conduit à des émissions atomiques de tellure et à une répartition des intensités dans le premier système positif de l'azote, différente de celle observée dans la chimiluminescence de Lewis-Rayleigh. La discussion du mécanisme réactionnel fait intervenir l'espèce NTe dans des états excités quartets, donc non radiatifs compte tenu de la multiplicité de l'état fondamental.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) O. DESSAUX. — *Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques*, Paris, 1968, n° AD 2829.
- (2) M. PEYRON et LAM THANH MY. — *J. Chim. phys.*, 1967, p. 129.
- (3) LORD RAYLEIGH (J. W. STRUTT). — *Proc. Roy. Soc.*, London, 1913, A 88, 539 et 1915, A 91, 303.
- (4) R. A. YOUNG, R. L. SHARPLESS, R. STRINGHAM. — *J. chem. Phys.*, 1964, 40, 117.
- (5) B. VIDAL, O. DESSAUX, J. P. MARTEEL et P. GOUDMAND. — *C.R. Acad. Sci.*, 1969, C 268, 2140.
- (6) C. E. MOORE. — *Atomic Energy Levels as Derived from the Analysis of Optical Spectra*, Natl. Bur. Standards (U.S.) Cir. 467, Vol. III, 1958.
- (7) C. H. CORLISS et W. R. BOZMAN. — *Experimental transition probabilities for spectral lines of seventy elements*, N.B.S. Monographs 53 Washington D. C. 1963.
- (8) R. A. YOUNG. — *Canad. J. Chem.*, 1966, 44, 1171.
- (9) C. H. DUGAN. — *J. chem. Phys.*, 1967, 47, 1512.
- (10) B. A. THRUSH. — *J. chem. Phys.*, 1967, 47, 3691.
- (11) W. R. BRENNEN et G. B. KISTIakovSKY. — *J. chem. Phys.*, 1966, 44, 2695.
- (12) D. H. STEDMAN, J. A. MEYER et D. W. SETSER. — *J. chem. Phys.*, 1968, p. 4320.
- (13) R. A. YOUNG et R. L. SHARPLESS. — *Discuss. Faraday Soc.*, 1962, 33, 228.
- (14) B. ROSEN. — Spectroscopie électronique moléculaire dans *Encyclopedia of physics*, Volume XXVII, édité par Springer-Verlag, Berlin, 1964, p. 375.