N° D'ORDRE 92

5

50,39

50376 1957 5

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN RUAMPS

I^{re} THÈSE - PRODUCTION ET ÉTUDE DU SPECTRE OPTIQUE DE MOLÉCULES DIATOMIQUES DE MÉTAUX ET CONTRIBUTION AU CALCUL THÉORIQUE DES INTENSITÉS.

2me THÈSE - PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1957, devant la Commission d'Examen.

MM. J. ROIG, Président. R. ARNOULT E. ROUBINE P. JACQUINOT



1957

INTRODUCTION

Le point de départ de la partie expérimentale de ce travail a été la découverte fortuite de bandes inconnues en chargeant avec du cuivre la "flamme de carbone " du P.Gatterer ⁽¹⁾. Utilisant alors un four de King, j'ai pu attribuer ces bandes à la molécule Cu₂, et des essais tentés aussitôt avec l'argent et l'or m'ont donné les spectres visibles des molécules Ag_2 et Au_2 . Ces résultats devaient d'ailleurs êtfe confirmés très peu de temps après et indépendamment par Kleman ^(3,4,5).

-2-

J'ai par la suite constaté l'existence de bandes d'absorption ultraviolettes des molécules Cu_2 , Ag_2 , Au_2 . J'ai pu également obtenir des spectres provenant des molécules mixtes AuCu ⁽⁶⁾, Ag Cu ⁽⁷⁾, Ag Au ⁽⁷⁾.

Enfin j'ai également observé que l'or formait facilement des molécules diatomiques avec les métaux alcalino-terreux et avec l'aluminium. Mais l'exploitation complète des résultats de cette exploration est loin d'être terminée.

Je me limiterai donc dans ce travail à l'étude des systèmes de bandes suivants :

I°) Etude détaillée du deuxième système visible de la molécule Au₂ et des quatre systèmes ultraviolets de la molécule Ag₂ ce qui, joint aux travaux détaillés de Kleman ^(3,4,5) sur les autres systèmes de bandes des mêmes molécules, achève l'étude du spectre de Ag₂ de 2200 A à 9000 Å en même temps que l'étude du spectre visible des molécules Au₂ et Cu₂ de 3800 à 9000 Å.

- 2°) Etude de spectre visible de Al Au -
- 3°) Etude du spectre visible de Mg Au

D'autre part, cherchant à obtenir le maximum de renseignements sur les molécules lourdes que j'étudiais, j'ai été amené à envisager des mesures d'intensités : en effet, comme je l'ai souligné (7), les intensités relatives des diverses bandes d'un système dépendent d'une manière très sensible de la différence $\Delta \tau_e = \tau'_e - \tau''_e$ entre les distances internucléaires des états supérieur et inférieur. On peut donc obtenir une valeur précise de $\Delta \tau_e$ à partir de mesures d'intensités. Celà m'a amené à examiner de près les diverses méthodes de calcul d'intensité et à leur apporter divers perfectionnements ^(8,9,10). J'ai ensuite appliqué ces méthodes à l'évaluation de $\Delta \tau_e$ dans les deux systèmes de bandes de Au₂. Grâce au pointé de quelques raies de rotation, j'ai pu obtenir aussi $B'_e - B''_e$, ce qui, joint à la connaissance de $\pi'_e - \tau''_e$, m'a permis d'évaluer π'_e et τ'''_e eux-mêmes.

-3-

Ce travail a été effectué en grande partie à l'Institut de Physique de la Faculté des Sciences de Lille sous la Direction de Monsieur le Professeur ROIG à qui je suis heureux d'exprimer ici mes sentiments de vive gratitude pour les conseils et les encouragements qu'il m'a prodigués.

Toute ma **reconnais**sance va également à Monsieur le Professeur JACQUINOT qui a bien voulu m'accueillir quelque temps dans le laboratoire Aimé COTTON qu'il dirige.

Enfin, je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé d'une manière ou d'une autre, en particulier Messieurs J.BROCHARD, P.GERMAIN, G.POITOU ainsi que ma femme.

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

SOURCES

La source est un four de King en enceinte étanche ; mais j'ai utilisé d'abord deux sources provisoires que je décrirai également car, de réalisation facile et rapide, elles peuvent rendre des services appréciables.

I - "FLAMME DU CARBONE "

Il s'agit de la source utilisée par le R.P.GATTERER⁽¹⁾. Une simple baguette de carbone placée dans l'air est portée par un courant électrique à une température voisine de celle de la sublimation du carbone (3500°C environ sous la pression atmosphérique). On obtient au dessus de la baguette une grande flamme. Les molécules se trouvant dans cette flamme sont excitées (thermiquement selon toute vraisemblance), et on peut ainsi observer une excitation plus énergique que dans les flammes ordinaires, sans avoir à faire appel à l'excitation par décharge électrique qui a des caractéristiques différentes. Pour introduire dans la flamme du carbone les molécules à étudier ou leurs constituants , on procède différemment suivant l'état physique des corps utilisés : lorsque le corps est soluble on peut imprégner la baguette d'une solution, s'il est solide on peut le placer dans une cavité creusée dans la baguette, s'il est gazeux on en envoie un jet sur la baguette.

-5-

La baguette de carbone de 5mm de diamètre était d'abord serrée à chaque extrémité dans une pièce de laiton refroidie par l'eau, mais le moindre effort de flexion dû à un mauvais alignement causait des ruptures lors du montage des baguettes. Aussi ai-je très vite remplacé ce dispositif par un autre ^àserrage axial (figure 1) :

La baguette de carbone est simplement placée entre deux pièces de laiton refroidies par l'eau, l'une étant poussée par un ressort tendant à la rapprocher de l'autre. Une cavité peu profonde (1mm. environ) et de diamètre à peine supérieur à celui de la baguette utilisée, est aménagée sur chacune des deux électrodes pour maintenir en place les extrémités de la baguette. Le réglage du ressort est fait par tâtonnements : un serrage trop fort provoque à haute température la déformation puis la runture de la baguette par "flambage" ; trop faible, il donne un mauvais contact électrique et entraîne de petits arcs et des irrégularités de courant. Il existe heureusement une plage de réglage étendue quand les contacts métalliques sont propres. Il y a lieu de les nettoyer après l'utilisation de quatre ou cinq baguettes. Le moyen le plus rapide est de mettre à la place des baguettes de carbone une baguette identique en acier ; quand on fait passer un courant de quelques centaines d'ampères, de violentes étincelles jaillissent puis tout se calme : le contact est alors suffisamment nettoyé . Je suppose que les irrégularités charbonneuses qui s'étaient formées sont ainsi volatilisées. Les baguettes utilisées sont des charbons d'arc purifiés en les portant une première fois à 3000° pendant quelques secondes. Leur longueur est en général de l'ordre de 3 cm. Une cavité est prévue au milieu de la longueur pour y placer le métal étudié. A titre d'indication 3 kW environ (200 A, 15 V) sont nécessaires pour atteindre 3000° au milieu de la baguette (la baguette dure à peine une minute dans ce cas).

La durée de combustion de la baguette à l'air (3 à 5 minutes) semble indépendante de la température tant qu'on ne tente pas de dépasser 2500° environ. Par contre cette durée dépend énormément de l'aération et, en freinant l'arrivée d'air, par exemple à l'aide d'une plaque métallique placée à 1 ou 2 cm sous la baguette, on peut nettement l'accroître. D'autre part, quand on dépasse 2500° environ, la baguette se casse vite au milieu et l'examen des deux morceaux montre qu'une cavité s'est formée à l'intérieur. Ceci est certainement dû à la sublimation du carbone au voisinage de l'axe de la baguette où la température doit atteindre 3500°. (Un calcul simple (11) permet en effet d'évaluer la différence de température entre l'axe et la surface. Malheureusement la conductivité calorifique du carbone est très variable. Mais, même en prenant la valeur la plus forte, on arrive tout de même à 3600° sur l'axe en supposant qu'on a 2800° à l'extérieur, ce qui explique bien le phénomène observé)

II - FOUR DE KING DANS L'AIR

En vue de déterminer si un four de King m'aiderait à obtenir les spectres observés à l'aide du dispositif précédent, j'ai réalisé un four à tube de carbone selon le schéma 2

Le tube de carbone est serré à chaque extrêmité entre deux V en laiton ^(A) par l'intermédiaire de deux pièces en graphite^(B). Au début des pièces intermédiaires en graphite n'existaient pas et les contacts devenaient vite très mauvais. Avec les intermédiaires en graphite ces ennuis ont été supprimés. Il faut noter d'autre part les précautions qui ont été prises pour isoler l'un de l'autre les deux V de laiton qui devraient être pourtant au même potentiel. En effet les deux contacts peuvent avoir des résistances différentes, et l'absence d'isolants entre les deux V entraînerait le passage par les ressorts et les glissières verticales de courants d'équilibrage de plusieurs dizaines d'ampères en cas de mauvais contact d'un des V . L'expérience montre qu'il n'y a pas lieu de prévoir de déplacement relatif des deux amenées de courant car le tube de carbone se dilate et se contracte aisément en glissant dans les manchons de graphite. Le tube de carbone extérieur ^(C) a été placé pour faire écran de rayonnement en vue d'économiser de la puissance électrique, et aussi pour accroître la durée du tube four en limitant la circulation d'air. Alors que le tube nu brûle en 5 à 8 minutes, le tube protégé ne brûle qu'en 15 minutes, après d'ailleurs que le tube extérieur ait été fortement entamé.

-6-

Les tubes de carbone utilisés provenaient de la société Le Carbone Lorraine (qualité 1716 à base de coke de pétrole, résistivité 3500 à 4500 μ μ λ cm). Les expériences n'étaient faites qu'après un chauffage de quelques dizaines de secondes à près de 3000° C.

-7-

III - FOUR DE KING EN ENCEINTE ETANCHE

Le contact entre le tube et les amenées de courant peut être assuré soit par serrage latéral comme dans l'appareil original de King et l'appareil ci-dessus, soit par serrage axial comme dans le four construit à Liège par M.ROSEN (12). Dans ces deux appareils le four est fixé à une platine et une cloche séparée vient le recouvrir. Ayant expérimenté le serrage latéral dans l'appareil précédent II et le serrage axial pour la flamme de carbone I, j'ai finalement adopté le serrage axial pour essayer de réaliser un a pareil aussi simplifié (pièces de révolution) et aussi réduit que possible. Toutefois, la four réalisé depuis par P.B.ZEEMAN⁽¹³⁾ montre qu'une construction aussi ramassée et n'utilisant aussi que des pièces de révolution est également possible en utilisant le serrage latéral par des cônes fendus. L'expérience de mon four me fait penser que, pour les tubes courts d'une dizaine de cm, sa commodité d'emploi doit être au moins égale à celle de celui de P.B.ZEEMAN ; par contre je crains que mon procédé ne convienne pas bien pour de longs tubes, qu'on aurait du mal à mettre en place.

Le four réalisé (figure 3), a pour principale particularité l'utilisation des tuyauteries de refroidissement (A) d'une des deux électrodes comme ressorts. Ces tuyauteries pressent le tube de carbone (B) entre les deux électrodes d'amenée de courant (C) par l'intermédiaire de deux pièces en graphite (D). Un emmanchement conique assure une large surface de contact entre chaque pièce de graphite et l'électrode correspondante. Un autre emmanchement conique assurait au début le contact des pièces de graphite avec le tube, :mais l'expérience a montré qu'il suffisait de faire appuyer l'rextrémité bien dressée du tube sur un ressaut (E) aménagé dans la pièce de g;raphite (D). On a même dans ce cas une température plus uniforme dan.s le tube, les extrémités étant moins refroidies et chauffant plus par suite de la résistance de contact supérieure. Les pièces de l'enceinte du four ont été coulées en bronze riche en cuivre et le refroidissement en est assuré par des tubes soudés extérieurement sur la masse.

-8-

Un tube de carbone (F) est employé comme écran de rayonnement. La brutalité de la mise en route du four avec le montage électrique utilisé m'a empêché d'employer des écrans en réfractaire. (rupture dès le premier chauffage). Aucune protection n'est prévue pour les fenêtres (verre ou quartz suivant le cas) en dehors d'un rétrécissement (ne limitant pas l'ouverture du faisceau bien entendu). En général je n'ai eu aucun ennui à condition d'essuyer la fenêtre antérieure à chaque rechargement. La fenêtre arrière, plus éloignée , n'a que rarement besoin d'être nettoyée .

Les tubes employés (figure 4) sont fabriqués à partir de tubes de carbone de 13mm de diamètre extérieur, 7 mm de diamètre intérieur et de 80 mm de longueur. Par usinage au tour, leur diamètre extérieur est réduit à IO ou II mm, en général sur une longueur de 65 mm, en vue de leur donner une résistance électrique mieux adaptée aux caractéristiques du transformateur utilisé. Des tubes d'un autre type, amincis sur la moitié de leur longueur seulement, permettent d'avoir différents réglages de la pression de vapeur (commandée par la température du grain de métal placé dans la section à paroi épaisse) et de la température d'excitation thermique dans la partie mince.

Le remplacement d'un tube est très rapide. Le nouveau tube est engagé dans le bloc de graphite arrière et maintenu horizontal en soutenant l'avant à l'aide d'une tige quelconque mais peu épaisse ; on approche alors la joue avant du four qui porte son bloc de graphite et on engage dans ce dernier l'extrémité du tube. Il ne reste plus qu'à retirer la tige qui supportait l'avant du tube, appuyer la joue et serrer les six vis de fixation.

Enfin une tubulure latérale permet le pompage et le remplissage à l'argon. Le schéma 5 représente l'installation employée.



-

-

ž

-9-

Figure 1

The second



-9 bis-



1

Figure 5





ALIMENTATION ELECTRIQUE DES SOURCES

Cette alimentation (figure 6) se fait par un transformateur T_1 220 V - 22 V de 4 ou 5 kVA obligeamment prêté par l'Institut Electromécanique de Lille. Le transformateur pouvait d'ailleurs débiter jusqu'à 350 A pendant un quart d'heure sans échauffement anormal. Le courant dans le four est réglé grossièrement à l'aide de deux grosses selfs à noyau de fer mobile placées en série dans le circuit primaire. Le primaire d'un transformateur T_2 de rapport 7 est également intercalé dans le circuit. Le secondaire de T_2 est relié à un rhéostat $R_1(20\Omega, 6A)$. Tout se passe donc comme si on avait intercalé dans le circuit primaire de T_1 un rhéostat de $0,4\Omega$ pouvant supporter 42 A . Ce dispositif permettait de placer le rhéostat de réglage fin R_1 n'importe où, une ligne supportant 6 A suffisant pour le relier à T_2 .

Le contrôle de l'alimentation du four est assuré à l'aide d'un ampéremètre ét d'un wattmètre, connectés par l'intermédiaire d'un transformateur d'intensité de rapport $\frac{1}{100}$ au circuit du four. L'ampéremètre sert principalement à connaître la charge imposée au transformateur T_1 . Le wattmètre permet pour un type de tube déterminé de connaître approximativement la température atteinte sans avoir à faire de mesure pyrométrique. Pour les tubes du type normal décrit précédemment, dans une atmosphère d'argon sous 2 ou 3 atmosphères, on a les correspondances suivantes :

PKAU	1,5	1,6	1,7	-1,9	2,1	2,4	2,8	3,2
Tec	1770	1820	1870	1960	2050	2.160	2300	2400

MONTAGE OPTIQUE , SPECTROGRAPHES

L'éclairage de la fente des spectrographes a été fait très simplement par une lentille formant l'image du milieu du tube (où se trouve le grain de métal) sur la fente. Il faut qu'il n'entre dans le spectrographe que des rayons lumineux ne rencontrant ni les parois du tube, ni le grain de métal (en effet de tels rayons, qui faussent toujours les mesures photométriques, introduiraient en plus ici un spectre continu très génant). Seule une partie de l'image de la section médiane du tube peut être utilisée (figure 7) ; on la délimite à l'aide d'un diaphragme placé sur la fente du spectrographe. Le contrôle est facile à faire, les parois étant beaucoup plus lumineuses que les vapeurs étudiées : il suffit de vérifier que l'auréole lumineuse n'atteint pas la portion de fente utilisée. En raison du rétrécissement du tube au niveau du grain de métal (rétrécissement variable d'une expérience à l'autre), je n'ai pu adopter le montage classique : image d'une extrémité du tube sur la fente, image de l'autre extrémité sur l'objectif du collimateur.

Pour l'exploration du spectre visible et du proche infrarouge (3830 à 9000 Å), j'ai d'abord utilisé un spectrographe Cojan de la Société générale d'Optique (prismes de verre, chambre ouverte à f/8 environ, dispersion 4000°-6000° Å sur 7 cm). J'ai utilisé pour le visible des plaques Gevaert Gevapan 35 et pour l'infra-rouge du film 35 mm I R Kodak qu'on trouve facilement.

Pour l'étude détaillée des spectres découverts à l'aide du spectrographe Cojan, j'ai disposé du réseau de Rowland de l'Institut de Physique de Lille dont le montage a été réalisé récemment ⁽¹⁴⁾. Il s'agit d'un montage Wadsworth modifié pour avoir un faible encombrement La dispersion est de l'ordre de 5 Å/mm dans le 2° ordre et de 3 Å/mm dans le 3° ordre. Ce spectrographe est équipé d'un chassis portefilm à courbure réglable qui permet de prendre en une seule fois 25 cm de spectre parfaitement net, soit 1250 Å dans le 2 ordre. Du film Kodak super XX a été utilisé en général.

Enfin, grâce à l'obligeance de M. le Professeur JACQUINOT, j'ai pu utiliser le grand spectrographe de Bellevue pour étudier certains spectres. Ce spectrographe de type Littrow avec objectif dioptrique a actuellement comme appareil dispersif un réseau de fabrication Bausch et Lomb . En effet, le Professeur JACQUINOT a remplacé le remarquable prisme à liquide construit par A.Couder⁽¹⁵⁾ et qui, à l'époque, avait sur les réseaux de même pouvoir de résolution l'avantage d'une plus grande clarté, par un réseau moderne "blazé" qui, avec une clarté comparable à celle du prisme, donne un pouvoir de résolution légèrement supérieur dans le violet et très supérieur dans le rouge. La dispersion de ce spectrographe est de l'ordre de 0,8 Å/mm dans le rouge. En dépit de cette forte dispersion et de la faible ouverture (f/45) de l'appareil, les temps de pose nécessaires ont été à peine doubles des temps de pose nécessaires avec le spectrographe à réseau de Rowland décrit précédemment (ouvert à f/22 environ)

Dans l'ultra-violet les premières recherches ont été faites avec des spectrographes à prismes de quartz construits au laboratoire qui ont permis de trouver des bandes d'absorption U.V. dans la vapeur d'argent.

Un spectrographe à prismes de quartz Hilger E_2 (type medium), acquis récemment par l'Institut de Physique de Lille avec l'aide du C.N.R.S., les a très avantageusement remplacés (dispersion 15 cm de 2100 Å à 4000 Å)

Les plaques utilisées étaient des Gevachrome 32 (orthochromatiques) jusqu'à 2500 Å environ, et des Ilford Q₃ en dessous. L'expérience m'a montré qu'il fallait se méfier de ces dernières plaques pour les mesures <u>de longueurs</u> id'onde, des déformations assez irrégulières apparaissant par endroits.

-13-

Ceci a été remarqué lors des mesures sur ces plaques : la dispersion pour une longueur d'onde donnée variait d'une plaque à l'autre de quantités supérieures à ce que les erreurs de mesure pouvaient faire prévoir, contrairement à ce qui se passait avec les autres plaques.



-15-

Faisceau limitent la zone utile TITIT metal étudié zone utilisable

Figure 7

-

-

MONTAGE POUR LES MESURES D'INTENSITE

Les mesures d'intensité ont été faites à l'aide d'un photomultiplicateur R C A type 1 P 21 placé derrière une fente balayant le spectre donné par le spectrographe à réseau de Rowland. Ce balayage est assuré par une vis entraînée par un moteur synchrone. La tension développée par le courant de cellule dans une résistance de charge 1 à 50 M Ω est appliquée par l'intermédiaire d'un adaptateur d'impédance à charge cathodique ⁽¹⁶⁾ à un millivoltmètre Philips. Le déroulement du papier du millivoltmètre étant aussi assuré par un moteur synchrone, la courbe tracée représente l'intensité lumineuse (dans un intervalle d λ de longueur d'onde) en fonction de la longueur d'onde.

On étalonne ce dispositif spectrophotométrique en faisant un rnr gistrement avec, comme source, la paroi du four dont la température est mesurée avec un pyromètre Ribaud à filament disparaissant. Soit $B(\lambda) d\lambda$ la brillance de la source dans l'intervalle $d\lambda$. A la sortie du spectrographe, il tombe sur la cellule un flux lumineux $K(\lambda) B(\lambda) d\lambda$, $K(\lambda)$ restant le même quand on change de source si le nouveau faisceau lumineux entrant dans le spectrographe a les mêmes caractéristiques géométriques que le premier : même hauteur de fente éclairée, même ouverture du faisceau, même direction de l'axe du faisceau , etc... Si toutefois le faisceau couvre très largement l'objectif du collimateur, une légère variation de l'ouverture du faisceau ne modifie que très peu $K(\lambda)$ (au moins quand la fente d'entrée n'est pas très fine), et en tout cas ne modifiera $K(\lambda)$ que dans un rapport pratiquement indépendant de la longueur d'onde. Dans ces mêmes conditions de bon éclairage du spectrographe, un changement de largeur des fentes doit aussi ne modifier K (λ) que dans un rapport indépendant de la longueur d'onde, ce qui permet, après vérification de ce fait , d'éviter de nombreux étalonnages.

Soit b (λ) la brillance spectrale monochromatique de la paroi du four, d (λ) la déviation correspondante du millivoltmètre, D(λ) la déviation lors de l'étude de la source de brillance B (λ); on a donc si les fentes n'ont pas été bougées :

$$B_{z} = k \frac{D_{\lambda}}{d_{\lambda}}$$

Une modification des fentes entre la mesure et l'étalonnage : en traînerait la multiplication par un facteur indépendant de λ :

$$B_{\lambda} = b_{\lambda} \frac{D_{\lambda}}{d_{\lambda}} \times C^{\underline{b}}$$

Le graphite étant un corps gris de pouvoir émissif a = 0,7 = 0,9 de pouvoir la paroi latérale du four utilisée doit être un corps gris émissif encore plus voisin de 1 en raison des diffusions multiples subies par la lumière émise par les parois. L'étalonnage relatif dans des intervalles spectraux ne dépassant par 500 · Å sera donc assuré correctement à coup sûr . Pour l'étalonnage absolu, on se contentera de prendre a = 1 ce qui suffira pour l'usage qui en sera fait . Il faut évidemment faire l'étalonnage avec le vide dans le four pour éviter toute absorption par des vapeurs. Il importe enfin de remarquer que les deux faisceaux comparés traversent les mêmes lentilles et fenêtres, y compris celle du four qui ne peut donc introduire d'erreurs que dans la mesure de la temp'rature de la paroi au pyromètre.

-17-

(17)

ETUDE DES MEILLEURES CONDITIONS D'OBTENTION

DES SPECTRES D'EMISSION ET D'ABSORPTION

I - INTRODUCTION -

Nous renverrons à (43) pour la justification des formules que nous allons utiliser. Nous désirons calculer la brillance monochromatique apparente $\stackrel{(\vee)}{=} (\stackrel{\vee}{})$ d'une couche homogène d'épaisseur $\stackrel{\ell}{=}$ du milieu étudié, supposée en équilibre thermique à la température T et éclairée par l'arrière par une source de brillance $\stackrel{(\vee)}{=} (\stackrel{\vee}{})$.

Adoptons les notations suivantes :

- n' : nombre de molécules par cm³ se trouvant dans l'état supérieur de la transition étudiée (correspondant à l'émission de photons d'énergie hV
- n° : nombre de molécules par cm³ se trouvant dans l'état inférieur.

K' : coefficient d'absorption par molécule.

 $K = K' (1 - e^{-\frac{Kv}{KT}})$: coefficient d'absorption apparent par molécule pratiquement égal à K' dans les cas que nous **qurons à envisager**.

 $B_{T}(v)$: brillance monochromatique du corps noir à la température T τ = n" K ℓ épaisseur optique de la couche étudiée

Dans ces conditions :

$$\mathcal{E}_{I} = \mathcal{E}_{o} e^{-\tau} + \mathcal{B}_{T} \cdot (1 - e^{-\tau})$$

$$\mathcal{E}_{I} = \mathcal{B}_{T} + (\mathcal{E}_{o} - \mathcal{B}_{T}) e^{-\tau}$$
(A)

au

Ces formules permettent de discuter aisément les meilleures conditions d'obtention d'un spectre. Le but poursuivi est d'obtenir que, pour une variation donnée de K, on ait une vatiation relative maximum de \mathcal{E}_{i} . Pour les mesures d'intensité, on désire de plus que \mathcal{E}_{i} soit proportionnel à K.

II - SPECTRES D'EMISSION

On a $\mathfrak{E} = \mathfrak{o}$, et $\mathfrak{E}_{\mathfrak{o}}(\nu)$ varie d'abord proportionnellement à \mathfrak{T} tant que $\mathfrak{T} \ll \mathfrak{I}$

(cela correspond à une autoabsorption négligeable). Puis $\mathcal{E}_{\mathbf{x}}(\mathbf{v})$ croît de plus en plus lentement en fonction de K et tend vers une limite qui est la brillance $B_{\mathbf{T}}(\mathbf{v})$ du corps noir à la température du milieu émissif . L'optimum, pour la photographie comme pour les mesures, sera donc de se placer dans la partie rectiligne de la courbe, donc de n'utiliser que des $\mathcal{T} = n'' K \mathcal{E}$ faibles. On atteindra ainsi le contraste relatif maximum $C = \frac{\kappa}{\kappa K} = \frac{d\mathcal{E}_{\mathbf{x}}}{\mathcal{E}_{\mathbf{x}}} = \mathcal{I}$. Il ne faut pas toutefois

descendre trop bas sous peine d'être gêné par un fond continu aux causes multiples (entre autres les fumées produites parfois par la condensation des vapeurs métalliques aux extrémités du four). Pour avoir un bon contraste, et une linéaritá suffisante pour que les mesures d'intensité puissent être considérées comme valables à quelque 5% près environ, il faut que $\mathcal{T} = n'' K \mathcal{L}$ ne dépasse pas 0,1 pour la portion la plus intense du spectre. Cela entraîne pour cette portion une brillance ne dépassant pas le 1/10 de la brillance du corps noir à la température T. Si l'on veut avoir des temps de pose courts, le seul paramètre sur lequel on puisse jouer est la température, qu'il faut augmenter. Mais alors apparaît une difficulté : il faut en même temps empêcher n'' (nombre de molécules dans l'état inférieur) de croître. Or, si l'on se borne à placer un grain de métal dans le four, la pression de vapeur augmente très vite en fonction de la température, la concentration en molécule, diatomiques croît encore plus vite (proportionnellement au carré de la pression de la vapeur monoatomique

d'après la loi d'action de masse), et l'on a très vite une autoabsorption intense qui provoque l'émission d'un spectre continu, celui du corps noir. En fabriquant des tubes fours du type représenté par la figure 46, on peut tourner la difficulté en plaçant le globule du métal étudié dans la partie du tube laissée épaisse, qui s'échauffe moins (en effet sa résistance électrique par unité de longueur est moindre, et elle est parcourue par le même courant). Dans ces conditions , la pression de vapeur est fixée par la température T_1 de la "paroi froide"; quant à la brillance maximum utilisable, elle est fixée par la température T2 de la vapeur surchauffée. Ce procédé est indispensable lorsqu'on veut avoir le spectre d'émission d'un métal relativement très volatil comme l'argent ; dans ce cas il était impossible de dépasser 1700°C sans une perte considérable de contraste ; l'utilisation d'un tube à température non uniforme a permis de diviser par 2 ou 3 le temps de pose en élevant la température T2 jusque vers 1900° à 2000° C. Cependant il ne faut pas abuser du procédé car, aux plus hautes températures, de nombreuses raies et bandes parasites apparaissent (bandes de C₂ en particulier).

-20-

III . SPECTRES D'ABSORPTION

Si $B \ll E$ l'équation (A) peut s'écrire

 $\mathcal{E}_{} = \mathcal{E}_{} e^{-\mathcal{T}}$ Le contraste relatif est alors égal à l'épaisseur optique :

$$C = \left| \frac{K}{E_{1}} \frac{dE_{2}}{dK} \right| = T$$

On peut donc augmenter le contraste en augmentant \mathcal{T} , et faire apparaître ainsi tous les détails du spectre, même les moins contrastés, au prix d'un accroissement du temps de pose. Il faut d'ailleurs en général faire une série de clichés avec des temps de pose adaptés aux différentes région du spectre.

Le contraste ne peut d'ailleurs être augmenté ainsi indéfiniment. Avec l'équation exacte on arrive à :

$$C = \frac{(\mathcal{E}_o - B_T)}{(\mathcal{E}_o - B_T) + B_T e^T} T$$

C,d'abord croissant avec $\ \ au$,ne peut dépasser un maximum atteint

quand

$$\frac{dC}{dz} = 0 , \text{ ce qui conduit à :} (\tau - 1) e^{T} = \frac{\mathcal{L} - B_{T}}{B_{T}}$$

Si cette relation est satisfaite :

$$C = \tau - 1$$

Si donc nous désirons pouvoir atteindre le même contraste relatif qu'en émission (C = 1), il faut que $\mathcal{T} = n''K\ell$ étant égal à 2 (alors qu'en émission n''K ℓ devait être <u>au plus</u> égal à 1/I0), $\mathcal{E} = -1$ soit au moins égal à $e^2 = 7.4$. Si la brillance \mathcal{E} est celle d'un corps noir à la température T₀, on peut traduire autrement cette dernière condition :

$$\mathbf{a} \stackrel{\mathbf{k}}{=} (\mathbf{a} - \mathbf{a}) \geq \mathbf{a}_{14}$$

soit

$$\frac{14320}{\lambda} \left(\frac{4}{7} - \frac{4}{7_0} \right) \ge 2.13$$

Pour $\lambda = 0.5 \,\mu$. et T_o = 3800° K on trouve ainsi T $\leq 2960^{\circ}$ K

Examinons dans ces conditions ce qui se passe pour les spectres de Au_ et Ag_2 .

Pour Au₂, même vers 2800° C, seules les parties les plus intenses du spectre présentent en émission une légère perte de contraste par autoabsorption. (\mathcal{C} est plus grand que 0,1 mais certainement plus petit que 2). Le spectre d'absorption ne pourrait donc être obtenu avec un bon contraste qu'à des températures plus élevées encore (supérieures à 2960° K), mais, même avec un arc électrique (T₀ de l'ordre de 3800°K), on ne pourra pas atteindre le contraste relatif 1 que l'émission permet d'atteindre. Le spectre d'absorption est alors sans intérêt.

Pour Ag_2 au contraire, grâce à la volatilité de l'argent et à la facilité de formation de la molécule, on peut largement dépasser C=1 en absorption, alors qu'en émission en rencontre des difficultés (c^{f} . paragraghe II) . Ce sont les spectres d'absorption qui sont les plus commodes.

ETUDE ET ANALYSE DE QUELQUES SPECTRES

DE VAPEURS METALLIQUES

MOLECULE Au2 , SPECTRE VISIBLE

Le spectre visible de la molécule Au₂ se compose de deux systèmes de bandes d'analyse vibrationnelle très facile s'étendant : l'un , A, de 4800 à 6500 Å , et l'autre, B, de 3800 à 4100 Å . Ce dernier, se trouvant dans le violet extrême, ne peut être observé qu'avec des poses nettement plus longues que pour le système A. ^Ceci explique sans doute qu'il ait échappé aux observations de ^Kleman.

I - ANALYSE DE VIBRATION

Le système A, dégradé vers le rouge, a d^éjà été mesuré d'une manière précise par Kleman ⁽⁴⁾. Ne disposant pas d'une dispersion meilleure que lui, je n'ai pas cru devoir reprendre l'étude précise de ce système. J'indiquerai simplement que d'une part son analyse vibrationnelle est identique à la mienne et que d'autre part les mesures précises de quelques bandes que j'ai effectuées coïncident avec les siennes.

Le système B, dégradé également vers le rouge, est formé de séquences bien séparées dans lesquelles les bandes sont très serrées $(\omega''_{-}\omega')$ petit). Le tableau 1 donne les longueurs d'onde et les nombfes d'onde des bandes mesurées. Les mesures sont bien représentées

par la formule suivante :

$$V_{v'v''} = 25680,4 + (149,17, v'-0,645 v'^2 + 0,003 v'^3) - (190,47 v''-0,42 v''^2)$$

Les écarts sont des deux signes dans toutes les régions du tableau de Deslandres. Leur valeur moyenne est d'environ 0,3 Kaysers (ce qui correspond à 0,01 mm sur le film).

Les niveaux de vibration de l'état inférieur sont les mêmes que ceux de l'état inférieur X du système A, ce qui permet d'affirmer de façon presque sûre que le système correspond à une transition $B \rightarrow X$. Les caractéristiques de l'état B jointes à celles des états X et A dont données dans le tableau 2.

II - EVALUATION DE B" - B' DANS LE SYSTEME A

Sur les quelques clichés à grande dispersion pris à Bellevue, la structure de rotation de ce système est nettement apparente. Presque partout on n'observe que des variations d'intensité au rythme assez irrégulier dues à la superposition de nombreuses séries de raies, ce qui donne des sortes de "battements" complexes. Toutefois, dans la bande O-2, on peut suivre facilement à travers plusieurs zones de battements réguliers (mais avec des minima de modulation non nuls) une série d'une cinquantaine de raies (tableau 3). Utilisant la technique qui sera décrite plus loin à propos de la molécule Al Au (p.53), nous avons vérifié que la courbe donnant $\sqrt{V_E - V}$ en fonction du numéro d'ordre de la raie est bien une droite (figure 8), ce qui permet d'affirmer que la série des raies étudiées appartient bien à la bande O-2. La pente de cette droite donne

 $\sqrt{B''_1 - B'_0} = 0,0445 \pm 0,0002$ d'o` l'on tire : B''_1 - B'_2 = 0,00198 \pm 0,00002 K

-24-

Dans les autres bandes, on ne peut suivre que des séries de quelques raies qui donneraient une précision dérisoire. En effet, si on peut suivre la numérotation des raies à travers plusieurs battements et si on pointe les raies dans la zone des maxima de modulation, on est sût d'obtenir le résultat exact correspondant à la série de raies la plus forte qui les constitue. Tandis que, si on ne peut pointer les raies qu'entre deux battements successifs, le résultat trouvé est intermédiaire entre les valeurs que donneraient les deux séries de raies qui se superposent, et est par conséquent sans intérêt.

-25-

III - NATURE DES ETATS ELECTRONIQUES, PRODUITS DE DISSOCIATION

L'état normal se dissocie vraisemblablement en deux atomes d'or également dans l'état normal ${}^2 S_{1/2}$. Geci autorise pour l'état X d'après les règles de Wigner et Witmer les deux possibilités suivantes: ${}^7 E_3^+$ ou ${}^3 \Sigma_{u}^+$. Nous adopterons la première hypothèse, l'état ${}^3 \Sigma_{u}^+$ étant probablement répulsif par analogie avec les molécules des métaux alcalins. Les états A et B doivent se dissocier en un atome normal et un atome excité , ou bien en deux atomes excités . Les diverses hypothèses possibles sont :

I°) Un atome normal ${}^{2}S_{1/2}$ + un atome excitée ${}^{2}D$ (premier niveau d'excitation). Ceci donne 2 fois 6 états : ${}^{7}\Sigma^{+}$, ${}^{1}\Pi$, ${}^{7}\Delta$, ${}^{3}\Sigma^{+}$, ${}^{3}\Pi$, ${}^{3}\Delta$, (une fois u , une fois). L'aspect du spectre , sans branches Q, oblige à admettre qu'il s'agit d'un état ${}^{7}\Sigma^{+}_{\mu}$ ou

 $3 \sum_{u}^{+}$ cette dernière hypothèse étant peu probable à cause du changement de multiplicité qui serait alors nécessaire. Nous ne trouvonc donc qu'un état répondant aux conditions imposées : $1\sum_{u}^{+}$

2°) Deux atomes excités ²D . Ceci donne un grand nombre de possibilités dont aucune ne peut convenir étant donné les conditions

imposées (règles de sélection strictes, absence de branche Q, interdiction du changement de multiplicité)

3°) Un atome normal ² S + un atome excité ²P[•] (deuxième niveau d'excitation). Là, on retrouve un état ${}^{\prime}\Sigma_{\mu}^{+}$ possible.

La première hypothèse convient bien à l'état A . En effet, en utilisant les énergies de dissociation extrapolées , les produits de dissociation de l'état A devraient avoir une énergie dépassant de 6300 à 9400 Kaysers celle des produits de dissociation de l'état X. Or le niveau $2_{D_{5/2}}$ de l'or est à 9161 K au dessus du niveau fondamental $2_{S_{1/2}}$, ce qui représente un accord remarquable étant donné les incertitudes des extrapolations.

Quant à la troisième hypothèse, elle peut convenir pour l'état B. Dans cette hypothèse en effet, l'énergie de dissociation de l'état B devrait être de l'ordre de 35000 K, ce qui paraît tout à fait plausible.

_				
Te	$\omega_{ m e}$	ω _e x _e	We ye	

TAB	LEAU	2
and the second se		

Etat

	e	ee e		- Je	•	۷.
В	25 686,0	179,85	0,680	+0,003	8	10 900
A	19 668 , 1	142,3	0,445	-0,0015	8 200	11 300
Х	0	190,9	0,420	-0,0001	21 600	21 600

D₁ : énergie de dissociation obtenue par extrapolation de la formule donnant les niveaux .

D₂ : énergie de dissociation obtenue par extrapolation linéaire:2

$$D_{2} = \frac{\omega_{e}}{4\omega_{e} x_{e}}$$

-26

D

D.

TABLEAU 1 Aug Système B

Bande	λå	νĸ
4-1	3 816,20	26 196,7
5-2	18,65	179,9
6-3	20,95	164,1
7-4	23,42	147,2
8+5	25,86	130,5
9-6	28,44	112,9
2-0	3 839,73	26 036,1
3-1	41,87	021,6
4-2	44,07	006,7
5-3	46,27	25 991,9
6-4	48,63	975,9
1-0	3 866,01	25 859,1
2-1	68,00	845,8
0-0	3 892,92	25 680,4
1-1	94,64	669,1
0-1	3 921,96	25 490,3
1-2	23,61	479,4
2-3	25,36	468,2
3-4	27,15	456,6
0-2	3 951,24	25 301,4
1-3	52,82	291,3
2-4	54,50	280,5
3-5	56,19	269,7
4-6	57,88	258,9
5-7	59,80	246,7
0-3	3 980,92	25 112,7
1-4	82,38	103,5
2-5	83,84	094,0
3-6	85,34	084,9
4-7	87,25	072,9
5-8	88,96	062,1
6-9	90,66	051,5
4-8	4 016,67	24 889,2
5-9	18,25	879,5
6-10	20,00	868,6
7-11	21,70	858,1
8-12	23,55	847,0
6-11	4 049,70	24 686,2
7-12	51,32	676,4
8-13	(52,45)	(669,5)
9-14	54,53	656,8
10-15	56,40	645,5
11-16	58,45	633,0
12-17	60,35	6 2 1,5

¢

TABLEAU N°3

Système A, raies de rotation de la bande 0-2

Nº de raie	λå	$ \nu = \frac{1}{\lambda} $ (air) λ	V-2-V	
Tåte	5 189,20	19 271,0	0	
0	198,80	19 235,21	5,98 (2)	
5	199,55	232,43	6,21 (0)	
10	200,27	229 ,77	6,42 (1)	
15	201,06	226,85	6,64 (5)	
20	201,87	223,86	6,86 (6)	
25	202,72	220,70	7,09 (2)	
30	203,57	217,58	7,30 (9)	
35	204,47	214,25	7,53 (3)	
40	205,42	210,74	7,76 (3)	
45	206,37	207,24	7,98 (5)	
50	207,35	203,63	8,20 (8)	
55	208,37	199,86	8,43 (4)	
60	209,40	196,07	8,65 (6)	

÷ **

IV - PARTICULARITES PROPRES A L'ULTRA-VIOLET

L'émission thermique diminue rapidement vers le violet et devient trop faible pour être utilisable dans l'ultra-violet. Avec le spectrographe Hilger type medium, on peut fixer la limite pratique vers 2600-2700 Å . Au delà l'obtention d'un cliché normalement exposé demande en général plus de 10 minutes, ce qui nécessite une recharge du four.

En absorption j'ai utilisé une lampe à hydrogène. Cette source émet un spectre d'intensité à peu près constante dans tout l'ultra-violet? Elle est heureusement assez intense pour qu'en dépit de la température élevée des vapeurs absorbantes, on soit dans de bonnes conditions (cf.III) dès qu'on descend en dessous de 2700 Å, au moins pour Cu₂ et Ag₂. Pour Au₂ le raccord entre la zone spectrale obtenue en émission et celle obtenue en absorption est pl<u>u</u>s difficile, en raison des hautes températures nécessaires pour avoir une absorption appréciable. Le spectre d'absorption n'est bon qu'en dessous de 2500-2600 Å environ. Entre 2500 et 2600 **Å** environ on ne peut avoir des spectres d'émission qu'en posant assez longtemps et les spectres d'absorption sont sans contraste à cause de l'émission propre de la vapeur. Un four plus long (augmentant \pounds) aurait été utile, cer il aurait permis d'abaisser la température T sans diminuer l'absorption.

-22-



MOLECULE Ago

A. SPECTRE VISIBLE

La molécule Ag_2 donne dans le spectre visible un seul système de bandes que j'avais appelé "système B" ⁽²⁾ et qui a été appelé ensuite système A par Kleman et Lindkvist ⁽⁵⁾. C'est cette dernière dénomination que nous adopterons par la suite. Autour de 5000 Å se trouvent des bandes intenses, mais d'aspect confus à faible dispersion, que je n'avais pu analyser et que j'avais mentionnées ⁽²⁾ sous la dénomination : "Système A (?) ". Mais, comme Kleman et Lindkvist l'ont signalé, et comme les clichés pris avec le spectrographe à réseau de Rowland me l'ont montré par la suite, il s'agit certainement de bandes du système A.

Kleman et Lindkvist ont montré que les bandes très fortes à tête triple (par suite de l'effet isotopique) qui se trouvent à 4995,3 Å et à 5022,2 Å sont très près des points où les séquences O-12 et O-13 doivent changer le sens de leur dégradé . Kleman et Lindkvist pensent néanmoins que cette raison est insuffisante pour expliquer l'intensité considérable de ces bandes. Ils font remarquer que dans cette région les bandes devraient être faibles et que la baisse brutale d'intensité qui se produit aussitôt après les têtes situées à 5022,2 A ne peut s'interprêter ainsi. Aussi estiment-ils préférable d'expliquer le renforcement de ces bandes par une prédissociation.

Cette explication ne me paraît pas absolument convaincante. Il est exact que les prédissociations s'observent souvent grâce à des anomalies d'intensité, mais ces anomalies n'ont été observées jusqu'ici que dans des sources non en équilibre thermique et sont, semble-t-il . toujours dues à des inégalités dans les populations des divers niveaux, inégalité provoquées par la prédissociation. Suivant les circonstances, les niveaux prédissociés se vident (cas le plus fréquent), ou au contraire se remplissent plus que les autres (prédissociation inverse). Par contre, si la source est en équilibre thermique comme dans notre cas, la population des niveaux prédissociés est la même que si la prédissociation n'existait pas et les intensités devraient être normales (cf. (20) p.434). On doit cependant remarquer que les fonctions d'onde des états prédissociés sont perturbées et que ce fait doit certainement altérer un peu les probabilités de transition. Mais je ne crois pas que ces probabilités puissent être modifiées très fortement et dans le même sens dans tout un groupe de bandes. A ma connaissance un tel cas n'a jamais encore été signalé.

Je proposerai plutôt l'explication Suivante qui me semble aussi fondée que celle de Kleman et Lindkvist. C'est souvent au moisinage du même point que les bandes et les séquences changent le sens de leur dégradé. Or, au voisinage du point où le sens du dégradé des bandes change, si les termes en $D.J^2.(J + 1)^2$ interviennent dans le sens convenable, on peut observer des bandes à une ou plusieurs têtes très intenses par suite de l'accumulation de nombreuses raies de rotation sur un très petit intervalle spectral (cf. (20) p.174 et, dans ce travail, Al Au systèmes A et B) . Je pense que c'est ce phénomène qui intervient au voisinage de 5000 Å où les bandes observées sont très intenses et ont l'aspect de raies. Quant à la baisse brutale d'intensité qui se produit au delà (du côté rouge), on peut tenter de l'expliquer par le changement de sens du dégradé des bandes, dont les raies de rotation, dégradées vers le violet, viendraient renforcer l'intensité du spectre dans la région 4900 -5000 Å . au lieu de maintenir une intensité décroissant lentement

-31-

au dela de 5000 Å. Teutefois Seule l'extension de l'analyse de vibration à la région 4950 - 5050 Å, accompagnée si possible de renseignements sur les constantes de rotation des états A et X, permettrait d'éclaircir un peu cette question. Mais ce travail nécessiterait des spectres obtenus avec une dispersion supérieure à celle dont nous disposions, et présenterait encore sans doute de grandes difficultés .

Nos mesures et notre analyse du système A étant en accord avec celles de Kleman et Lindkvist, nous nous contenterons de rappeler les résultats qu'ils ont obtenus dans le tableau 12 -744

B. SPECTRE ULTRA-VIOLET

I - INTRODUCTION

On peut obtenir en émission avec des poses de longueur raisonnable (10 minutes avec le spectrographe Hilger) un système de bandes que nous appellerons système B et qui s'étend de 2730 à 2900 Å . En absorption ce système s'obtient plus facilement et il apparaît en outre trois autres systèmes : C (de 2640 à 2 70 Å). D (de 2560 à 2620 Å). E (de 2460 à 2560-Å). Tous ces systèmes sont dégradés vers le rouge. Certaines bandes de ces systèmes avaient d'ailleurs déjà été observées : P.MESNAGE⁽¹⁸⁾, examinant le spectre de la décharge H.F. sans électrode dans la vapeur de chlorure d'argent, a observé des bandes d'origine inconnue dans le visible et dans l'ultraviolet : or les longueurs d'onde de 7 (sur 8) de ces dernières bandes (qu'il donne à 1 Å près semble-t-il) coïncident exactement avec les longueurs d'onde des bandes 0-2, 0-1, 0-0, 1-0, 5-3, 4-2 et 5-2 du système B. Les bandes visibles qu'il cite tombent dans la région des bandes du système A (voir plus haut) et semblent bien être les mêmes, quoique les longueurs d'onde données par MESNAGE soient systématiquement plus grandes de 4 à 5 Å . Enfin HULTHEN et ZUMSTEIN⁽¹⁹⁾, étudiant les bandes de Ag H par absorption à travers un tube porté à 1700[•] et contenant de l'argent et de l'hydrogène, ont observé deux groupes de bandes qui coïncident exactement avec le début des séquences 0-0 des systèmes C et D . HULTHEN et ZUMSTEIN avaient supposé qu'il pouvait s'agir de bandes de Ag O mais ces bandes n'ont pas été observées par ceux qui ont étudié ensuite Ag H et Ag O dans d'autres sources.

-33-

II - ANALYSE DE VIBRATION

L'analyse de vibration de ces divers systèmes B,C,D et E est fondée sur les remarques qui suivent.

-34-

Dans le système B et le système E plusieurs têtes de séquences peuvent être déterminées de façon sûre. La tête de la séquence 0-0 se trouve alors identifiée facilement comme étant celle o` l'intervalle entre les têtes de 2 séquences successives change brusquement de valeur par suite du passage de la progression v' = 0 à la progression v'' = 0. Dans ces 2 systèmes les bandes n'ont qu'une seule tête.

Dans les systèmes C et D au contraire, on a une séquence extrêmement intense et très développée (6 à IO bandes). D'autres séquences n'apparaissent que si on augmente sensiblement la température (c'est-à-dire finalement le nombre de molécules absorbantes). Dans la séquence intense l'intensité des bandes décroît lentement à partir de la bande tête de séquence. Une telle répartition d'intensité permet d'affirmer que la séquence intense est la séquence 0-0 et que les distances interatomiques à l'équilibre de l'état supérieur et de l'état inférieur sont extrêmement voisines.

Pour les systèmes B,C et E le tableau de Deslandres se forme ensuite assez facilement et, à la précision des mesures (1 Käyser environ) on retrouve pour l'état inférieur, des niveaux de vibration identiques à ceux de l'état X, état inférieur du système A-X de la molécule Ag_2 . Dans le cas de D où l'on n'a aucune tête de séquence autre que celle de la séquence 0-0, (alors que dans C on arrive à observer la tête de la séquence 1-0), et où deux zones un peu embrouillées correspondent au passage de la séquence 0-0 à la séquence 0-1, puis à l² séquence 0-2, l'analyse n'est pas aussi sûre mais on peut considérer comme très probable que l'état inférieur de ce système ét aussi l'état X de la molécule Ag_2 . L'attribution de ces systèmes de bandes à la molécule Ag2 repose donc :

I°) Sur leur obtention de façon intense par <u>absorption</u> dans la vapeur d'argent, les seuls corps présent^s en quantité notable dans la phase gazeuse étant l'argent et l'argon (le carbone a une pression de vapeur extrêmement faible vers 1900-2000°)

2°) Sur le fait que l'état inférieur de ces quatre transitions électroniques a, à la précision des mesures, les mêmes niveaux de vibration que l'état X de Ag_2 . On peut donc considérer que les systèmes B, C, D, E, correspondent à des transitions B-X , C-X , D-X , E-X.

Le pouvoir séparateur insuffisant du spectrographe utilisé empêchait l'observation de l'effet isotopique vibrationnel qui toutefois diminuait la précision des mesures loin de l'origine des divers systèmes. Dans les systèmes B et E les bandes les plus éloignées manquaient visiblement de netteté.

Pour avoir le maximum de précision les constantes de vibration des états supérieurs B,C,D,E, j'ai utilisé le fait que les niveaux de vibration de l'état X sont connus avec une précision très supérieure par l'analyse du système visible A-X (à 0,1 kaysers près environ). Le nombre d'onde d'une bande est donné en effet par :

$$V_{n'n''} = V_e + G(v') - G''(v'')$$

Si G" (v") est connu, on voit qu'en l'ajoutant à $V_{v'v''}$ on arrive à $V_e + G'(v')$.

On peut alors faire la moyenne des valeurs de $V_e + G'(r')$ obtenues pour les diverses bandes de même r' puis trouver les constantes V_e , ω_e , $\mathcal{Z}_e \omega_e$, etc... qui représentent au mieux la suite des niveaux.

Pour chaque système je donnerai :
I°) Un tableau des longueurs d'onde des diverses bandes avec leur attribution.

2°) Un tableau des quantités $V_{\ell} + G'(v')$ classées par séquences, comportant également les valeurs moyennes pour chaque v' et les valeurs calculées à l'aide des constantes de vibration adoptées. Pour les systèmes É, seules les valeurs moyennes et les valeurs calculées sont données, en raison de l'encombrement du tableau complet.

Seuls les systèmes C et D méritent un examen plus détaillé.

<u>Système C</u> : lorsque l'absorption est faible, une séquence dégradée vers le rouge, très intense et très étendue apparaît d'abord (12 bandes ont été mesurées). Les premières bandes de la séquence ont deux têtes bien distinctes, mais l'écart entre les deux têtes va en diminuant quand on s'éloigne de la tête de séquence et, dès la cinquième bande, les deux têtes n'ont pu être séparées. Quand on augmente la température, deux autres séquences apparaissent successivement : d'abord une séquence située du côté des courtes longueurs d'onde, dont les dernières bandes apparaissent en premier et sont les plus intenses, la tête de séquence étant beauccup plus faible ; dans cette séquence aucune bande n'a deux têtes séparées. Enfin pour les plus fortes absorptions apparaît du côté rouge une troisième séquence dont la tête n'a puêtre obtenue et dont les trois premières bandes observées ont deux têtes séparées.

Les deux têtes de chaque bande doivent certainement être interprétées comme étant une tête R et une tête Q. Leur intervalle est donné (en négligeant les termes d'ordre supérieur) par (HERZBERG;⁽²⁰⁾ p.171

$$d = \frac{\left(B_{v''}'' + B_{v'}'\right)^2}{4\left(B_{v''}'' - B_{v'}'\right)}$$

d est grand parce que B" - B' (qui est positif) est petit. Des intervalles d observés on peut tirer quelques renseignements sur la valeur de d dans les autres bandes. Ces renseignements sont toutefois assez vagues car lorsque B" - B' est petit les termes d'ordre supérieur de l'énergie de rotation peuvent jouer un rôle très important. Nous avons toutefois procédé à l'extrapolation de la façon suivante : posant $\Delta B = B_{e}^{"} - B_{e}^{!}$ et $B_{m} = -\frac{B_{e}^{"} + B_{e}^{'}}{2}$, on obtient à l'aide de la formule ci-dessus : $1 - \frac{\Delta B + \alpha' \nu' - \alpha' \nu'}{2} \sim \Delta B + \alpha' \nu' (A + \frac{\Delta B}{2}) - \frac{\alpha'' \nu''}{4} (A - \frac{\Delta B}{2})$

$$\frac{1}{d} = \frac{ab + ab + b^{m} b^{n}}{\left(B_{m} - \frac{a^{n} b^{n} + b^{m} b^{n}}{2}\right)^{2}} \simeq \frac{B_{m}^{2}}{B_{m}^{2}} + \frac{B_{m}^{2}}{B_{m}} \left(1 + \frac{B_{m}}{B_{m}}\right) - \frac{B_{m}^{2}}{B_{m}^{2}} \left(1 - \frac{B_{m}}{B_{m}}\right)$$

et on peut représenter assez bien les valeurs mesurées en Kaysers de d en prenant

$$\frac{1}{d} = 0,08 + 0,125 v' - 0,075 v''$$

(voir : système C, I^o tableau)

Les valeurs de d ainsi évaluées permettent de calculer la position des têtes Q des bandes dont seule la tête R est observées (ce qui se produit quand d est trop petit). Lorsque la tête Q a été mesurée, j'ai adopté pour V_q la valeur moyenne :

 $\frac{V_3 \text{ mesuré } + V_R \text{ mesuré } - \text{ d calculé}}{2}$, valeur qu'on peut espérer un peu meilleure que V_0 mesuré.

L'analyse de vibration a ensuite été faite à l'aide des têtes Q c'est-à-dire pratiquement avec les origines des bandes. Même si l'extrapolation employée est un peu inexacte, les constantes de vibration obtenues sont certainement plus correctes que celles qu'on pourrait tirer de l'étude des têtes R.

Système D : comme pour le système C une unique séquence bien développée, dégradée vers le rouge et qui ne peut être que la séquence 0-0 apparaît d'abord ; mais elle ne devient vraiment intense que lorsque les parties les plus intenses des systèmes B,C et E absorbent la lumière de façon presque totale. En augmentant encore la pression partielle de vapeur d'argent, la séquence semble se prolonger vers le rouge après deux zones légèrement confuses. Vers les courtes longueurs d'onde aucune séquence n'apparaît : il est vrai qu'aux plus fortes absorptions le système E s'étend jusque là et masque peut-être des bandes qui seraient visibles autrement. Malheureusement dans ce système les bandes de la fin d'une séquence tombent en des positions voisines des bandes de la séquence suivante, ce qui explique les zones légèrement confuses. Celles-ci correspondent très probablement aux passages de la séquence 0-0 à la séquence 0-1 puis della séquence 0-1 à la séquence 0-2, bien qu'à première vue on pense avoir affaire à une séquence unique. L'incertitude sur les limites exactes entre lesquelles les bandes pointées appartiennent uniquement à l'une des séquences 0-0. 0-1 ou 0-2 ne permet d'utiliser à coup sûr que peu de bandes. Mais. en essayant les bandes incertaines dans les deux hypothèses possibles, j'ai pu préciser les limites des séquences.

Comme pour le système C les bandes avaient deux têtes au voisinage de la tête de la séquence O-O. Mais il n'a pas été possible de trouver avec certitude des têtes Q dans une autre séquence ce qui m'a empêché de déterminer les coefficients d'une formule d'extrapolation pour d. En principe, le $\frac{\Delta''}{B_{er}}$ devait être à peu près le mêmé que pour le système C, mais son emploi conduit à des résultats absurdes : ceci confirme la valeur uniquement empirique de la formule proposée pour le système C. Il ne faut pas oublier non plus que, pour le système D, ni l'attribution à Ag₂, ni l'analyse de vibration ne peuvent être considérées comme absolument certaines.

-38

TABLEAU	4	

Ag 2

Système B⇔X

Longueurs d'onde et nombres d'onde des bandes mesurées

עיי עי	0	1	2	3	4	5
0	2 791,96 35 806,6	2 806,89 35 616,1	2 821,94 35 426,2	2 837,04 35 237,7		
- 1	2 780,38 35 955,7		2 810;13 35 575,1	2 825,02 35 387,6	2 840,3 35 198,7	
2	2 \$68,89 36 104,9	2 783,49 35 915,5			2 828,32 35 346,3	2 843,2 35 160,7
3	(2 757,32) (36 256,4)	2 772,23 36 061,4				
4		2 761,07 36 207,2	2 775,62 36 017,4			ar - a an ann an Anna Anna Ann
5		2 750,14 36 351,1	2 764,58 36 161,2			
6			2 753,70 36 304,1			

Dans chaque case :

ţ,

Ière ligne : longueur d'onde en A

2ème ligne : nombre d'onde dans le vide en Kaysers.

.

.

ð

 Ag_2 Système $B \leftrightarrow X$

Tableau des quantités $V_{v'v''} + G''(v'') = V_e + G''(v')$

0

3

v#	0	1	2	3	4	5	Moyenne des co- lonnes pré cédentes	valeurs - calculées	Ecarts
0	35 902 , 6	35 903 , 3	35 903,2	35 90 3, 2	at.		35 903,1	35 902 , 7	+ 0,4
1	36 051, 7		36 052,1	36 053,1	36 051,5		36 053 , 1	36 10 52, 6	- 0,5
2	36 209,9	36 202 ,7			36 199,1	36 199,5	36 200 , 5	36 201,1	- 0,6
3		36 348,6					36 348 , 6	36 348,2	+ 0,4
4		36 494 , 4	36 494,4				36 494 , 4	36 493,9	+ 0,5
5		36 638,3	36 638,2				36 638,2	36 638,2	0
6			36 781,1			·	36 781,1	36 781,1	0

formule adoptée : $V_{2} = 35.827, 3.$ G' (v') = 151,3 (v + $\frac{1}{2}$) - 0,7 (v + $\frac{1}{2}$)² -40-

۶

<u>TABLEAU 6</u> Ag₂ Système **C-X**

ţ,

Longueurs d'onde et nombres d'onde des bandes mesurées

Bande	λ_{g} en A	λ_{arphi} en Å	ک _R en kay- sers	V p en kay- sers	d mesuré	d calculé	V a dopté
1-0 2-1 3-2 4-3 5-4 6-5 7-6	2 645, to 2 646,97 2 648,57 2 650,28 2 652,13 2 653,86 (2 655,79)		37 794,5 767,9 745,0 720,6 694,3 669,8 (652,5)			4,8 3,8 3,2 2,8 2,4 2,2 2,0	37 789,7) 764,1 741,8 717,8 691,9 667,6 (650,5)
0-0 1-1 2-2 3-3 4-4 5-5 6-6 7-7 8-8 9-9 10-10 11-11 12-12	2 656,79 2 658,38 2 660,03 2 661,80 2 663,52 2 665,11 2 666,81 2 668,74 2 672,73 2 674,71 2 676,85 2 678,88	2 657,49 2 658,97 2 660,45 2 662,06	37 638,2 605,7 582,4 557,4 533,2 510,8 486,9 459,7 403',8' 376,1 336,2 317,9	37 618,3 597,3 576,4 553,7	9,9 8,4 6;0 3,7	12,5 7,7 5,6 4,3 3,6 3,6 2,6 2,3 1,9 1,7 1,6 1,5	37 617,0 597,6 576,6 553,4 529,6 507,8 484,3 457,4 401,9 374,4 344,6 316,4
3-5 4-6 5-7 6-8 7-9 8-10 9-11 10-12 11-13 12-14 13-15 14-16 15-17	2 688,04 2 689,63 2 691,43 2 693,23 2 694,90 2 696,71 2 698,47 2 700,32 2 702,01 2 704,32 2 706,36 (2 708,79) (2 710,39)	2 688,91 2 690,25 2 691,82	37 190,8 168,8 144,0 119,1 096,1 071,2 047,0 021,7 36 998,5 966,9 939,1 (905,9) (884,1)	37 178,8 160,2 138,6	12 8,6 5,4	12,5 7,7 5,6 4,3 3,6 2,6 2,3 2,1 1,9 1,7 1,6 1,5	37 178,5 160,7 138,5 114,0 092,5 068,2 044,4 019,4 36 996,4 965,0 937,4 904,3 (882,6)

-41 -

 Ag_2 système $C \leftrightarrow X$

Vv'v"+6"/v") = Ve + 6'(v')

v'	Séquen- ce 1-0	Séquen- ce 0-0	Séquen- 0 ^{ce} 2	Moyen- ne	valeur calcu-	Ecart
0		37 713,0		37 713,0	37 713,1	-0,1
1	37 885,7	37 884,8		37 885,2	37 883,9	+1,3
2	38 051,3	38 053,6		38 052,4	38 052,5	-0,1
3	38 218,8	38 218,9	38 217,3	38 218,3	38 219,0	-0,7
4	38 383,3	38 382,4	38 384,2	38 383,3	38 383,3	0
5	38 544,7	38 546,6	38 545,5	38 545,6	38 545,5	+0,1
6	38 706,4	38 707,8	38 704,0	38 706,1	38 705,6	+0,5
7	(38 876,1)	38 864,4	38 862,6	38 863,5	38 863,5	0
8			39 017,9	39 017,9	39 019,3	-1,4
9		39 172,0	39 172,5	39 172,2	39 172,9	-0,7
10		39 324,1	39 324,6	39 324,4	39 324,4	0
11		39 472,7	39 477,4	39 475,1	39 473,8	+1,3
12		39 621,6	39 620,5	39 621,1	39 621,0	+0,1
13			39 766,2	39 766,2	39 766,1	+0,1
14			(39 905,2)	(39 905,2)	39 909,0	-3,8
15			(40 054,3)	(40 054,3)	39 049,8	+4,5

0

Formule adoptée : $y_c = 37626,9$

 $G'(v') = 172,9(v'+\frac{1}{2}) - 1,07(v'+\frac{1}{2})^2$

-42-

Ag₂ Système D ←→X

¢

Longueurs d'onde et nombres d'onde

-43-

Ban- de	λr	ÀQ	V _R	٧ _q	d
0-0 1-1 2-2 3-3 4-4 5-5 6-6 7-7 8-8 9-9	2 562,64 2 564,38 2 566,25 2 568,10 2 570,09 2 572,06 (2 574,20 2 576,60 (2 578,44) (2 580,29)	2 563,63 2 565,24 2 567,00 2 568,87	39 010,6 38 984,3 38 955,6 38 927,8 38 897,4 38 867,7 (38 335,4) 38 802,9 (38 771,0) (38 736,0)	38 995,6 38 971,0 38 944,0 38 916,9	15,0 13,3 11,6 10,9
1-2 2-3 3-4 4-5 5-6 6-7 7-8 8-9 9-10 10-11	(2 576,60) (2 578,44) (2 580,29) 2 582,26 2 584,33 2 586,30 2 588,50 2 590,58 (2 595,55)		(38 802,9) (38 771,0) (38 743,8) 38 714,1 38 683,2 38 653,7 38 620,9 38 589,9 (38 516.0)		
3-5 4-6 5-7 6-8 7-9 8-10 9-11 10-12 11-13	(2 592,21) (2 594,31) (2 596,42) 2 598,50 (2 600,48) 2 602,75 2 604,97 2 607,26 (2 609,89)		(38 565,6) (38 534,4) (38 503,1) 38 472,2 (38 442,9) 38 409,4 38 376,8 38 343,0 (38 304,4)		

TABLEAU 9

 Ag_2 Système $D \Leftrightarrow X$

Valeurs de $V_e + G'(v') - G''(o)$

v'	valeurstirées des mesures	valeurs valculées	écarts
0	39 010 , 6	39 010,8	- 0,2
1	175,4	175,2	+ 0,2
2	337,0	337,4	- 0,4
3	497,3	497,3	0,0
4	654 , 6	654,9	- 0,3
5	810,0	810,3	- 0,3
6	964	963,4	+ 0,6
7	40 114	114,2	- 0,2
8	263	262,8	+ 0,2
9	409	409,0	0
10	552	553,1	- 1,1
11	(689)	694,8	- 5,2

Valeurs calculées avec : $V_e = 39\ 023,7\ K$ G'(v') = 166,7 (v' + $\frac{1}{2}$) - 1,134(v'+ $\frac{1}{2}$)²

(rappelons que G" (o) = 96 K)

-45-

Ag₂ Système E ←→ X

Longueurs d'onde et nombres d'onde

Bande	λ Å	Vĸ	Bande	λ_{a}	Ϋк
7 4	2 176 65	40 364 0	0 2	2 514 61	30 755 6
	2 4 70,05	40 904,9	4 7	2 514,01	J9 755,0
4 - 2	(79,84)	(313,0)	1-5	17,55	709,6
		А. С.	2 - 4	20,59	661,3
1 - 0	2 482,00	40 277,9	3 - 5	23,76	611,5
2 - 1	85,25	225,3	4 - 6	26,93	561,8
3 -2	(88,06)	(179,9)			
			2 - 5	2 532,57	39 47 ³ ,7
0 - 0	2 490,72	40 136,9	3 - 6	35,46	428,8
1 - 1	93,71	088,8	4 - 7	38,72	378,1
			5 - 8	42,01	327,2
0 – 1	2 502,80	39-943,2	6 - 9	45,49	273,3
1 - 2	05,75	896,3			
2 - 3	08,82	847,3	3 - 7	2 547,35	39 244 ,6
3 - 4	11,84	799,5	4 - 8	50,41	197,5
			5 - 9	53,84	145,0
			6 -10	57,14	094,5
			7 -11	(60,85)	(038,0)

¢

e

 Ag_2 Système E \leftrightarrow X

Valeur de V_{Q} + G' (v')

v'	valeurstirées des mesures	valeurs calculées	écart
0	40 232,0	40 231,8	+ 0,2
1	374,6	374,8	- 0,2
2	513,0	514,7	- 1,7
3	651,7	651,6	+ 0,1
4	785 ,7	785,3	+ 0,4
5	915,7	916,0	- 0,3
6	41 043,8	41 043,6	+ 0,2
7	(166,1)	168,1	- 2,0

Valeurs calculées avec \Rightarrow $V_e = 40.159,14$

G' $(v') = 146,08 (v' + \frac{1}{2}) - 1,54 (v' + \frac{1}{2})^2$

Le niveau v' = 2 semble perturbé.

-ti

0

L'ensemble des résultats obtenus se trouve rassemblé dans le tableau final où j'ai rappelé également les résultats obtenus par Kleman ⁽⁵⁾ pour les états X et A.

Etat	Т _е	ω _e	ω _e x _e	We ye	$D = \frac{\omega_e^2}{4 \omega_e x_e}$
E	40 159 ,1	146,08	1,54	11	3 500
D	39 023,7	166,7	1,134	"	6 100
C	37 626,9	172,9	1,07	"	7 000
В	35 827,3	151,3	0,70	"	8 200
A	22 996,4	154,6	0,587	0,0022	10 200
Х	0	192,4	0,643	0,0003	14 400 [,]

TABLEAU	12
---------	----

¢

G

6

C. NATURE DES ETATS ELECTRONIQUES, PRODUITS DE DISSOCIATION

Rappelons les énergies en Kaysers des premiers niveaux de l'atome d'argent :

² S _{1/2}	0	² D _{5/2}	30240
² P°1/2	29552	² D _{3/2}	34714
² P°3/2	30472	² s _{1/2}	42556

L'état X correspond certainement à Ag⁻²S + Ag⁻²S ce qui fournit comme états possibles : un état $\frac{1}{\Sigma_{g}^{+}}$ et un état $\frac{3}{\Sigma_{u}^{+}}$

Nous éliminerons ce dernier probablement instable , comme l'est l'état correspondant des métaux alcalins.

Tous les systèmes que nous avons étudiés ayant X \sum_{g}^{+} comme état inférieur, les états supérieurs A,B,C,D,E doivent être singulets et \sum_{u}^{+} ou \prod_{u} en raison des règles de sélection $(u \Leftrightarrow g, + \leftrightarrow +, \qquad \Delta \Lambda = 0 \text{ ou } \pm 1, \text{ et la règle}$ moins stricte $\Delta S = 0$). L'aspect des systèmes (présence ou absence de têtes Q) fait penser que A serait un état \sum_{u}^{+} , B un état \sum_{u}^{+} , C un état \prod_{u}^{-} , D un état \prod_{u}^{-} et E un état \sum_{u}^{+} .

On a alors les possibilités suivantes (classées par énergie croissante des produits de dissociation et en ne citant dans chaque cas que les états \sum_{u}^{+} et \prod_{u} :

C

-48-

La correspondance est donc vraisemblablement celle que donne le tableau¹³ L'utilisation des énergies de dissociation obtenues par extrapolation permet de trouver la différence W entre l'énergie des produits de dissociation des états A, B, C, D, E et l'énergie de ceux de l'état X. Le tableau suivant donne ces valeurs et les compare aux énergies dés niveaux de l'atome d'argent :

Т	A	R	ł	F	AU	13
÷ .		Sec. 1	*.ee	W . /	a surface	1.45

Etat	Туре	Ŵ	Produits de dissociation supposés	Energie
x	$1^{1}\Sigma_{g}^{+}$	0	² s + ² s	0
A	${}^{1}\Sigma_{u}^{+}$	18800		29552
с		30200	$\int c_{S} + c_{P^{\circ}}$	30472
В	${}^{1}\Sigma_{u}^{+}$	29600		30240
D	¹ – 1 _u	30700	$\left\{ \begin{array}{c} 2 \\ S \\ \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{c} 2 \\ S \\ \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{c} 2 \\ \end{array} \right\} \left\{ \left\{ \left\{ 2 \\ \end{array} \right\} \left\{ \left\{ \left\{ 2 \end{array} \right\} \right\} \left\{ \left\{ 2 \\ \end{array} \right\} \left\{ \left\{ 2 \end{array} \right\} \left\{ 2 \right\} \left\{ 2 \end{array} \right\} \left\{ \left\{ 2 \end{array} \right\} \left\{ 2 \\ \\ \left\{ 2 \end{array} \right\} \left\{ 2 \end{array} \right\} \left\{ 2 \\ \\ \\ \left\{ 2 \end{array} \right\} \left\{ 2 \\ \\ \\ \left\{ 2 \end{array} \right\} \left\{ 2 \\ \\ \\ \\ \left\{ 2 \end{array} \right\} \left\{ 2 \\ \\ \\ \\ \left\{ 2 \end{array} \right\} \left\{ 2 \\ \\ \\ \\ \left\{ 2 \end{array} \right\} \left\{ 2 \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \left\{ 2 \end{array} \right\} \left\{ 2 \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ $	3471 5
E	$1 \sum_{u}^{+}$	29300	² s + ² s	42556

L)

Les deux seules anomalies sérieuses sont celles de l'état A et de l'état E. Pour l'état A, si on tenait compte de la formule complète avec $\omega_e \psi_e$ (qui est très grand), il n'existerait pas d'énergie de dissociation. En effet, les intervalles entre les niveaux donnés par cette formule ne peuvent pas s'annuler pour v réel et positif. Aussi peut-on admettre que la valeur vraie de l'énergie de dissociation est nettement supérieure à 10200 kaysers (valeurs calculée par $D = \frac{\omega_e^2}{4 x_e \omega_e}$), ce qui permet d'aboutir à un très bon accord. Pour l'état ω_e , nous ne pouvons invoquer aucune raison précise au désaccord. On peut évidemment supposer qu'il s'agit d'un état $3 \sum_{u}^{+}$ correspondant à l'hypothèse 4 ou 2.

Mais il est au moins aussi probable de supposer que l'extrapolation n'est pas valable, comme pour l'état A.

MOLECULE Al Au

Lorsqu'on place un alliage d'aluminium et d'or dans le four de King, on observe deux systèmes de bandes extrêmement intenses, l'un dans le rouge (5800 Å à 6600 Å) que nous appellerons système A, l'autre dans le bleu (4450 Å à 4700 Å) que nous appellerons système B. Il apparaît également des bandes beaucoup plus faibles dans le violet. Les bandes de Au₂ sont à peu près invisibles, sauf si l'alliage est très pauvre en aluminium, ou si on surexpose les systèmes A et B de Al Au. Rar contre, il est pratiquement impossible de se débarrasser des bandes de AI H.

L'attribution de ce spectre à Al Au repose uniquement sur les conditions d'obtention (nécessité de la présence d'aluminium et d'or), mais peut être considérée comme certaine.

I - SYSTEME A

L'analyse de la structure de vibration de la plus grande partie de ce système est très facile. Les séquences, dégradées vers le violet, sont bien développées et sont formées de bandes très groupées, dégradées aussivers le violet (cas des séquences 1-0, 0-0, 0-1, 0-2, 0-3, etc....).

Mais dans la séquence 1-0 on remarque déjà que les bandes sont de plus en plus serrées quand on s'éloigne de la tête de séquence, ce qui manifeste la tendance à une inversion du dégradé de la séquence. Des "bandes de queue" ("tail bands") doivent se former et on en devine quelques unes. Dans la séquence 2-0 l'inversion du dégradé de la séquence apparaît très vite (bande 6-4 confondu.^e avec la bande 7-5) ; et des bandes de queue dégradées vers le violet ont pu être observées jusqu'à 13-11 (la bande 13-11 a d'ailleurs une deuxième tête faible du côté des courtes longueurs d'onde). La bande 14-12 se réduit à une sorte de raie très intense, la bande 15-13 est diffuse et sans tête nette; enfin les bandes que je pense être les bandes 16-14, 17-15, etc.., ont une tête faible mais perceptible et sont dégradées vers le rouge. Le fait que la séquence 2-0 se trouve en partie entre les deux raies du sodium (impossibles à supprimer) nous a gêné, et la raie 5896 nous a empêché de pointer certaines têtes (IO-8 et 2-0 en particulier)

Les résultats des mesures sont donnés dans le tableau 14 Toutes les bandes avec v < 9 sont bien représentées avec des écarts plus petits que 0,3 K par l'équation :

 $V_{v'v''} = 162.62, 19 + 347, 92(v'+\frac{1}{2}) - 1, 92(v''+\frac{1}{2})^{2} - 332, 59(v''+\frac{1}{2}) + 1, 14(v''+\frac{1}{2})^{2}$

Des écarts importants se produisent pour les bandes de queue de la séquence 2-0 ayant v' >> 9. Comme nos mesures portent sur les têtes et non sur les origines des bandes, ces écarts peuvent être dûs au changement de sens du dégradé des bandes dans cette région. une Mais modification à partir de v' = 9 de la loi que suivent les niveaux de l'état supérieur A est cependant probable. La recherche systématique : des bandes de queue des autres séquences serait nécessaire pour conclure.

Sur les clichés à grande dispersion faits à Bellevué, les raies de rotation peuvent être assez facilement séparées dans la bande 0-0 car la bande 1-1, nettement moins intense, est la seule autre bande d'intensité appréciable de la séquence. La bande semble n'avoir qu'une branche P et une branche R ; il s'agirait donc d'une transition $1 \sum_{i=1}^{1} \sum_$

La structure de rotation commence à se distinguer (raie à laquelle nous donnerons le^{N} partir de 1 Å de la tête de bande, les raies P et R apparaissant confondues. Les raies P et R ne commencent à se distinguer l'une de l'autre que 4 ou 5 Å plus loin (raie N°30 environ). On peut suivre ensuite sans difficulté les branches P et R de la bande O-O jusqu'aux raies n°180 au moins. Pour faire une analyse de rotation en l'absence de branche Q, il faudrait pouvoir étudier une autre bande ayant un niveau commun avec la bande O-O. Mais toutes les autres séquences sont très encombrées : dans les bandes 1-0 et O-1 par exemple , on peut distinguer une structure plus ou moins nette près de la tête sans pouvoir séparer les raies P et les raies R ; puis les autres bandes de la séquence brouillent tout ; enfin , très loin de la tête, on peut prélever parmi les nombreuses raies qui apparaissent séparéés, dés séries de raies correspondant aux diverses bandes de la séquence. L'expérience nous a montré que dans ces conditions aucune analyse complète et sûre ne pouvait être faite.

Nous nous sommes contenté de cher**she**r la valeur de $B'_{v'} - B''_{v''}$ dans plusieurs bandes. En effet, l'équation bien connue qui fournit les nombres d'onde des raies de rotation :

$$V = V_o + (B''_{u''} + B'_{u'})m - (B''_{o''} - B'_{u'})m^2$$

peut aussi s'écrire :

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}_{\mathsf{E}} - (\mathcal{B}_{\mathsf{D}''}' - \mathcal{B}_{\mathsf{D}'}') (m - m_{\mathsf{E}})^2$$

 \mathcal{V}_t étant le nombre d'onde de la tête et m_t le numéro de la raie coïncident avec la tête (cf. aussi p -125). Cette relation écrite sous la forme :

$$\sqrt{|v-v_t|} = \sqrt{|B_{1'} - B_{n''}|} \cdot |m - m_t|$$

montre que $\sqrt{B'-B''}$ est égal à la pente de la droite obtenue en portant $\sqrt{|V-V_t|}$ en fonction du numéro de la raie (compté à partir d'une raie arbitraire). C'est ce que nous avons fait pour les bandes 0-0, 0-1 et 1-0 en pointant les raies larges formées par l'ensemble d'une raie P et d'une raie R. Dans la séquence 0-0 les raies séparées de numéros élevés ont été également pointées. Nous ne donnons le tableau et la droite obtenue pour les trente premières raies (tableau 17, figure 9) que pour la bande 0-0 à titre d'exemple. Les calculs ont pu être faits avec les nombres d'onde dans l'air, car les différentes de nombres d'onde utilisées sont faibles.

 Bande
 0 - 1
 0 - 0
 1 - 0

 B' - B''
 0,0072
 0,0066
 0,0057

Les résultats sont (à 1% près probablement) :

D'où :

 $B'_{0} - B''_{0} = 0,0066$ $\alpha'_{\ell} = 0,0009$ $\alpha''_{\ell} = 0,0006$ et $B''_{\ell} - B''_{\ell} = 0,00675$

II - SYSTEME B

Le système B comporte essentiellement une séquence extrêmement intense dégradée vers le rouge et formée de bandes dégradées vers le rouge, qui ne peut être que la séquence 0-0. A partir de la troisième bande de la séquence, les bandes ont deux têtes dont l'intervalle diminue lorsqu'on s'éloigne de la tête de la séquence, la tête de plus grande longueur d'onde devenant de moins en moins nette. Ceci s'explique aisément en supposant qu'il s'agit d'une tête R et d'une tête Q (la tête Q étant de plus grande longueur. d'onde), et qu'en remontant vers la tête de séquence $B_{\mu,\mu}^{\mu} - B_{\mu}^{\prime}$ diminue . Ceci est confirmé par le changement de sens du dégradé et l'apparition d'une deuxième tête dans la bfanche Q des bandes 1-1 et 0-0, les têtes R correspondantes étant de plus en plus éloignées des têtes Q. Il semble même que, dans la bande 0-0, deux têtes apparaissent dans la branche P, mais elles sont en partie masquées par la tête R de la bande 1-1 . Nous rentrerrons à Herzberg (20) (p.174) pour l'explication de la formation de ces têtes supplémentaires dues aux termes en D $J^{a}(J + 1)^{2}$ dans l'expression de l'énergie de rotation lorsque $B_{w'}^{"}$ - $B_{v'}^{!}$ est petit.

Vers le rouge, on trouve assez loin une autre séquence nattement moins intense et d'aspect similaire. Far contre, aucune autre bande n'a pu être observée du côté violet ou l'on est d'ailleurs gêné par des bandes de AI H. La séquence observée vers le rouge est trop loin pour qu'on puisse la considérer comme étant une partie éloignée de la séquence O-1. Par contre, en supposant qu'il s'agisse de la séquence O-2, on peut trouver une numérotation (cf. tableau 15°) telle que l'état inférieur ait les mêmes niveaux de vibration que l'état inférieur X du système A, état qui doit être l'état normal de la molécule. La répartition d'intensité apparaît ainsi absolument normale car $B_{L}^{\circ} - B_{L}^{\circ} \simeq 0$ entraîne

 $\overline{\delta} = r_e^{\prime} - r_F^{\prime} \simeq \omega$. Or $\overline{\delta} = 0$ entraîne à son tour, comme l'a déjà remarqué Wehrli $\binom{44}{}$, que les bandes de v' - v" impair ont une intensité nulle. Si l'on avait $\omega^{\prime} = \omega^{\prime\prime}$, seule la séquence 0-0 existerait ; mais ici la différence $\overline{\omega}^{\prime} = \omega^{\prime\prime}$ est assez grande pour permettre l'apparition de la séquence 0-2. Cette séquence 0-2 n'a pu être observée qu'à partir de la bande 2-4 qui comporte deux têtes Q, ainsi d'ailleurs que la bande 3-5. Au delà , les bandes ont simplement une tête Q et une tête R et sontdégradées vers le rouge.

Le tableau 45 donne le résultat des mesures. Les têtes Q (qui sont pratiquement confondues avec les origines des bandes) sont assez bien représentées jusqu'à v' = 7 avec des écarts de l'ordre de 0,4 K par la formule :

$$\mathcal{V}_{\nu'\nu''} = 22 491,3 + 290,9(\nu'+\frac{1}{2}) - 2,95(\nu'+\frac{1}{2})^2 - 332,59(\nu''+\frac{1}{2}) + 1,14(\nu''+\frac{1}{2})^2$$

Il semble qu'ensuite les niveaux de l'état B se resserrent plus vite que ne l'indique la formule, qui peut vraisemblablement être améliorée.

II - SYSTEME C

Lorsqu'on augmente fortement le temps de pose, on peut obţenir avec le spectrographe Cojan quelques bandes dans la région 4000-4200 Å. Ces bandes, quoique mesurées avec peu de précision, semblent bien

-55-

constituer un système ayant pour état inférieur l'état X déjà trouvé dans les systèmes A-X et B-X. Malheureusement la séquence 0-0 est masquée par la bande de Al H ayant sa tête à 4067 Å. Dans ces conditions, l'analyse proposée, bien que pratiquement certaine, ne peut être considérée comme définitivement établie.

Le tableau $\mathcal{A}6$ donne les résultats des mesures. On peut simplement en tirer les valeurs peu précises (à 1 ou 2 kaysers près) de \mathcal{V}_{ao} et de \mathcal{W}_{a} :

$$V_{00} = 24584$$

 $W_{0} = 250$ ($w_{e} \times c \times 2(?)$)

IV - NATURE DES ETATS ELECTRONIQUES. PRODUITS DE DISSOCIATION

Rappelons les énergies en Kaysers des premiers niveaux des atomes Au et Al .

Au :

Ċ

0	S1/2	Al :		0	P1/2
9161	D5/2		:	111	2 P.1/2
21435	² D _{3/2}			25347	251/2

L'étăt fondamental de la molécule AI Au correspond certainement à Au S + Al ${}^2p^\circ$ ce qui rend possibles les états moléculaires suivants : ${}^1\Sigma^+$, ${}^1\Pi^-$, ${}^3\Sigma^+$, ${}^3\Pi^-$. Le système A-X étant sans branche Q, ceci impose d'identifier l'état X à l'état ${}^1\Sigma^+$.

Les deux hypothèses principales pour les états excités sont :

I°) Au ${}^{2}D$ + Al ${}^{2}p$ qui donne entre autres deux états ${}^{7}\Sigma^{+}$, et trois états ${}^{4}\Gamma$?

2°) Au ${}^{2}S$ + AI ${}^{2}S$ qui donne un état ${}^{1}\Sigma^{+}$ et un état ${}^{3}\Sigma^{+}$

Comme on le voit, la première hypothèse est capable de fournir un état $\frac{1}{\sum}^{+}$ pour A et un état $\frac{1}{\sum}$ pour B (branches Q), et il reste encore un état $\frac{1}{\sum}^{+}$ disponible, qui pourrait correspondre à l'état C (pas de branches Q).

1

Mais l'état C étant situé au-dessus de l'état 77, l'état C correspond plus probablement à l'état 75^+ de la deuxième hypothèse.

L'absence de tout renseignement sur l'énergie de dissociation empêche de discuter sérieusement l'état B. Par contre, en admettant les énergies de dissociation extrapolées, on trouve que les produits de dissociation de l'état A et de l'état B se trouvent respectivement 4400 K et 5300 K environ au dessus de ceux de l'état X, ce qui constitue un argument en faveur de l'hypothèse 1 pour les états A et B. Il semble même qu'on puisse préciser davantage et dire que la dissociation des états A et B donne AI 2p + Au ${}^2D_{5/2}$.

TABLEAU 18

Molécule Al Au . Ensemble des résultats

Etat	Ve	ω _e	W _e x _e	$D = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e}$
С	24 584	250	2 (?)	
В	22 491,3	290,9	2,95	7 200
A	16 262,19	347 ,9 2	1,92	15 800
Х	0	332,59	1,14	24 400
Į				{

-58-

	Tableau 14 Alau système	A
Banda	V _{en K}	λ en Å
6-4 7-5 5-3 8-6 4-2 9-7 3-1 11-9 12-10 13-11 14-12 -{	16 968,80 967,41 966,80 964,36 963,08 959,75 950,11 940,44 928,56 914,45 913,90	5 - 891 ,54 92,02 92,23 93,08 93,52 94,68 98,07 5 901,40 05,54 10,46 10,65
8-7	650,87	6 004,03
7-6	50,13	04,30
6-5	47,94	05,09
5-4	44,14	06,46
4-3	'38,71	08,42
3-2	31,85	10,90
2-1	23,38	13,96
1-0	13,61	17,50
2-2	16 295,79	6 134,86
1-1	283,28	39,57
0-0	269,75	44,68
3-4	15 982,80	6 255,00
2-3	969,75	60,11
1-2	955,23	65,80
0-1	939,39	72,03
6-8	15 697,70	6 368,60
5-7	687,58	72,71
4-6	675,38	77,67
3-5	661,58	83,29
2-4	646,20	89,56
1-3	629,54	96,38
0-2	611,50	6 403,77
8-11	15 406,39	6 489,02
7-10	397,09	92,94
6-9	385,98	97,63
5-8	373,20	6 503,03
4-7	358,70	09,17
3-6	342,67	15,97
2-5	325,15	23,42
1-4	306,05	31,56
0-3	285,69	40,26

~

đ

•

+

ŝ

-59*

ŧ

Ö

٨

Tableau 15. Al Au Système B.

Bande	λφ	$\lambda_{\varphi'}$	λ_{R}	$\mathcal{V}_{\mathcal{Q}}$	$v_{\varphi'}$ - v_{φ}	VR-Yg
0-0 1-1 2-2 3-3 4-4 5-5 6-6 7-7 8-8 9-9	4 449,14 458,06 467,84 478,32 489,67 501,62 514,57 528,76 543,47 558,76	4 447,45 , 457,80	4 440,11 451,98 463,73 475,53 487,67 500,33 513,63 527,80 542,85 558,44	22 470,0 425,0 375,9 323,6 267,1 208,0 144,3 074,9 003,5 21 929,7	8,5 1,3	45,70 30,6 20,6 13,9 9,9 6,4 4,6 (4,6) 3,0 1,5
1-2	4 524,32	?	invisible	22 096;61		anglerinn provinsi and angle a
2-4 3-5 4-6 5-7 6-8 7-9 8-I0	4 601,7 611,55 622,66 634,55 647,24 661,05 675,84	4 518,65 511,16	 4 593,15 618,54 631,86 645,71 659,89 674,99 	21 725,0~ 678,6 626,5 571,0 512,1 448,7 380, 6	15,4 1,9	41,5 19,3 12,5 7,1 5,3 3,9

Tableau 16 - Al Au

Système C

Bande	λ Å	Vк
4 - 2	4 019,0	24 875
1 - 0 2 - 1 3 - 2	4 027,5 40,5 55,0	. 2 4 827 747 654
0 - 0	4 066,5	2 4 584
0 - 1 1 - 2 2 - 3	4 122,0 35,6 50,0	24 253 174 089
$ \begin{array}{r} 0 - 2 \\ 1 - 3 \\ 2 - 4 \end{array} $	4 178,2 191,8 207,0	2 3 927 849 763

Holécule ALAu Système A, raies de rotation

N° raie	λ _Å	V=1∕∕ daņs l'air	V - Viste	$\sqrt{\gamma - \gamma_{tite}}$
Tête	6 144,699	16 274,19	0	0
0 5 10 15 20 27 30 35 R 40 P R 40 P R 55 P R 55 P R 55 P R 55 P R 55 P R 55 P R 10 P R 10 P R 10 P R 10 27 30 27 30 35 P R 10 15 20 27 30 35 P R 40 P R 10 15 20 27 30 35 P R 40 P R 10 15 20 27 30 35 P R 40 P R 10 15 20 27 30 35 P R 40 P R 10 10 10 10 20 27 30 25 P R 40 P R 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10	6 143,610 43,036 42,334 41,501 40,559 39,024 38,307 37,046 36,923 35,626 35,511 34,079 33,961 32,438 32,291 30,660 30,517 28,794 28,625 24,684 24,472 20,112 19,875 15,109 14,808 09,681 09,306 6 094,326 93,670	$\begin{array}{c} 16 \ 277,07 \\ 78,59 \\ 80,45 \\ 82,66 \\ 85,16 \\ 89,24 \\ 91,13 \\ 94,49 \\ 94,81 \\ 98,25 \\ 98,56 \\ 16 \ 302,37 \\ 02,68 \\ 06,73 \\ 07,12 \\ 11,45 \\ 11,84 \\ 16,43 \\ 16,43 \\ 16,43 \\ 16,88 \\ 27,37 \\ 27,94 \\ 39,54 \\ 40,20 \\ 52,94 \\ 53,74 \\ 67,46 \\ 68,47 \\ 16 \ 408,70 \\ 10,47 \\ \end{array}$	2,88 4,40 ^{$-$} 6,26 8,47 10,97 15,05 16,94 20,30 20,62 24,06 24,37 28,18 28,49 32,54 32,93 37,26 37,65 42,24 42,69 53,18 53,75 65,35 66,01 78,75 79,55 93,27 94,28 134,51 136,28	1,697 2,098 2,502 2,910 3,312 3,879 4,116 4,506 4,541 4,905 4,937 5,308 5,7385 6,1041 6,1360 6,4992 6,5338 7,2925 7,3314 8,0839 8,1247 8,8741 8,9191 9,6576 9,7098 11,5978 11,6739

a

¢

.

Þ

4

-60-



MOLECULE Au Mg

L'obtention du spectre de la molécule Au Mg est assez difficile en raison sans doute de la grande volatilité de Mg. Les spectres sont d'intensité très variable, même en cherchant à garder fixes les conditions expérimentales. Il semble toutefois que, le magnésium distillant vite de toute façon , on ait intérêt à monter très vite en température pour que la pression partielle d'or soit suffisante avant que tout le magnésium se soit évaporé. La durée d'émission du spectre caractéristique de Au Mg est alors de une ou deux minutes et il est nécessaire de recharger plusieurs fois le four pour avoir un bon cliché avec le spectrographe à réseau de Rowland . Le spectre est difficile à mesurer car les têtes de bande manquent souvent de contraste.

L'attribution à Au Mg du spectre obtenu repose principalement sur les conditions d'obtention. En effet le magnésium est formé de trois isotopes mais l'isotope de masse 24 est 7 fois plus abondant que chacun des deux autres (de masses 25 et 26). Aussi les bandes des molécules formées avec les isotopes 25 et 26 **s** nt-elles trop faibles pour être observées commodément sur le fond dû aux autres bandes. En examinant avec soin l'endroit où devrait se trouver une bande isotopique, on constate en général qu'il s'y trouve une légère variation d'intensité pouvant être attribuée à la bande cherchée , mais qui n'aurait pas été remarquée sans cela.

-62-

I - ANALYSE DE VIBRATION

Le spectre observé consiste en deux systèmes de bandes empiétant partiellement l'un sur l'autre. Dans la zone commune se trouve en plus une bande de Mg H qui empêche de pointer vertaines bandes. Les bandes ainsi que les séquences des deux systèmes sont dégradées vers le violet. Chaque bande a deux têtes distantes de 3 à 6 kaysers . Comme nous le verrons, il s'agit d'une tête de branche Q et d'une tête de branche P.

L'analyse se fait facilement, mais le manque de contraste n'a permis de mesurer au comparateur qu'un nombre restreint de bandes. D'autres (dont la longueur d'onde est donnée avec une seule décimale) ont été mesurées sur un agrandismement effectué sur papier ultra-dur. De nombreuses autres bandes très faibles ont été observées mais n'ont pas été mesurées car leur pointé aurait été trop imprécis. Ce sont les têtes Q, toujours très proches des origines des bandes, qui ont été utilisées pour l'analyse. Quand la tête P est seule observée, le nombre d'onde de la tête Q en a été déduit en utilisant pour $V_Q - Y_P$ la valeur trouvée dans les bandes voisines. Les tableaux 19 et 20 donnent les résultats des mesures pour les deux systèmes que nous appellerons A et B. Voici les formules représentant ces résultats :

$$A \qquad \mathcal{V}_{u'v''} = 18\ 392, 0 + 341, 7\left(v' + \frac{1}{2}\right) - 3, 3\left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 - 308, 2\left(v'' + \frac{1}{2}\right) + 1, 1\left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2$$

$$B \qquad \mathcal{V}_{v'v''} = 19491,4 + 338,5(v'+\frac{1}{2}) - 1,46(v'+\frac{1}{2})^2 + 0,009(v+\frac{1}{2})^2 \\ - 307,6(v''+\frac{1}{2}) + 1,1(v''+\frac{1}{2})^2$$

Les états inférieurs des deux systèmes ont des constantes très voisines. Il s'agit donc vraisemblablement du même état électronique, qu'on peut supposer être l'état normal. Les deux états supérieurs ont pratiquement le même ω_e mais les $\omega_e z_e$ sont assez différents.

Ces formules doivent d'ailleurs pouvoir être sérieusement améliorées.

II - ANALYSE PARTIELLE DE ROTATION

Nous n'examinerons que la bande O-O du système A, les autres bandes n'ayant pu être obtenues à grande dispersion avec une intensité suffisante. La séparation des raies est nettement moins facile que dans le cas du système A de Al Au et la sous-exposition n'améliore pas la situation. Comme dans le cas de Al Au, la bande O-O est la seule bande intense de la séquence O-O . Cette bande a deux têtes (une tête P et une tête R) espacées de 3,238 kaysers. On ne peut commencer à suivre une série de raies de rotation qu'à partir de la raie située à 10 kaysers de la tête P (raie qui sera numérotée zéro) . On a plusieurs battements entre la série des raies P et R et celle des raies Q, avec des minima non nuls. Entre la 22° et la 25° raie, on peut distinguer les deux séries de raies l'une de l'autre..Ceci se reproduit entre la 33° et la 36° raie puis entre la 42° et la 62° raie, etc....

Le tableau 21 donne une partie des résultats obtenus (avec les nombresd'onde calculés dans l'air). Les numéros ont été attribués à la série qui domine dans les zones de battements et qui est la série des raies P et R (les raies P et R coïncident dans toute la zone spectrale mesurée). On peut en tirer la numérotation des raies Q grâce à un décalage d'une unité à chaque passage par une zone de battements.

Portant $\sqrt{v_{\beta,R}} - v_{\overline{e}\overline{e}\overline{e}\rho}$ en fonction du numéro pour les raies de la série P,R, (cf. p. 53) et de même $\sqrt{v_Q} - v_{\overline{e}\overline{e}\overline{e}_Q}$ en fonction du numéro pour les raies de la branche Q, nous obtenons deux droites parallèles dont la pente donne $\sqrt{B'_{\phi} - B''_{\phi}} = 0, 101$, d'où $B'_{\phi} - B''_{\phi} = 0,0102$.

En inversant les rôles des deux séries de raies (Q à la place de P,R et inversement) on obtient deux courbes ayant des courbures nettement visibles et de sens opposés, ce qui confirme l'attribution proposée .

-64-

Vonnaissant ;

 $V_{GEQ} - V_{GEP} = 3,238 = \frac{(B'_o + B''_o)^2}{4(B'_o - B''_o)}$ on peut obtenir;

$$B'_{e} \simeq B'_{o} = 0,186$$
$$B''_{e} \simeq B''_{o} = 0,176$$

ce qui correspond à :

$$\mathcal{I}_{e}^{\prime} = \frac{4.106}{\sqrt{B_{e}^{\prime}M_{A}}} = 2,05 \text{ Å} \qquad (M_{A} = 2.1,4)$$

$$\mathcal{I}_{e}^{\prime\prime} = \frac{4.106}{\sqrt{B_{e}^{\prime\prime}\mu_{A}}} = 2,12 \text{ Å}$$

L'addition des rayons atomiques de Goldschmidt $(45)_{de}$ l'or et du magnésium (relatifs à une coordinence 12) donnerait une distance interatomique d'équilibre de 3,04 Å, très supérieure à celle r" que nous avons obtenue pour l'état normal de la molécule. Par contre, l'addition des rayons ioniques (relatifs à une coordinence 6) donne 2,15 Å, valeur très voisine de r". Ce fait est normal. En effet il est déjà prévu dans les métaux ou alliages à l'état solide de réduire les rayons atomiques quand la coordinence diminue. Cette réduction, de 3% pour la coordinence 8, de 4% pour la coordinence 6, monte à 12 % pour la coordinence 4. Il n'est donc pas surprenant d'observer une réduction très supérieure pour une liaison avec un seul autre atome ; les deux ions métalliques doivent être pratiquement en contact et être entourés par le nuage des trois électrons de valence assurant la liaison.

-65-

III - NATURE DES ETATS ELECTRONIQUES, PRODUITS DE DISSOCIATION

Donnons le tableau des premiers niveaux d'énergie des atomes Au et Mg :



L'état X correspond sans doute à Au²²S + Mg ¹S qui est susceptible de donner simplement un état ${}^{2}\Sigma^{+}$. Les états excité s A et B doivent donc être des états ${}^{2}\Pi$ car nous avons des branches Q. La combinaison Aù ${}^{2}D_{+}Mg$ ¹S fournit : ${}^{2}\Sigma^{+}2\Pi, {}^{2}\Lambda$; et la combinaison Aù ${}^{2}S + Mg^{3}P$ y ajoute les états suivants : ${}^{2}\Sigma^{+}$ ${}^{2}\Pi, 4\Sigma^{+}, 4\Pi$. Nous obtenons donc les deux états ${}^{2}\Pi$ souhaités. Nous remarquerons aussi l'existence possible de deux états ${}^{2}\Sigma^{+}$ pouvant donner des transitions avec l'état normal ${}^{2}\Sigma^{+}$. Les systèmes de bandes correspondants pourraient se trouver dans l'infra-rouge, car les états Σ sont souvent situés en dessous des états Π fournissant les mêmes produits de dissociation.

CL.

En utilisant les énergies de dissociation extrapolées, on trouve que les produits de dissociation de l'état A et de l'état B sont respectivement situés à 5800 K et à 17600 K audessus de ceux de l'état X. Ce résultat cadre bien avec les hypothèses que nous venons d'émettre. D'autre part, les séries de raies de rotation observées se compliquent à partir du numéro 60 environ ; les raies Q en particulier semblent se dédoubler et des séries de raies faibles apparaissent, comme cela doit se produire pour une transition $2\eta - 2\Sigma$. Malheureusement cet ensemble de raies est trop fonfus pour qu'on puisse en tirer des arguments précis.

-66-

En réalité une autre hypothèse paraît plus probable que la précédente : les deux systèmes A et B pourraient être un geul et même système ${}^{2}\Pi - {}^{2}\Sigma$, avec un écart très grand entre les deux sous-niveaux A et B de l'état ${}^{2}\Pi$ *****. L'écart entre les deux sous-niveaux de l'état 2 D de l'atome d'or étant aussi très grand, le couplage pour l'état ${}^{2}\Pi$ doit être intermédiaire entre les cam a et c de Hund $({}^{20},46)$. Ceci permet d'expliquer aisément que les constantes d'anharmonicité des sous-niveaux A et B soient nettement différentes. En effet, dans ce cas, A doit correspondre à ${}^{2}D_{5/2}$ et B à 2 D ${}_{3/2}$. Dans cețte hypothèse l'intervalle δ entre les sous-niveaux $X_{\rm A}$ et $X_{\rm B}$ ne peut être évalué. Au contraire dans la première hypothèse (états doublets très serrés) on aurait $\delta = 0$

* et un écart probablement faible entre les 2 sous-niveaux XA et XB dex 2

Bande	λ_{Q}	λ_{P}	V_Q	$V_{\varphi} - Y_{P}$
1 - 0 2 - 1 3 - 2	5 333,73 327,3 322,2	5 334,79 " 323,1	18 743,4 766,1 784,2	3,7 " 3,4
0 - 0	5 430,81	5 431,84	18 408,3	3,4
0 - 1 1 - 2	5 522,63 "	5 523,58 5 514,00	18 102,3 133,7	3,1 (3,1)
0- 2 1 - 3 2 - 4	5 616,93 "	5 617,78 607,09 598,40	17 798,4 832,4 860,0	2,7 (2,7) (2,7)

-68_

Molécule Au Mg . Système A

TABLEAU 20

Molécule Au Mg , système B

Bande	λ _Q	λ_{P}	ν _Q	VQ-Vp
4 - 1 5 - 2 6 - 3 7 - 4 8 - 5 9 - 6 10 - 7	4 870,19 65,30 60,30 55,39 50,75 46,09 41,75	" 4 861,71 56,72 52,07 47,46 43,08	20 527,4 548,0 569,2 590,0 609,7 629,5 648,0	" 6,0 5,7 5,6 5,8 5,7
2 - 0 3 - 1 4 - 2 5 - 3 6 - 4 7 - 5	4 955,3 49,19 43,19 37,8 32,2 26,5	" 4 950,56 44,51 " "	20 174,8 199,7 224,2 246,2 269,4 292,9	" 5,6 " "
1 - 0 2 - 1 3 - 2 4 - 3	5 038,35 31,43 24,69 18,1	5 039,50 32,63 25,94 "	19 842,3 869,6 896,2 922,1	4,6 4,8 4,9 "
0 - 0	5 125,02	5 126,15		4,3

a

ø

Au Mg Système A, raies de rotation (bande o-o)

N° raies Pet R	N° raies Q	λ	الم dans l'air	VP-Vite P	Va ^{-V} tèle Q
Tête P	Tête Q	5 431,708 5 430,753	18 410,415 18 413,653	0	0
0 5 6 14 15 21 22 23 24 28 32 42 47 52 57 62 72	0 6 7 16 17 24 25 26 38 56 61 66	5 428,558 27,487 27,260 25,203 24,922 23,097 22,938 22,778 22,638 22,447 22,321 22,115 20,688 19,192 18,114 15,015 12,724 10,269 10;064 07,670 07,494 04,940 04,812 5 399 019	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	3,2635 3,7839 3,8845 4,6984 4,7990 5,4068 5,5062 5,6074 5,7073 6,0178 6,5207 7,5335 8,0356 8,5413 9,0464 9,5487	2,7286 3,3287 3,4425 4,3401 4,4487 5,1520 5,2494 5,3511 6,5539 8,3921 8,8995 9,4000
14	*	5 533,013	£1,004	10,777	



Molécule Au Mg - Ensemble des résultats.

Etats					<u>ω</u> 2
	e	ω _e	e.e	e ^y e	$D = 4 \omega_e x_e$
B	19 491,4 +S	338,5	†, 46	ọ,009	19 600
A	18 392,0	341,7	3,3	/	8 900
Х _В	0 + 5	307,6	1,1		21 500
X _A	0	308,2	1,1	/	21 500

Q

-71-
CONCLUSION

On peut résumer de la façon suivante l'état actuel de l'étude des spectres des molécules diatomiques formées par les métaux de la famille du cuivre, entre eux ou avec les métaux des colonnes voisines de la classification de Mendeleieff.

I°) Molécule Cu₂ : Deux systèmes de bandes ont été étudiés dans le visible $(2,\overline{3})$. Aucun système de bandes n'a été découvert dans l'I.R. proche ($\lambda \leq 9000$ Å). Par contre j'ai observé dans l'U.V. trois ou quatre systèmes de bandes (régions 2700 - 2900 Å, 2490 - 2560 Å, 2330 - 2460 Å).

2°) Molécule Ag₂. Un système visible ^(2,5 et p.30) et que tre systèmes ultraviolets ^(p.33) ont été étudiés. Je n'ai trouvé aucun système dans l'I.R. proche. Mais dans l'extrême U.V., j'ai observé en absorption mn groupe complexe de bandes ayant l'aspect de raies, qui n'apparaît que lorsque la pression partielle d'argent est très élevée. ^Ce groupe de bandes, qui s'étend de 2100 à 2300 Å avec une structure très nette dans la région 2150 - 2180 Å, ne commence à apparaître que lorsque les bandes de Ag₂ sont déjà très intenses. Mais son intensité croît très vite avec la température du four et se rapproche rapidement de celle des bandes de Ag₂. Ceci, joint à la complication de ce groupe de bandes, **g**ait penser qu'il pourrait être émis par une molécule polyatomique contenant de l'argent.

3°) Molécule Au₂ .Deux systèmes visibles ont été étudiés $\binom{2,4,7}{p\cdot23}$ Je n'ai rien trouvé dans l'I.R. Dans l'U.V. au contraire j'ai pu observer des bandes formant, semble-t-il, trois systèmes aux environs de 2210 Å, 2130 Å, et 2090 Å.

4°)<u>Molécules mixtes Ag Cu. Ag Au. Au</u> OcLes spectres de ces molécules contiennent de nombreux systèmes de bandes qui empiètent les uns sur les autres (surtout dans le cas de Au Cu). D'autre part, l'obtention des spectres de Ag Cu et Ag Au est difficile en raison de la différence de volatilité entre les deux métaux formant la molécule. Jusqu'à présent je n'ai pu effectuer qu'une analyse partielle de ces spectres ^(6,7) Ni l'I.R. ni l'U.V. n'ont encore été étudiés. 5°) Molécules formées avec les alcalino-terreux. Les combinaisons de l'or avec le magnésium, le calcium , le strontium et le baryum ont toutes donné dans le visible ou l'I.R. proche des systèmes de bandes nouveau attribuables certainement aux molécules or - alcalino-terreux. De ces spectres, seul le spectre de Au Mg a été étudié en détail jusqu'à présent (\mathbf{p} .62). Par contre, divers essais d'obtention du spectre visible et I.R. proche de molécules formées par l'argent ou le cuivre avec les alcalino-terreux ont échoué (47)

6°) <u>Molécules formées avec l'aluminium</u>. Les trois systèmes de bandes visibles de Al Au ont été étudiés (p.51) mais ni l'U.V. ni l'I.R. n'ont encore été explorés. D'autre part, la recherche du spectre visible d'un alliage cuivre aluminium a échoué.

De nombreuses molécules diatomiques stables de métaux peuvent donc exister. Seule, sans doute, la nécessité d'une haute température et d'une pressinn de vapeur métallique notable a empêché leurs spectres d'être observés plus tôt.

Soit en effet l'équilibre :

 $A + B \iff AB$

et K_p la constante d'équilibre $K_p = \frac{p_A p_B}{p_{AB}}$ ou $p_{AB} = \frac{p_A p_B}{K_p}$

Four observer le spectre de la molécule AB, il faut que la pression partielle p_{AB} ne soit pas trop petite. Dans le cas de corps peu volatil⁸, il faut donc augmenter la température pour augmenter p_A et p_B , mais malheureusement K_p augmente en même temps (d'autant plus vite que l'énergie de dissociation de la molécule est plus élevée). Cette augmentat: de K_p avec la température nécessite l'utilisation de pressions partielles p_A et p_B d'autant plus élevées que le métal est moins volatil. Quelques expériences qualitatives permettent de confirmer ces prévisions théoriques

-73-

en dessous d'une pression d'argon de 2 à 5 cm de mercure, le spectre de Au_2 et celui de Cu₂ cessent pratiquement d'être visibles ; par contre, le spectre de Ag_2 , beaucoup plus volatil, s'observe sans difficilté même sous une pression d'argon de quelques mm de mercure (Mesnage ⁽¹⁸⁾ a également observé ce spectre sous une pression de 1 ou 2 mm de mercure)

Nous conclurons en disant que l'obtention de températures et de pressions aussi élevées que possible devrait permettre de développer ces études de molécules métalliques dans deux directions : d'une part la recherche des molécules diatomiques des métaux les moins volatils, et d'autre part celle d'éventuelles molécules polyatomiques. Au contraire l'étude des molécules ionisées de métaux, dont certaines (Cu $\frac{4}{2}$, Ag $\frac{4}{2}$, Au $\frac{4}{2}$) ont été décelées par spectrographie de masse (48), nécéssitera une pression plus basse pour permettre l'établissement d'une décharge électrique à l'intérieur du four.

CALCUL DES INTENSITES DES DIVERSES BANDES D'UN SYSTEME DE BANDES

INTRODUCTION ET NOTATIONS

Je rappellerai d'abord les formules générales qui servent de point de départ aux divers procédés de calcul (voir Herzberg ⁽²⁰⁾ p.199 et suiv.)

Soient deux états électroniques distincts. L'élément de matrice R du moment électrique correspondant à l'émission de la raie J' - J'' de la bande v' - v'' du système de bandes peut s'écrire :

$$R = C_{\mathcal{J}'\mathcal{J}''} \int_{0}^{\infty} \psi_{\mathcal{J}'}'(z) \cdot R_{e}(z) \cdot \psi_{\mathcal{J}''}''(n) dn$$

 $C_{J'J''}$ est un facteur ne dépendant que de J' et J". Son calcul dépend de la nature des deux états électroniques étudiés (cf. Herzberg ⁽²⁰⁾ p.204); $\psi'_{v'}$ et $\psi''_{v''}$ sont les fonctions d'onde de vibration, r est la distance internucléaire et \mathbb{R}_e (r) est le moment de transition électronique calculé pour chaque distance internucléaire r (en supposant les noyaux fixes) par

$$R_e(n) = \int \psi'_e M_e \psi''_e d\tau$$

cù M_e est le moment électrique dû aux électrons et ψ'_e et ψ''_e les fonctions d'onde électroniques.

La probabilité de transition spont anée correspondante vaut :

$$P = \frac{64\pi^4}{3\hbar} y^3 R^2$$
 (1)

-76-

v étant le nombre d'onde en Kaysers de la radiation émise. L'intensité en émission, par molécule se trouvant dans l'état supérieur v', J'), s'en déduit aussitôt :

$$I = h v c P = \frac{64\pi^4}{3} c v^4 R^2$$
 (2)

L'évaluation des intensités des diverses bandes d'un système repose donc sur le calcul des quantités :

$$(v', R_e, v'') = \int_{0}^{\infty} \psi'_{v}(n) \cdot R_e(n) \cdot \psi''_{v''}(n) dn$$
 (3)

Le calcul de R_e est pratiquement impossible, les fonctions d'onde électroniques nécessaires étant beaucoup trop difficiles à évaluer, même de façon très approchée. Aussi on profite en général de ce que les fonctions ψ_{v} ne prennent de valeurs appréciables que dans un intervalle peu étendu de valeurs de r pour remplacer simplement R_e par une valeur moyenne $\overline{R_e}$, ce qui permet de faire sortir $\overline{R_e}$ du signe somme :

$$(v, R_e, v'') = \overline{R_e} \int_0^{\infty} \psi'_{r'} \psi''_{v''} d\tau = \overline{R_e} (v, v'')$$

On pourrait aussi poser $R_e(\pi) = A(1 + a\pi + b\pi^2 + ...)$ ce qui permet d'écrire :

$$(v', R_e, v'') = A[(v', v'') + a(v', \tau, v'') + b(v', \tau^2, v'') + \dots]$$
(4)

mais les coefficients a, b, etc... ne peuvent évidemment être déterminés qu'en confrontant les calculs avec les mesures d'intensité (cf. Nichous, etc, (21,22,23)

Le problème se trouve donc ainsi ramené au calcul des éléments de matrices (v', v") (appelés aussi intégrales de recouvrement), et éventuellement (v', r, v"), (v', r^2 , v"), etc.... Pour cela il faut évidemment choisir des fonctions d'onde aussi exactes que possible, mais on ne peut cependant trop compliquer les calculs. Le caractère quelque peu contradictoire de ces deux exigences a suscité un grand nombre de méthodes de calcul qui diffèrent les unes des autres soit par le type de fonction d'onde ψ_v , adopté, soit par les méthodes rigoureuses ou approchées utilisées pour les intégrations. Les fonctions d'onde de l'oscillateur harmonique permettent les calculs de loin les plus simples et, de plus, se prêtent facilement à la tabulation. Employées ainsi sans corrections, elles ne donnent que des résultats assez peu précis quand v' + v" dépasse quelques unités, mais, avec les corrections d'anhammonicité, elles donnent une précision généralement suffisante et d'ailleurs comparable à celle de méthodes plus compliquées. C'est cette méthode, la première proposée d'ailleurs, que j'ai adoptée et cherché à perfectionner.

Je ne rappellerai pas les notations relatives aux constantes spectroscopiques des molécules diatomiques qui sont depuis longtemps normalisées internationalement (cf. Herzberg $\binom{20}{}$).

¢

Les énergies et les fréquences sont toujours évaluées en kaysers (en particulier toutes les constantes spectroscopiques ω_e , $\chi_e \omega_e$, $B_e \neq e$, etc).

D'autre part la masse réduite de la molécule étudiée est évaluée en grammes quand elle est notée μ , et en unités de masse atomique quand elle est notée μ_A . Enfin les longueurs sont presque toujours mesurées avec l'unité $\frac{A}{2\pi} \sqrt{\frac{R_C}{\mu_{\omega}}}$ qui s'introduit naturellement dans ce genre de problème et que désormais nous appellerons simplement "unité ω ".

Les deux états électroniques envisagés seront notés 1 et 2, car il n'est pas nécessaire de distinguer l'état supérieur de l'état inférieur. Bien que les formules ne le nécessitent pas, il sera commode, pour faciliter les calculs pratiques et se rapprocher des notations de Bates $\binom{24}{}$, de supposer que la numérotation a été faite de telle sorte que $\omega_A \leq \omega_2$.

-77-

Les intégrations de 0 à + 00 seront remplacées par des intégrations de - 🗴 à + 🕫 en raison des fonctions d'onde utilisées. En effet, pour une fonction potentiel U (r) déterminée, les conditions aux limites qui permettent d'obtenir les fonctions d'onde sous la forme la plus simple possible ne sont pas toujours les conditions quantiques imposées par la nature du problème. Ainsi, pour l'oscillateur harmonique et l'oscillateur de Morse, on n'obtient les résultats simples bien connus ^(20,26) qu'en imposant les conditions quantiques aux points $r = -\infty$ et $r = +\infty$, au lieu de r = 0 et $r = +\infty$ comme on le devrait. TER HAAR (42) a attiré l'attention sur cette approximation qui était restée longtemps implicite, et il a montré qu'elle était parfaitement valable dans le vas des molécules. En effet, dans ce cas, pour r $\langle 0 \rangle$, U (r) est beaucoup plus grand que l'énergie des niveaux que l'on étudie. Les fonctions d'onde prennent alors des valeurs négligeables pour r ≤ 0 et les intégrations de 0 à + 🕫 doivent être remplacées par des intégrations de $-\infty$ à $+\infty$ (intervalle sur lequel les fonctions d'onde utilisées sont orthogonales).

FONCTIONS D'ONDE DE VIBRATION APPROCHEES

I - FONCTIONS D'ONDE DE L'OSCILLATEUR HARMONIQUE

Pour un oscillateur harmonique de masse réduite μ et de fréquenze de vibration ω , le choix comme unité de longueur de "l'unité $\omega'' = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\hbar c}{\mu \cdot \omega}}$ (soit $\frac{1}{0.4725} \sqrt{\frac{1}{\mu_A}\omega}$ en $\stackrel{\circ}{A}$) permet d'écrire la fonction d'onde normée du niveau de vibration v sous la forme réduite :

$$\Psi_{\rm sr} = \sqrt{\frac{1}{2^{\rm sr}} \sqrt{\frac{1}{\sqrt{\pi}}}} e^{-\frac{\chi^2}{2}} H_{\rm sr}(\chi)$$
 (5)

 $H_{v}(x)$ étant le polynôme d'Hermite défini par : $H_{v}(x) = (-4)^{v} e^{x^{2}} \frac{d^{v}}{dx^{v}} (e^{-x^{2}})$ Lorsqu'on prend comme unité de longueur l'unité ω_{o}

Lorsqu'on prend comme unité de longueur l'unité ω_{ϕ} qui correspondrait à une fréquence de vibration différente ω_{ϕ} , la fonction d'onde normée devient

$$\sqrt[4]{\frac{\omega}{\omega_{o}}} \varphi_{\sigma} \left(\sqrt[2]{\frac{\omega}{\omega_{o}}} \right)$$

Dans tout ceci x est compté à partir de la position d'équilibre de l'oscillateur (point d'abscisse r_e sur la courbe d'énergie potentielle). Si nous prenons un point arbitraire d'abscisse r_o comme origine, la fonction d'onde s'écrira (en posant $b = r_o - r_e$ en "unités ω_o "):

$$\bar{\Psi}_{\nu}(x) = \sqrt[4]{\omega}_{\nu} \varphi_{\nu} \left[\sqrt[9]{\omega}_{\nu} (x+k) \right]$$
(6)

II - INTRODUCTION DE L'ANHARMONICITE

La courbe d'énergie potentielle, quelle qu'elle soit, peut être représentée au voisinage de la distance internucléaire d'équilibre r_e par un développement en série par rapport à $x = r - r_e$. En supposant

 ∞ mesuré en "unités ω_{ϱ} ", et en prenant $\frac{\omega_{\varrho}}{2}$ comme unité d'énergie, le développement de Dunham ⁽²⁵⁾ s'écrit :

$$U(n) = x^{2} \left[4 + a_{1}x + a_{2}x^{2} + a_{3}x^{3} + \dots \right]$$
(7)

Les coefficients sont liés aux constantes spectroscopiques par les relations suivantes :_____

$$a_{1} = -\left[\sqrt{\frac{2}{\omega_{e}}} + \frac{\alpha_{e}}{3B_{e}}\sqrt{\frac{\omega_{e}}{2B_{e}}}\right]$$

$$o_{\frac{\alpha}{2}} = \frac{5}{4}u_{1}^{2} - \frac{4}{3}x_{e}$$
(8)

etc

Les niveaux de vibration sont alors donnés par :

$$E_{v} = 2v + 1 - \frac{1}{4} \left(\frac{45}{8} a_{1}^{2} - \frac{3}{2} a_{2} \right) \left(2v + 1 \right)^{2} + \dots$$
(9)

La courbe de Morse ⁽²⁶⁾:

$$U(n) = D(1 - e^{-\beta x})^2$$
 (10)

ayant comme niveaux de vibration :

$$E_{v} = D\beta^{2}\left[(2v+1) - \frac{\beta^{2}}{4}(2v+1)^{2}\right]$$
(11)

semble très bien représenter l'allure générale des courbes d'énergie potentielle, et les fonctions d'onde correspondantes, quoique d'un emploi peu commode, peuvent être calculées exactement. Aussi, à défaut de vérifications expérimentales, les calculs d'intensité effectués avec ces fonctions d'onde servent-ils souvent de référence pour les autres méthodes de calcul. Ce point de vue n'est toutefois justifié que dans certaines conditions comme nous allons le voir. Le développement en série de la fonction U(r) de Morse par rapport à x donne en effet :

-81-

$$U(n) = D\beta^{2}x^{2} \left[1 - \beta x + \frac{7}{12} \beta^{2} x^{2} - \frac{4}{4} \beta^{3} x^{3} + \dots \right]$$
(12)

L'identification des deux premiers termes de ce développement avec ceux du développement (7) suffit pour déterminer les deux paramètres D et β

$$D\beta^{2} = 1$$

$$\beta^{2} = -\alpha_{n} = \sqrt{\frac{2B_{e}}{\omega_{e}}} + \frac{\alpha_{e}}{3B_{e}}\sqrt{\frac{\omega_{e}}{2B_{e}}}$$
(13)

Les termes suivants se trouvent alors déterminés aussi et ils ne peuvent être corrects que si certaines relations existent entre les constantes spectroscopiques. Examinons simplement le cas du 3° terme (en x^4). L'identification donne en tenant compte de $\beta = -a_4$:

$$\sqrt{2x_e} = \sqrt{\frac{2B_e}{\omega_e}} + \frac{x_e}{3B_e}\sqrt{\frac{\omega_e}{2B_e}}$$
(14)

Cette relation, imposée par la fonction de Morse, ne s'écarte pas systématiquement de la réalité. Les écarts entre la valeur vraie de

 $a_2 = \frac{5}{4}a_1^2 - \frac{4}{3}x_e$ et la valeur $\frac{7}{42}a_1^2$ donnée par la fonction de Morse sont des deux signes ,assez faibles et semblent ne jamais dépasser IO ou 15%. La fonction potentiel de Morse employée dans ces conditions est donc toujours pratiquement aussi précise sinon plys que le développement de Dunham comportant 3 termes. Si (14) est bien vérifié , la fonction de Morse devient probablement excellente et valable même pour des valeurs de x élevées (ce qui n'est pas le cas du développement)

Malheureusement dans la plupart des cas les paramètres D et β sont calculés non par les relations (13) mais par les suivantes :

$D\beta^2 = 1$	
$\beta = \sqrt{2x_e}$	(15)

Ces relations permettent d'avoir les niveaux de vibration exacts (ff (11)) mais elles entraînent :

$$\alpha_{\lambda} = -\beta = -\sqrt{2x_e}$$

$$\alpha_2 = \frac{7}{12}\beta^2 = \frac{7}{6}x_e$$

Comme on le voit, si la relation (14) n'est pas vérifiée, a_2 et a_1 sont ici <u>tous les deux</u> inexacts. Bien plus, les formules sont très sensibles aux écarts à la relation (14) et on peut observer pour certaines molécules des écarts de près de 50% entre la valeur vraie de $-a_4 = \int \frac{2B_e}{\omega_e} + \frac{\alpha_e}{3B_e} \sqrt{\frac{\omega_e}{2B_e}}$ et la valeur $-a_4 = \sqrt{2x_e}$

De telles erreurs sur le coefficient a₄ (qui joue le rôle le plus important dans les corrections d'anharmonicité des calculs d'intensité) ôtent beaucoup de valeur aux résultats obtenus de cette manière.

Disons en conclusion que si la fonction de Morse a eu ses paramètres déterminés par (13), les intensités calculées avec les fonctions d'onde correspondantes peuvent être considérées comme référence (surtout si (14) est vérifié). Par contre, si les paramètres ont été calculés par (15), on ne peut pas accorder beaucoup de confiance aux résultats qui ont nécessité de fortes corrections d'anharmonicité. Lorsque l'analyse de rotation des bandes n'a pas été faite,

X_e est inconnu ; on doit donc se contenter des relations (15) mais il est probablement inutile d'utiliser des méthodes de calcul très perfe**f**tionnées.

On peut rapprocher ces remarques de celles de Pöschl et Teller ⁽²⁷⁾ sur les courbes d'énergie potentielle . Ces auteurs ont montré sur des cas particuliers explicitement intégrables qu'en gros l'étagement des niveaux de vibration (décrit par \mathbf{x}_{e}) était lié à la variation de \mathbf{r}_{g} - \mathbf{r}_{A} en fonction de U en n'était qu'à peine altéré par les déformations de la courbe laissant $\mathbf{r}_{e} - \mathbf{r}_{A}$ constant pour chaque valeur de . U(figure11) . Par contre , pour préciser

-83-

 $\frac{\pi_{B} + \pi_{A}}{2}$ par rapport à r_{e} (ce qui est beaucoup plus inportant pour les intensités), il faut faire appel aux constantes de rotation α_{e} etc.... On peut donc **bien** s'attendre à ce que la principale correction d'anharmonicité fasse appel à α_{e} et non à χ_{e} -Coolidge , James et Vernon (28) ont aussi fait remarquer dans le cas de H₂ que la meilleure courbe de Morse au voisinage de la position d'équilibre devait se calculer par les relations (13)

III - FONCTIONS D'ONDE DE L'OSCILLATEUR ANHARMONIQUE

En prenant pour x et pour l'énergie les mêmes unités que dans le paragraphe précédent, l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$-\frac{d^{2}\psi}{dx^{2}} + U(x)\psi - E\psi = 0$$
(16)
$$-\frac{d^{2}\psi}{dx^{2}} + x^{2}(1 + a_{1}x + a_{2}x^{2} + ...)\psi - E\psi = 0$$

ou

On peut obtenir le développement de ψ en considérant $\chi^2(\alpha_1\chi + \alpha_2\chi^2 + ...)$ comme perturbation de l'équation relative à l'oscillateur harmonique :

$$-\varphi_{v}'' + \chi^{2}\varphi_{v} - (2v+1)\varphi_{v} = 0$$
(17)

Ce calcul a été fait par Hutfhisson ⁽²⁹⁾ jusqu'à la perturbațion du 2° ordre. Il q ainsi obtenu la totalité des termes d'ordre a, et d'ordre a_{1}^{2} (termes en a_{1}^{2} et a_{2}). Toutefois son résultat est entaché d'une erreur de signe devant a_{1} et a_{2}). Mais le résultat obtenu a deux inconvénients. Il est d'un emploi peu commode car il fait appel à de nombreuses fonctions du type φ_{v} . (le terme en a_{1} nécessite l'emploi de $\varphi_{v,3}, \varphi_{v-4}, \varphi_{v+4}, \varphi_{v+3}$, les termes en a_{2} et a_{4}^{2} celui de $\varphi_{v-4}, \varphi_{v-2}, \varphi_{v+2}, \varphi_{v+4}$). D'autre part, même pour a_{4} et a_{2} petits, dès que v dépasse 1 ou 2, les termes en a_{4} , a_{4}^{2} et a_{2} deviennent vite importants ce qui fait craindre que le développement limité au 2° ordre ne soit une très mauvaise approximation.

Pour étudier expérimentalement la précision atteinte, on peut

adopter pour $\mathfrak{l}(\mathbf{x})$ la fonction de Morse (équations (10) et (12)) qui rend l'intégration exacte possible. La solution exacte de l'équation de Schrödinger est alors

$$\psi_{v} = \sqrt{\frac{\beta p \cdot v!}{\Gamma(p + v + 4)}} e^{-\frac{2}{2}} \sqrt{\frac{4}{2}} L_{v}^{\Gamma}(3)$$

$$E_{v} = (2v + 4) - \frac{1}{4} \beta^{2} (9v + 4)^{2}$$

$$3 = \frac{2}{\beta^{2}} e^{-\beta x}$$

$$\Gamma = \frac{2}{\beta^{2}} - 2v - 4$$

$$L_{v}^{\Gamma}(3) = \frac{1}{v!} e^{x} x^{-r} \frac{d}{dx^{v}} (e^{-x} x^{v + r})$$

$$R^{2}$$

avec

La figure 12 montre en prenant $x_{e} = \frac{1}{2} = 0.0298$ la fonction d'onde harmonique $arphi_0$ (courbe 1) , la fonction d'onde exacte Ψ_2 (courbe 2), la fonction d'onde obtenue par le calcul de perturbation jusqu'au 2º ordre (courbe 3) (la courbe représentant la fonction d'onde exacte ψ_2 a été prise^dans un article de M.E. PILLOW⁽³⁰⁾). Comme on le voit, l'approximation est médiocre bien que, pour à'améliorer, j'aie effectué une normation rigoureuse après avoir supprimé le terme du 2° ordre en ϕ_2 que Hutbhisson avait introduit pour normer. L'application stricte des formules de Hutchisson donne un résultat encore plus mauvais . On peut expliquer qualitativement ces faits de la façon suivante : Ψ_2 ressemble beaucoup à φ_2 mais est très décalée par rapport à cette dernière fonction. La fonction Ψ_2 ne peut donc contribuer beaucoup à l'édification de ψ_2 , et les termes suivants, devant constituer la plus grande partie de ψ_{p} , sont forcément importants. Mais cette ressemblance entre ψ_2 et ψ_2 suggère d'essayer de représenter $\psi_{m{v}}$ en "distordant " $\psi_{m{v}}$ suivant les deux axes. Cela a déjà été tenté pour les abscisses d'une façon empirique et assez schématique par GAYDON et PEARSE (31) et M.E. PILLOW (30)

J'ai pensé qu'avant de schématiser il serait bon d'avoir une représentation aussi exacte que possible. Pour cela j'ai cherché une sorte de représentation paramétrique de ψ_v (x) à l'aide de deux séries suivant les puissances croissantes de β :

$$\psi_{r} = (1 + \beta f_{1}(x) + \beta^{2} f_{2}(x) + \dots) \psi_{r}(x) = f(x) \psi_{r}(x)$$

$$x = x + \beta \delta_{1}(x) + \beta^{2} \delta_{2}(x) + \dots = x + \delta(x)$$
(28)

Une fois les fonctions f (X) et $\delta(X)$ déterminées, en passe d'un point de la courbe $\varphi_{\mathcal{F}}(X)$ à un point de la courbe $\psi_{\mathcal{F}}(x)$ de la façon suivante : on multiplie l'ordonnée par f (X) et on augmente l'abscisse de $\delta(X)$.

J'ai décrit dans une publication récente ⁽¹⁰⁾ (cf. aussi appendice) une méthode permettant d'obtenir les fonctions δ (X) et f (X). Je rappellerai le résultat de ces calculs en incorporant f (X) le facteur de normalisation N_v. Dans le cas de Morse (équation 10), le calcul jusqu'au troisième ordre donne en posant w = 2 v + 1 : $\overline{\delta}(X) = \frac{\beta}{6} \left(X^2 + 2w \right) + \frac{\beta^2}{36} X \left(X^2 + \frac{13}{2}w \right) + \frac{\beta^3}{360} \left(X^4 + \frac{211}{72}w X^2 + \frac{91w^2}{6} - \frac{3}{2} \right) \left\{ (19) \right\}$ Nv f(X) = $1 + \frac{\beta}{6}X + \frac{\beta^2}{36} \left(X^2 - \frac{93}{4}w \right) + \frac{\beta^3}{360} \left(X^3 + \frac{109}{36}w^2X \right)$

Dans le cas général (équation 7), le calcul a été effectué jusqu'au deuxième ordre et a_2 a été remplacé par sa valeur en fonction de a_1 et de x_e (équation 8) pour faciliter l'utilisation des formules :

$$\begin{split} \delta(\mathbf{X}) &= -\frac{a_{1}}{6} \left(\mathbf{X}^{2} + 2w \right) \\ &+ \left[\left(3x_{e} - a_{1}^{2} \right) \frac{\mathbf{X}^{2}}{48} + \left(x_{e} + \frac{2}{9} a_{1}^{2} \right) \frac{w}{4} \right] \mathbf{X} \\ N_{\nu} f(\mathbf{X}) &= 1 - \frac{a_{1}}{6} \mathbf{X} \\ &+ \left[\left(x_{e} - \frac{7}{48} a_{1}^{2} \right) \frac{\mathbf{X}^{2}}{4} - \left(3x_{e} - \frac{2}{9} a_{1}^{2} \right) \frac{w}{8} \right] \end{split}$$
 (20)

Je mentionnerai enfin que, si on le désire, on peut transformer facilement la représentation (18) de $\psi_v(\mathbf{x})$ en une représentation de la forme :

$$\psi_{\sigma}(x) = g(x) \quad \varphi_{\sigma}[X(x)] \tag{21}$$

-86-

Par exemple dans le cas de Morse on a jusqu'au deuxième ordre inclus :

$$X(x) = x - \frac{\beta}{6} \left(x^{2} + 2w \right) - \frac{\beta^{2}}{36} x \left(-x^{2} + \frac{5w}{2} \right)$$

$$N_{v} g(x) = 1 + \frac{\beta}{6} x - \frac{\beta^{2} w}{48}$$
(22)

La comparaison des fonctions d'onde données par les formules (19) avec les fonctions d'onde exactes correspondantes a donné les résultats suivants ;

I°)
$$\frac{\beta^2}{2} = x_e = 0.0298$$
 $v = 2$ (exemple déjà utilisé

précédemment, figure¹²) $\delta(X)$ a été pris jusqu'au deuxième ordre en β , N_v f (X) jusqu'au premier ordre pour les termes dépendant de X, mais avec en plus le terme constant du deuxième ordre qui est assez important (œla revient à dire qu'on prend f (X) jusqu'au premier ordre et N_v jusqu'au deuxième ordre).

La courbe correspondante ne se sépare pas, à l'échelle utilisée, de la courbe exacte (courbe 2). On voit sur cet exemple l'énorme avantege de la représentation paramétrique sur la formule de perturbation classique (qui donne la courbe 3).

$$2^{\circ}) \frac{\beta^2}{2} = x_e = 0,02, \quad v = 5 - \delta(X) \text{ a été pris jusqu'$$

au troisième ordre en β , N_v f(X) comme dans le cas précédent (f (X) jusqu'au premier ordre , N_v jusqu'au deuxième ordre). La figure13 montre la courbe (courbe 2) qui s'écarte à peine de la courbe exacte (courbe 1). La fonction d'onde non perturbée de l'oscillateur harmonique a été représentée également (courbe 3) pour souligner l'importance de la perturbation.

Ces exemples montrent qu'on atteint une précision très intéressante avec peu de termes. Le tracé des courbes est très facile surtout si on trace au préalable la courbe représentant $\vec{\delta}(X)$ (figure14). On notera que les calculs sont beaucoup plus simples que ceux nécessaires dans le cas de la fonction d'onde de Morse exacte (celle-ci en effet contient des termes très grands s'annulant presque les uns les autres). De plus la méthode peut s'appliquer même si la courbe d'énergie potentielle n'est pas celle de Morse.

Malheureusement le calcul des intégrales de recouvrement en utibisant ces formules n'est en général possible qu'en faisant une intégration numérique, ce qui donnerait une bonne précision mais représente un travail fastidieux. Pourtant, si les $\delta(X)$ étaient des fonctions linéaires, on pourrait utiliser les calculs d'Hutchisson⁽³²⁾ Manneback⁽³³⁾, Bates⁽²⁴⁾ et moi-même (8,9) relatifs au cas de

l'oscillateur harmonique. Cette idée d'utiliser des fonctions d'onde harmoniques convenablement choisies a déjà suscité des tentatives empiriques de Brown⁽³⁴⁾ et de Bates⁽²⁴⁾ (méthode B). Grâce aux formules (20) on peut désormais chercher d'une manière beaucoup plus précise la fonction linéaire d + p X représentant le mieux $\delta(X)$ dans tel ou tel intervalle. On pourrait chercher le meilleur compromis pour chaque intégrale de recouvrement (en tenant compte du fait que seuls les intervalles où les deux fonctions $\psi_{ij}(\mathbf{r})$ et $\psi_{ij}(\mathbf{r})$ sont grandes simultanément, contribuent de façon notable aux intégrales à caleuler.

Je n'ai pas retenu cette méthode, prémise mais nécessitant des calculs différents pour chaque bande. J'ai préféré me contenter d'un compromis plus universel, en cherchant à représenter δ (X) au mieux, simplement dans l'intervalle où la fonction $\varphi_{\mathbf{v}}(X)$

 ϕ (X) au mieux, simplement dans l'intervalle ou la fonction $\psi_V(A)$ correspondante est grande.

Les deux points d'inflexion extrêmes de la courbe $\varphi_v(X)$, à partir desquels $\varphi_v(X)$ tend asymptotiquement vers zéro quand X tend vers $\pm \infty$, ont pour abscisses $\pm \sqrt{w} = \pm \sqrt{2v+4}$. Ils représentent pratiquement les limites de l'intervalle où $\varphi_v(X)$ peut être grand. Soient A et C les points d'abscisses $\pm \sqrt{2v+4}$ de la courbe $\delta(X)$, B he point d'abscisse zéro de la même courbe (figure14). La droite d + pX que nous cherchons doit donc être un compromis entre la corde AC, qui donne la valeur exacte de $\delta(X)$ aux deux extrémités de la partie utile de la courbe :

$$d = -\alpha_{\lambda}\left(\nu + \frac{1}{2}\right)$$

$$\left(p = \frac{5}{6} \varkappa_{e}\left(\nu + \frac{1}{2}\right)$$
(23)

et la tangente en B à la courbe, qui donne la valeur exacte de $\partial(X)$ au voisinage du milieu de la partie utile de la courbe :

$$d = -\frac{2}{3} a_{\lambda} \left(v + \frac{\lambda}{2} \right)$$

$$p = \left(\frac{x_{e}}{2} + \frac{a_{\lambda}^{2}}{9} \right) \left(v + \frac{1}{2} \right)$$
(24)

-88-

Pour d la valeur moyenne est

$$d = -\frac{5}{6} \alpha_{1} \left(v + \frac{\lambda}{2} \right)$$
 (25)

Pour p la valeur moyenne $\left(\frac{6}{9}x_e + \frac{\alpha_A^2}{18}\right)\left(v + \frac{1}{2}\right)$ dépend si peu de a_1^2 que l'on pourra sans risque remplacer a_1^2 par 2 x_e même si la relation $a_1^2 = 2 x_e$ est mal vérifiée (cf. plus haut : Introduction de l'anharmonieité). On obtient :

$$\mu = \frac{7}{9} x_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \tag{26}$$

La valeur de d est nettement plus grande que celle utilisée par Bates⁽²⁴⁾. Ce dernier prenait en effet la valeur δ (o) évaluée empiriquement par M.E.Pillow⁽³⁰⁾: $\frac{\beta}{2}$ (r + 1); or cette valeur n'est que les 3/4 de la valeur exacte dès que v s'accroît; de plus δ (o) n'est (au premier ordre) que le minimum de δ (X), et si l'on veut tenir compte des valeurs de δ (X) pour $\chi \neq 0$, on est toujours conduit à des valeurs de $d\rangle\delta$ (o).

Pour p,Bates propose une valeur qui essaie de tenir compte de la position relative des deux fonctions donde dont on doit intégrer le produit et qui n'entre donc pas dans la catégorie d'approximations que nous discutons ici. On peut toutefois remarquer que si $\mathbf{r}_{e_1} - \mathbf{r}_{e_2} = 0$ sa formule entraîne $p_1 = p_2 = 0$, ce qui est faux, alors que la nôtre donne (sauf cas particuliers) des valeurs non nulles et <u>distinctes</u> pour p_1 et p_2 . Le résultat que nous adopterons est donc le suivant :

$$\begin{aligned} & \left(\begin{array}{c} \Psi v = N_{v} \left(1 - \frac{\alpha_{s} X}{6} \right) \Psi_{v}(X) \\ \\ & \chi = (1 + p) X + d \end{aligned} \right) \end{aligned}$$
 (27)

Dans ce résultat les corrections du premier ordre sont $f_1(X) = -\frac{a_1X}{6}$ (terme exact) et d (valeur moyenne de $\delta_1(X)$). La correction du deuxième ordre $\delta_2(X)$ est représentée par la valeur moyenne pX. La correction du deuxième ordre $f_2(X)$, dont la partie variable est toujours faible, n'est pas nécessaire.

En ne négligeant que des termes d'ordre supérieur, on peut écrire :

X = (1-p) (x-d)

Or $\psi_r[(1-p)(x-d)]$, où x et d sont évalués en "unités ω_e ", représente la fonction d'onde d'un oscillateur harmonique de fréquence ω_e^r telle que $\int_{\omega_e}^{\omega_e} = 1-p$ et de distance internucléaire d'équilibre r_e -d (cf. équation (6) en remplaçant l'indice o par e r_e et d sont évalués en "unités ω_e "

Vu la faible précision de nos mesures d'intensité, nous n'utiliserons pas dans ce travail la correction f₁ (X) qui est assez faible et qui complique nettement les calculs . Dans ce cas N_v = 1 et la fonction d'onde utilisée est simplement la fonction d'onde d'un oscillateur harmonique de fréquence $\omega'_e = \omega_e (1 - p)^2$ et de distance internucléaire d'équilibre r_e - d (évaluée en "unités ω_e "):

$$\Psi_{\nu} = \Psi_{\nu}(\mathbf{X}) \tag{28}$$

-89-











CALCUL DES INTEGRALES $\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{v_1}(r) \psi_{v_2}(r) dr = (v_1, v_2)$

(OSCILLATEUR HARMONIQUE)

I - NOTATIONS

La figure d'représente les courbes d'énergie potentielle paraboliques de l'état 1 (fréquence de vibration : ω_A) et de l'état 2 (fréquence de vibration : ω_k). L'état 1 se trouve placé sur la figure au-dessus de l'état 2, mais la situation inverse ne changerait rien aux calculs. Pour rendre nos notations analogues à celles de Bates , nous supposerons, comme nous l'avons déjà précisé, que la numérotation a été faite de façon telle que $\omega_A \ll \omega_2$. Les distances internucléaires r ainsi que les abscisses x seront mesurées en "unités ω " (voir "fonction d'onde de l'oscillateur harmonique " p. 49), et la valeur de ω sera précisée ensuite dans les divers calculs . r_1 et r_2 sont les distances internucléaires d'équilibre des états A et 2. Les abscisses $\chi = r - r_0$ seront comptées à partir du point 0 qui correspond à la distance internucléaire r_0 . Cette dernière sera précisée également par la suite.

II - RESULTATS ANTERIEURS

Le premier calcul dans le cas de l'oscillateur harmonique a été effectué par Hutchisson ⁽³²⁾ qui a donné l'expression généralle de (v_1 , v_2) en fonction de $\Delta_H = r_1 - r_2$ (évalué en <u>"unité ω_2 </u>") et de $\alpha = \sqrt{\frac{\omega_2}{\omega_4}}$. Mais les expressions obtenues se compliquent vite quand $\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2$ croît, surtout dans le voisinage de la séquence principale $\mathbf{v} - \mathbf{v}$. Par exemple (3,3) et (2,4) exigent le calcul de 10 termes, (1,5) celui de 6 termes, (0,6) celui de 4 termes, chaque terme étant lui-même une fraction rationnelle assez compliquée. Ces formules ont été tabulées depuis par Bates (²⁴) dont les tables à double entrée ($\Delta_{\mathbf{H}}$ et $\frac{\omega_2}{\omega_1}$) sont extrêmement commodes. Mais elles n'existent que pour $\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2$, 4 ainsi que pour 5-0, 6-0, 0-5, 0-6. (La complication des formules a dû empêcher Bates d'aller au delà).

Manneback (33) étudiant le même problème a pu, grâve à l'adoption de deux variables plus symétriques par rapport aux deux états 1 et 2, reconnaître dans les (v_1, v_2) des polynômes d'Hermite à deux variables et utiliser les relations de récurrence qui les lient (37).

Cas relations de récurrence permettent de calculer de proche en produe le tableau des (v_1, v_2) relatif à une molécule déterminée. Catte méthode est d'emploi assez simple et permet sans difficulté d'étendre le tableau des (v_1, v_2) autant qu'on le désire. Elle a toutefois l'inconvénient de ne pas permettre de tenir compte facilement de l'anharmonicité. En effet la correction très simple que j'ai signalée dans le chapitre précédent (modification pour chaque niveau de vibration des caractéristiques de l'oscillateur harmonique correspondant) changerait pour chaque bande les variables intervenant dans la relation de récurrence. Il faudrait donc pour chaque bande calculer le tableau sur des bases différentes, ce qui conduirait à des calculs aussi longs que ceux nécessités par les formules d'Hutchisson.

Dans ces conditions, j'ai préféré adopter les tables de Bates; mais ces tables s'étendant insuffisamment dans la séquence principale, j'ai cherché à les prolonger sans avoir recours aux formules complexes d'Hutchison. Partant du cas particulier $\omega_4 = \omega_2$ qui donne des formules très simples, j'ai pu obtenir un développement en série permettant d'étudier aussi les cas où $\frac{\omega_4}{\omega_4}$ n'est pas trop différent de 1.

-95-

Remarque : Bates a supprimé le facteur (-1)^v dans les polynômes d'Hermite $H_{tr}(x)$, ce qui est contraire aux notations adoptées dans les traités de mécanique quantique. Pour rendre ses tables conformes à la notation classique que nous avons adoptée. il suffit de changer le signe des valeurs qu'il donne quand v_1 et v_2 soht de parités différentes.

III - CAS PARTICULIER $\omega_{A} = \omega_{A}$

Prenons comme unité de longueur celle relative à $\omega = \omega_1 = \omega_2$, choisissons comme origine 0 celle qui correspond à $n_0 = \frac{\pi_1 + \pi_2}{9}$ et posons $\Delta = \tau_A - \tau_g$. L'intégraled e recouvrement s'écrit alors : $(v_{1}, v_{2})_{o} = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_{v_{1}}(x - \frac{\Delta}{2}) \varphi_{v_{2}}(x + \frac{\Delta}{2}) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} F(x, \Delta) dx \quad (29)$ en posant

$$F(x,\Delta) = \varphi_{r_1}\left(x - \frac{\Delta}{2}\right) \varphi_{r_2}\left(x + \frac{\Delta}{2}\right)$$
(30)

C'est une fonction de la seule variable Δ et l'indice o rappelle qu'il s'agit du cas particulier $\omega_{n} = \omega_{n}$.

J'ai pu montrer⁽⁸⁾ que le résultat de l'intégration pouvait se mettre sous la forme simple suivante $(\mathfrak{s}, v_{\mathfrak{s}} > v_{\mathfrak{s}})$:

$$(v_{1}, v_{2})_{o} = \sqrt{\frac{v_{1}!}{v_{2}!}} \frac{e^{-\frac{\Lambda}{4}}}{e^{-\frac{\Lambda}{4}}} (\frac{\Lambda}{\sqrt{2}})^{v_{2}-v_{1}} \left(\frac{\lambda^{2}}{v_{1}}\right)^{v_{2}-v_{1}}} (31)$$

est un polynôme de laguerre défini par : dans laquelle L_v

$$L_{n}^{a}(x) = \frac{1}{n!} e^{x} x^{-a} \frac{d^{n}}{dx^{n}} \left(e^{-x} x^{n+a} \right)$$
(32)

đ

Si $v_2 \leqslant v_1$, on se ramène au cas précédent en remarquant que :

$$(v_{1}, v_{2})_{o} = (-\Lambda)^{v_{2}-v_{1}} (v_{2}, v_{1})_{o}$$
 (33)

Quand $v_{1} = v_{2}$, les tables de $e^{-\frac{1}{2}} L_{n}^{o}(t)$ calculées par F.Tricomi⁽³⁸⁾ pour $n \leq 10$ fournissent directement $(n, n)_{o}$ en posant $t = \frac{\Delta^{2}}{2}$. L'extension aux séquences voisines $(v_1 - v_1 = \pm 1, \text{etc...})$ ne serait pas très difficile en prenant

les tables de Tricomi comme point de départ et en utilisant la relation :

$$L_{n}^{a} = 1 + L_{1}^{a-1} + L_{2}^{a-1} + \dots + L_{n}^{a-n}$$

IV - CAS GENERAL $\omega_1 \neq \omega_2$

J'ai déjà traité partiellement le cas général⁽⁹⁾, mais je reprendrai ici l'ensemble d'une manière à la fois plus systématique et plus complète.

Posons
$$\alpha = \frac{\sqrt{\omega_1} - 1}{\sqrt{\omega_2} + 1}$$
 (c'est-à-dire : $\sqrt{\frac{\omega_2}{\omega_1}} = \frac{1+\alpha}{1-\alpha}$)

prenons comme unité de longueur pour les r et les x celle relative à ω défini par $\sqrt{\omega} = \frac{\sqrt{\omega_1 + \sqrt{\omega_2}}}{2}$ et posons $l_7 = 2, -2, 2$ et $l_2 = 2_c - 2_2 / 2_c$ restant à déterminer. Dans ces conditions la fonction d'onde normée ψ_{v_7} du niveau de vibration v_7 de l'état Λ s'écrit (cf. équation (6)):

$$\Psi_{\nu_{1}} = \frac{4}{\omega_{1}} \varphi_{\nu_{1}} \left[\frac{2}{\omega_{1}} \left(n - r_{1} \right) \right]$$

soit :

$$\Psi_{v_{A}} = \sqrt{1-a} \varphi_{v_{A}} \left[(1-a)(x-b_{A}) \right]$$
(35)

De même pour le niveau de vibration v_j de l'état 2 on obtient :

$$\Psi_{w_2} = \sqrt{1+a} \ \varphi_{w_2} \left[(1+a) \left(x + b_2 \right) \right] \tag{36}$$

et l'intégrale cherchée s'écrit donc :

$$\begin{pmatrix} v_{1}, v_{2} \end{pmatrix} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{v_{1}} \psi_{v_{2}} dr = \sqrt{1 - a^{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_{v_{1}} \left[(1 - a)(x - b_{1}) \right] \phi_{v_{2}} \left[(1 + a)(x + b_{2}) \right] dx$$
 (34)

Choisissons τ_c pour que $(1-a)b_1 = (1+a)b_2$ et appelons $\frac{\Delta}{2}$ la valeur commune de ces deux dernières quantités :

 $\begin{aligned} \gamma_{0} &= \frac{\gamma_{1} + \gamma_{2}}{2} - \alpha \frac{\gamma_{1} - \gamma_{2}}{2} \\ \Delta &= 2(1 - \alpha)b_{1} = 2(1 + \alpha)b_{2} = (1 - \alpha^{2})(\gamma_{1} - \gamma_{2}) \end{aligned}$ (38)

 $\frac{(v_1, v_2)}{\sqrt{1-a^2}}$ est une fonction de Δ et de α que nous appellerons provisoirement $H(\Delta, \alpha)$ et qui s'écrit :

$$\frac{(u_1, u_2)}{\sqrt{1-a^2}} = H(\Delta, a) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_{u_1}(x - \frac{A}{2} - ax) \varphi_{u_2}(x + \frac{A}{2} + ax) dx \quad (39)$$

Utilisant la fonction F (x, Δ) définie précédemment par (30), on peut remarquer que :

$$H(\Delta, \alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(x, \Delta + 2\alpha x) dx$$
(40)

et que le cas particulier $\omega_4 = \omega_9$ étudié précédemment nous fournit :

$$(v_1, v_2)_0 = H(\Delta, 0) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(x, \Delta) dx$$
 (41)

Cherchons alors à développer H (\triangle , a) en série de Taylor par rapport à a :

$$H(\Delta, a) = H(\Delta, 0) + \dots + \frac{a^n}{n!} \left(\frac{v_2}{v_1} \right)_n + \dots$$
 (42)

en posant

$$\begin{pmatrix} v_2 \\ v_1 \end{pmatrix}_n = \left(\frac{\partial^m H(\Delta, \alpha)}{\partial \alpha^m} \right)_{\alpha = 0}$$
(43)

Grâce à des changements dans l'ordre des intégrations et dérivations, on peut écrire :

$$\frac{\partial^{n} H(\Delta, \Delta)}{\partial a^{n}} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial^{n} F(x, \Delta + 2ax)}{\partial a^{n}} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} 2^{n} x^{n} \frac{\partial^{n} F(x, \Delta + 2ax)}{\partial \Delta^{n}} dx$$
$$= 2^{n} \frac{\partial^{n}}{\partial \Delta^{n}} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} x^{n} F(x, \Delta + 2ax) dx \right)$$

Posant (cf. équation (3))

$$\begin{pmatrix} v_1, x, v_2 \\ \psi_1, x, v_2 \end{pmatrix}_{0} = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_{v_1}(x - \frac{\Delta}{2}) \varphi_{v_2}(x + \frac{\Delta}{2}) x^n dx$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} F(x, \Delta) x^n dx$$

$$(44)$$

on voit que

$$\begin{pmatrix} v_1 \\ v_1 \end{pmatrix}_n = 2^n \frac{d^n (v_1, x^n, v_2)_o}{d\Delta^n}$$
(45)

Sous cette forme on peut montrer (cf. plus loin p17)que le tableau

des
$$\binom{v_2}{v_1}_{n+1}$$
 se déduit du tableau des $\binom{v_2}{v_1}_n$ à l'aide de la formul
 $\binom{v_1}{v_1}_{n+1} = \frac{1}{4} \left[2 \sqrt{v_2} (v_1+1) \begin{pmatrix} v_2-1 \\ v_3+1 \end{pmatrix}_n - 2 \sqrt{v_1} (v_2+1) \begin{pmatrix} v_2+1 \\ v_1-1 \end{pmatrix}_n + \sqrt{v_2} (v_2-1) \begin{pmatrix} v_2-2 \\ v_3 \end{pmatrix}_n - \sqrt{v_1} (v_1-1) \begin{pmatrix} v_2 \\ v_2 \end{pmatrix}_n \begin{pmatrix} v_2 \\ v_3 \end{pmatrix}_n + \sqrt{(v_1+1)(v_3+2)} \begin{pmatrix} v_2 \\ v_1+2 \end{pmatrix}_n \begin{pmatrix} v_2 \\ v_1+2 \end{pmatrix}_n \begin{pmatrix} v_2 + 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_2+2 \\ v_1 \end{pmatrix}_n \end{pmatrix}$

Grâce aux propriétés des $(v_1, v_2)_0$ (cf. p111) les deux premiers coefficients peuvent être mis sous la forme suivante :

-

•

$$\begin{pmatrix} v_{2} \\ v_{1} \\ v_{1} \\ \eta \\ \end{pmatrix} = \sqrt{v_{2}} (v_{1}+1) \left(v_{1}+1, v_{2}-1 \right)_{0} - \sqrt{v_{1}} (v_{2}+1) \left(v_{1}-1, v_{2}+1 \right)_{0} (49)$$

$$\begin{pmatrix} v_{2} \\ v_{1} \\ \eta \\ \end{pmatrix} = - \left[(2 v_{1} v_{2}+v_{1}+v_{2}) (v_{1} v_{2})_{0} + \sqrt{(v_{1}+1)(v_{2}+1)} (v_{1}+1, v_{2}+1)_{0} \right]$$

$$-\sqrt{v_{1}} v_{2} \left(v_{1}-1, v_{2}-1 \right)_{0} - \sqrt{v_{2}} (v_{2}-1) (v_{1}+1) (v_{1}+2) (v_{1}+2, v_{2}-2)_{0} \right]$$

$$-\sqrt{v_{1}} v_{2} \left(v_{1}-1, v_{2}-1 \right)_{0} - \sqrt{v_{2}} (v_{2}-1) (v_{2}+1) (v_{2}+2) (v_{1}-2, v_{2}+2)_{0} \right]$$

L'emploi de cette série suscite les remarques suivantes :

I°) Cette série a pour rayon de convergence 1, ce qui entraîne sa validité quel que soit le rapport ω_1/ω_4 . En effet, en remplaçant dans les formules d'Hutchisson \varkappa et Δ_H par leurs valeurs en fonction

de
$$a$$
 et de Δ $\left(\alpha = \sqrt{\frac{1+a}{1-a}} \text{ et } \Delta_{\mu} = \frac{\Delta}{1-a} \right)$, on s'aperçoit que la

fonction obtenue a pour seuls pôles ou points singuliers relatifs à la variable a les points + 1 et - 1

2°) Si $\mathbf{v}_1 = \mathbf{v}_2 = \mathbf{v}$, les termes de rang n impair sont identiquement nuls. En effet dans ce cas $F(\mathbf{x},\Delta) = \varphi_{\mathbf{v}} \left(\mathbf{x} - \frac{\Delta}{2}\right) \varphi_{\mathbf{v}} \left(\mathbf{x} + \frac{\Delta}{2}\right)$ est une fonction paire de \mathbf{x} (car $\varphi_{\mathbf{v}}(\mathbf{X})$ est une fonction de X soit paire soit impaire). Si n est impair, ceci entraîne donc que $(\mathbf{v}_1, \mathbf{x}^n, \mathbf{v}_2)_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\mathbf{x}, \Delta) d\mathbf{x}$ est identiquement nul ainsi que sa dérivée n^{ième} par rapport à Δ

-100-

3°) La formule donnant

 $\begin{pmatrix} 2_2 \\ 2_2 \\ 2_3 \end{pmatrix}$ en fonction des $\begin{pmatrix} \mathcal{V}_{\mathcal{I}}\\ \mathcal{V}_{\mathcal{I}} \end{pmatrix}_{\mathcal{N}}$ permet de trouver des bornes supérieures des divers coefficien du développement en série. En effet le module de $(v_1, v_2)_0$, intégrale du produit de deux fonctions normées, est inférieur ou égal à 1 (inégalité de Schwarz) . La formule (47) permet alors d'écrire :

$$\left| \begin{pmatrix} v_{z} \\ v_{3} \end{pmatrix}_{4} \right| \leq \sqrt{v_{2}(v_{3}+1)} + \sqrt{v_{3}(v_{2}+1)} \leq v_{3} + v_{2} + 1 \quad (49)$$

en utilisant le fait que :

$$\sqrt{ab} \leqslant \frac{a+b}{2} \tag{50}$$

Posons $v_1 + v_2 = K$ et admettons qu'on puisse trouver aussi

pour $\begin{pmatrix} v_2 \\ v_3 \end{pmatrix}$ une borne supérieure $f_n(K)$, fonction de K uniquement ; la formule de récurrence générale (46) permet alors (toujours à l'aide de l'inégalité (50)) d'obtenir pour $\left| \begin{pmatrix} v_2 \\ v_3 \end{pmatrix}_{m+1} \right|$ une borne supérieure $f_{m+1}(K)$ de même forme : $f_{m+1}(K) = \frac{1}{4} \left[2 K f_m(K) + (K-2) f_m(K-2) + (K+2) f_m(K+2) \right] (5)$ On trouve ainsi

$$f_{2}(K) = K^{2} + 2$$

$$f_{3}(K) = K^{3} + 8K$$

$$f_{4}(K) = K^{4} + 20K^{2} + 24$$
(52)

etc ...

Le tableau donne, quand a = 0, 1 ($\omega_2/\omega_1 = 1, 5$), les Bornes supérieures des divers termes de la série en a en fonction de . Ce tableau permet de trouver les bornes 24+V3 = K-1 supérieures correspondant à n'importe quel a, par simple multiplication $(a_{0,1})^n$. Les tableaux 2.4 et 25 correspondent par respectivement à a = 0.025 ($\omega_2/\omega_1 = 1.10$) et à a = 0.05 ($(\omega_{2}/\omega_{1}=1,22)$. Lorsqu'on décide du nombre de termes à utiliser, il ne

faut pas oublier que ces bornes supérieures sont nettement pessimistes. Par exemple, dans le cas $(2, 2)^{4(9)}$, le terme en a^2 n'atteint la

moitié de sa borne supérieure que pour $\Delta = c$ et il décroît vite dès que Δ s'accroît.

V - CONCLUSION

L'examen des tableaux 23,24 et 25 montre que si $v_1 = v_2$ on a très facilement une bonne approximation. En ne prenant que $(v_1, v_2)_0$, la borne supérieure de l'erreur (pratiquement égale à celle du terme en a^2) n'atteint 0,1 que pour $v_2 = v_2 = 4$ si $\frac{\omega_2}{\omega_1} \leq 1,22$. Dans les mêmes conditions, on peut aller jusqu'à $v_4 = v_2 = 4$ si $\frac{\omega_2}{\omega_1} \leq 1,40$. Si l'on souhaite plus de précision, il suffit dans la plupart des cas d'évaluer le terme en a^2 (c'est alors le terme en a^4 qui limite la précision). Par contre, si $v_1 \neq v_2$, il est presque toujours indispensable de calculer le terme en a. De plus, même si on calcule aussi le terme en a^2 , c'est le terme en a^3 et non celji en a^4 qui limite la précision.

La méthode que nous venons de décrire est donc spécialement recommandable pour l'étude de la séquence principale d'un système de bandes. En effet nous venons de voir que, dans d'assez larges limites,

 \triangle est pratiquement le seul paramètre réglant la répartition d'intensité, a n'intervenant que très peu. Ce fait permet de représenter la répartition d'intensité entre les bandes de la séquence principale par une série de schémas correspondant chacun à une valeur de \triangle (figure 15

Enfin cette méthode de calcul doit permettre la construction de tables des (v_1, v_2) en fonction de Δ et de a d'une manière plus commode qu'avec les formules d'Hutchisson. Ces tables seraient d'ailleur plus pratiques que celles de Bates, car le choix de notre Δ réduirait beaucoup les variations des (v_1, v_2) en fonctions de a, ce qui faciliterait les interpolations. Tableau 23

Bornes supérieures des termes du développement

quand a = 0, 1 ($\frac{\omega_2}{\omega_4} = 1, 5$)

50	2,1	2,21	I,57	0,845
	1,90	1,81	1,17	0,573
16	1,70	1,45	0,841	0,372
41	1,50	1,13	0,582	0,330
12	1,30	0,855	0,384	0,133
10	1,10	0,615	0,236	0,071
ω	0,90	0,415	0,133	0,0342
9	o,70	0,255	0,0665	0,0142
4	0,50	0,135	0,0275	0,0048
2	0,30	0,055	0,0085	0,0012
0	0,10	0,015	0,0015	0,00019
言い	I°ordre	2°ordre	3°owdre	4°ordre

-102-

TABLEAU 24

a = 0,025 ($\omega_g/\omega_A = 1,105$)

K −1 =(V;+15)	, 0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
I⁰o₽- dre	0,025	0,075	0,125	0,175	0,225	0,275	0,325	0,375	0,425	0,475	0,525
2º or- dre	0,001	0,003	0,008	0,016	0,026	0,038	0,053	0,071	0,091	0,113	0,138
3° o r - dre	≪0,001				0,002	0,003	0,008	0,009	0,013	0,018	0,025
4º or- dre	≪0,001							0,001	0,002	0,003	

TABLEAU 25

 $a = 0.05 (\omega_2/\omega_1 = 1.22)$

K - 1 = $(v_{4} + v_{2})$	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
I° or- dre	0,050	0,150	0,250	0,350	0,450	0,550	0,650	0,750	0,850	0,950	1,050
2° o " - dre	0,004	0,014	0,034	0,064	0,104	0,154	0,214	0,282	0,362	0,452	0,552
3° or- dre	₹0,001 0,003		0,008	0,017	0,030	0,048	0,073	0,105	0,146	0,196	
4° or- dre		-	0,001		0,002	0,004	0,008	0,014	0,023	0,036	0,053



CALCUL DES INTEGRALES $\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_{v_4} \Psi_{v_5} \tau^n d\tau = (v_4, \tau^n, v_5)$ (OSCILLATEUR HARMONIQUE)

I - INTRODUCTION

Ce calcul, longtemps négligé, est nécessaire si l'on désire tenir compte de la variation avec r du moment de transi tion électronique R. Or divers travaux récents (41,23) ont montré que l'importance de cette variation avait été sous-estimée. Deux méthodes de calcul systématique ont été proposées : l'une par Manneback et Rahman (39), l'autre par Nicholls, Fraser et Jarmain (21, 22, 23)

Manneback et Rahman cherchent à déduire le tableau des (v_1, r, v_2) de celui des (v_1, v_2) . Utilisant, comme dans leur calcul des (v_1, v_2) , les propriétés d'une fonction génératrice des polynômes d'Hermite, ils calculent (v_1, r, v_2) en fonction de (v_1, v_2) , (v_{1-1}, v_2) et (v_1, v_{2-1}) . Ils ont toutefois oublié au cours de leur calcul de tenir compte du fait que les coefficients de normalisation de ψ_{v_1-1} et ψ_{v_2-1} ne sont pas les mêmes que ceux de ψ_{v_1} et de ψ_{v_2} . Leur formule (avec leurs notations) :

$$D(n', n'') = X C(n', n'') + Yn' C(n'-1, n'') + Zn'' C(n', n''-1)$$

-105-

-106-

doit être remplacée par :

$$D(n',n'') = XC(n',n'') + Y\sqrt{\frac{n'}{2}}C(n'-1,n'') + Z\sqrt{\frac{n''}{2}}C(n',n''-1)$$
(53)

Avec nos notations et notre unité de longueur (définies dans le chapitre précédent), cette formule s'écrirait :

$$\begin{pmatrix} v_{1}, v_{1}, v_{2} \end{pmatrix} = *_{o} (v_{1}, v_{2}) + (v_{1}, x_{1}, v_{2})$$

$$= \left(*_{o} - \frac{a}{1+a^{2}} \frac{\Delta}{2} \right) (v_{1}, v_{2}) + \frac{1-a}{1+a^{2}} \sqrt{\frac{2s_{1}}{2}} (v_{1} - 1, v_{2}) + \frac{1+a}{1+a^{2}} \sqrt{\frac{2s_{1}}{2}} (v_{1} - 1, v_{2}) + \frac{1+a$$

La méthode de Fraser, Jarmain et Nicholls repose sur la constatation empirique suivante (21): il semble que l'on ait en général avec une assez bonne approximation :

$$\frac{(v_1, v_1^n, v_2)}{(v_1, v_2)} = \left[\frac{(v_1, v_1, v_2)}{(v_1, v_2)}\right]^n = \left(\overline{v}_{v_1} v_2\right)^n$$
(55)

La quentité $\overline{\tau_{v_A v_2}} = \frac{(v_A, v_A, v_2)}{(v_A, v_2)}$ est appelée "r-centroïd" et une méthode commode de calcul des $\overline{\tau_{v_A v_2}}$ est donnée (22), ainsi que les limites probables de validité de cette méthode (21). Incontestablement la méthode des "r-centroïds" est plus agréable à employer que celle de Manneback. De plus, elle convient quel que soit le modèle d'oscillateur adopté, harmonique ou anharmonique. Malheureusement ses véritables limites de validité sont probablement plus strictes que les limites indiquées par les auteurs.

La méthode que nous avons utilisée pour calculer (v_1, v_2) dans le cas de l'oscillateur harmonique est également susceptible de fournir des résultats intéressants pour le calcul de (v_1, v_1, v_2) . J'ai pu ainsi obtenir une généralisation de la formule de Manneback ainsi que quelques renseignements sur les limites de validité de la méthode des "r-centroïds".

C'est aussi au cours du calcul des (v_1, v_2, v_3) que j'ai trouvé la formule de récurrence (46) utilisée dans le chapitre précédent. C'est pourquoi j'exposerai l'essentiel de cette étude, bien que je n'aie pas eu l'occasion d'en appliquer les résultats. Nous étudierons souvent

les (v_1, x^n, v_2) , les (v_1, τ^n, v_2) se calculant immédiatement à l'aide des (v_1, x^n, v_2) et inversement:

$$\begin{pmatrix} v_{1}, \tau_{1}^{n} v_{2} \end{pmatrix} = \gamma_{0}^{n} (v_{1}, v_{2}) + \frac{n}{4} \tau_{0}^{n-1} (v_{1}, x_{1} v_{2}) + \frac{n}{2!} \tau_{0}^{n-2} (v_{1}, x_{1}^{2} v_{2}) + \dots + (v_{1}, x_{1}^{n} v_{2}) \cdot \\ \begin{pmatrix} v_{1}, x^{n} v_{2} \end{pmatrix} = (v_{1}, \tau_{1}^{n} v_{2}) - \frac{n}{4} \tau_{0} (v_{1}, \tau_{1}^{n-1} v_{2}) + \frac{n(n-1)}{2!} \tau_{0}^{2} (v_{1}, \tau_{1}^{n-2} v_{2}) + \dots + (-1)^{n} \tau_{0}^{n} (v_{1}, v_{2}) \end{pmatrix}$$

$$(56)$$

II - FORMULES RELATIVES AUX (v_1, x^n, v_g) DANS LE CAS GENERAL

Les unités et les notations étant les mêmes que dans le chapitre précédent (calcul des (V_1 , V_2): cas général $\omega_1 \neq \omega_2$) les (V_1 , \mathcal{X}_1^n , V_2) sont définis par (cf. équation 3):

$$\left(\mathbf{r}_{1}^{*}, \boldsymbol{x}_{1}^{n} \boldsymbol{v}_{3}^{*}\right) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{v_{3}}^{*} \psi_{v_{3}}^{*} \boldsymbol{x}^{n} d\boldsymbol{x} = \sqrt{1-a^{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_{v_{3}}^{*}(\boldsymbol{X}_{1}) \varphi_{v_{3}}^{*}(\boldsymbol{X}_{2}) \boldsymbol{x}^{n} d\boldsymbol{x}$$

en posant :

$$\begin{cases} X_{4} = (1 - \alpha) x - \frac{\Delta}{2} \\ X_{3} = (1 + \alpha) x + \frac{\Delta}{2} \end{cases}$$
(58)

L'intégrale $\sqrt{1-\alpha^2}$ $\varphi_{v_1}(X_1)\varphi_{v_2}(X_2)X_1x^n dx$ peut s'évaluer de deux

façons différentes :

I°) En remplaçant X_A par sa valeur (équations (58) ci-dessus)

2°) en remplaçant $X_{1}\varphi_{v_{1}}(X_{1})$ par sa valeur tirée de la relation bien connue (cf. par exemple ⁽⁴⁰⁾ p.81):

$$X \varphi_{v}(X) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{v} \varphi_{v-1}(X) + \sqrt{v+1} \varphi_{v+1}(X) \right]$$
(59)

On peut traiter de la même manière l'intégrale

$$\sqrt{1-\alpha^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_{r_1} \varphi_{r_2} \chi_{2} \chi^n dx ,$$
on obtient ainsi les deux relations :

$$(1-a)(v_1, x_1, v_2) - \frac{\Delta}{2}(v_1, x_1, v_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{v_1} \left(v_1 - 1, x_1, v_2 \right) + \sqrt{v_1 + 1} \left(v_1 + 1, x_1, v_2 \right) \right]$$
(60)

$$(1+\alpha)(v_{1}, x^{n+1}v_{2}) + \frac{4}{2}(v_{1}, x^{n}, v_{2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[h_{2}(v_{1}, x^{n}, v_{2}-1) + \sqrt{v_{2}+1}(v_{1}, x^{n}, v_{2}+1) \right]$$
(61)

Par addition et soustraction membre à membre on en tire :

$$\begin{pmatrix} v_{1}, x^{n+1}v_{2} \end{pmatrix} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left[\sqrt{v_{1}} \left(v_{1-1}, x^{n}v_{2} \right) + \sqrt{v_{1}+1} \left(v_{2}+1, x^{n}v_{2} \right) + \sqrt{v_{2}} \left(v_{1}, x^{n}v_{2}-1 \right) + \sqrt{v_{2}+1} \left(v_{1}, x^{n}v_{2}+1 \right) \right]$$

$$\left(62 \right)$$

$$2\alpha(v_{\overline{1}},x_{1}^{m+1}v_{\overline{2}}) + \Delta(v_{\overline{1}},x_{1}^{m}v_{\overline{2}}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{v_{\overline{2}}} \left(v_{\overline{1}},x_{1}^{m}v_{\overline{2}}-1\right) - \sqrt{v_{\overline{3}}} \left(v_{\overline{1}}-1,x_{1}^{m}v_{\overline{2}}\right) + \sqrt{v_{\overline{2}}+1} \left(v_{\overline{1}},x_{1}^{m}v_{\overline{2}}+1\right) - \sqrt{v_{\overline{1}}+1} \left(v_{\overline{1}}+1,x_{1}^{m}v_{\overline{2}}\right) \right]$$

$$(63)$$

On peut d'autre part obtenir une relation indépendante des précédentes en remarquant que :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{dx} \left[x^{n} \varphi_{x_{1}}(X_{1}) \varphi_{x_{2}}(X_{2}) \right] dx = 0$$
soit
$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left[n x^{n-1} \varphi_{x_{1}}(X_{1}) x^{n} \varphi_{x_{1}}(X_{1}) + (1-a) x^{n} \varphi_{x_{1}}(X_{1}) \varphi_{x_{2}}(X_{2}) \right] dx = 0 \quad (64)$$

$$\varphi_{x_{1}}'(X_{1}) \text{ et } \varphi_{x_{2}}'(X_{2}) \qquad \text{peuvent être remplacés par leur valeur}$$
tirée de la relation (voir par exemple (40) p.81):

$$\varphi'_{\tau}(X) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{v} \varphi_{v-1}(X) - \sqrt{v+1} \varphi_{v+1}(X) \right]$$
(65)

et v on arrive ainsi à

$$\frac{1+a}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{v_2} \left(v_1, x_1^n v_2 - 1 \right) - \sqrt{v_2 + 1} \left(v_1, x_1^n v_2 + 1 \right) \right]$$

$$+ \frac{1-a}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{v_1} \left(v_1 - 1, x_1^n v_2 \right) - \sqrt{v_2 + 1} \left(v_1 + 1, x_1^n v_2 \right) \right] + n \left(v_1, x_1^n v_2 \right) = 0$$
(66)

-108-

Ajoutons membre à membre l'équation (62), l'équation (66) multipliée par-1/2 et l'équation (63) multipliée par a/2. Nous obtenons :

$$\frac{(1+\alpha^2)(v_1, x_1^{n+1}v_2)}{(v_1, x_1^{n}v_2)} = \frac{1+\alpha}{\sqrt{2}} \sqrt{v_2} \left(v_1, x_1^{n}v_2 - 1\right) + \frac{1-\alpha}{\sqrt{2}} \sqrt{v_1} \left(v_2 - 1, x_1^{n}v_2\right)$$

$$+ \frac{n}{2} \left(v_1, x_1^{n-1}v_2\right) - \frac{\alpha A}{2} \left(v_1, x_1^{n}v_2\right)$$

$$(67)$$

II - FORMULES RELATIVES AUX
$$(\mathbf{v}_1, \mathbf{x}^n, \mathbf{v}_2)$$
 (CAS OÙ $\mathbf{a} = 0$)

Quand on pose a = o, les formules du II se simplifient en général (seule la formule(62) reste inchangée). Les relations qu'on peut ainsi obtenir seront désignées par le même numéro que la relation générale correspondante, mais avec l'indication "bis".

Ajoutons membre à membre les équations (63 bis) et (66 bis), remplaçons v, par v, - 1 et divisons les deux membres par Δ :

$$\begin{pmatrix} v_{1} - 1, x^{n}, v_{2} \end{pmatrix}_{o} = \frac{\sqrt{2}}{\Delta} \begin{pmatrix} \sqrt{v_{1}} (v_{1} - 1, x^{n}, v_{2} - 1) - \sqrt{v_{1}} (v_{1}, x^{n}, v_{2}) \\ + \frac{n}{\Delta} (v_{1} - 1, x^{n-7}, v_{2}) \end{pmatrix}$$
(68)

Soustrayons membre à membre les équations (63 bis) et (66 bis), remplaçons v_2 par v_2-1 et divisons par Δ :

$$(v_{\overline{1}}, x_{1}^{n} v_{\overline{2}} - 1)_{o} = \frac{\sqrt{2}}{\Delta} \left[\sqrt{v_{\overline{2}}} (v_{\overline{1}}, x_{1}^{n} v_{\overline{2}})_{o} - \sqrt{v_{\overline{1}}} (v_{\overline{1}} - 1, x^{n}, v_{\overline{2}} - 1)_{o} \right]$$

$$- \frac{n}{\Delta} (v_{\overline{1}}, x_{1}^{n}, v_{\overline{2}} - 1)_{o}$$

$$(69)$$

En portant ces valeurs de $(v_1 - 1, x^n, v_2)_0$ et de $(v_1, x^n, v_2 - 1)_0$ dans la formule (67 bis), on arrive à une formule qui nous sera utile par la suite :

$$\begin{pmatrix} v_{i_{1}} x^{n+1} v_{2} \end{pmatrix}_{o} = \frac{v_{2} - v_{2}}{\Delta} \begin{pmatrix} v_{i_{1}} x^{n} v_{2} \end{pmatrix}_{o} + \frac{n}{2} \begin{pmatrix} v_{i_{1}} x^{n-1} v_{2} \end{pmatrix}_{o} \\ + \frac{n}{\Delta \sqrt{2}} \begin{bmatrix} \sqrt{v_{1}} (v_{1} - 1) x^{n-1} v_{2} \end{pmatrix}_{o} - \sqrt{v_{2}} \begin{pmatrix} v_{i_{1}} x^{n-1} v_{2} - 1 \end{pmatrix}_{o} \end{bmatrix}$$
(70)

-110-

Pour n = 0

$$(v_1, x, v_2)_0 = \frac{v_2 - v_1}{\Delta} (v_1, v_2)_0$$
 (71)

Pour n = 1 (en remplaçant $(v_1, x, v_2)_0$ par sa valeur donnée par (71)):

Pour n = 2 (après diverses transformations) :

. .

Etudions maintenant la dérivation par rapport à $~\Delta$

Comme

Ċ

$$(v_{1}, x^{n+1}, v_{2}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_{v_{1}}(x - \frac{\Delta}{2}) \varphi_{v_{2}}(x + \frac{\Delta}{2}) x^{n+1} dx$$
 (74)

on peut écrire :

$$\frac{d(r_{4}, x^{n+4}, r_{2})_{\bullet}}{d\Delta} = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} (\varphi_{r_{4}} \varphi_{r_{2}}^{*} - \varphi_{r_{4}}^{*} \varphi_{r_{2}}) x^{n+4} dx$$
(75)

En utilisant la relation (65) on arrive à

$$\frac{d(v_{\overline{i}}, x^{n+1}v_{\overline{2}})_{0}}{d\Delta} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left[\sqrt{v_{2}} \left(v_{\overline{i}}, x^{n+1}, v_{\overline{2}} - i \right)_{0} - \sqrt{v_{\overline{i}}} \left(v_{\overline{i}} - i, x^{n+1}, v_{\overline{2}} \right)_{0} + \sqrt{v_{\overline{i}} + 1} \left(v_{\overline{i}} + i, x^{n+1}, v_{\overline{2}} \right)_{0} - \sqrt{v_{\overline{2}} + 1} \left(v_{\overline{i}}, x^{n+1}, v_{\overline{2}} \right)_{0} \right]$$

$$(76)$$

Mais chécune des quantités de la forme $(\nabla_{4}, \chi^{n+4}, \nabla_{2})_{0}$ se trouvant au deuxième membre peut-être calculée en fonction des $(\nabla_{4}, \chi^{n}, \nabla_{2})_{0}$ à l'aide de la formule (62). Cette substitution conduit à :

$$\frac{d(v_{1}, x_{j}^{n+1}, v_{2})_{0}}{d\Delta} = \frac{4}{4} \left[2\sqrt{v_{2}(v_{1}+1)} \left(v_{1}+1, x_{j}^{n}, v_{2}-1\right)_{0} - 2\sqrt{v_{1}(v_{2}+1)} \left(v_{1}-1, x_{j}^{n}, v_{2}+1\right)_{0} + \sqrt{v_{2}(v_{2}-1)} \left(v_{1}, x_{j}^{n}, v_{2}-2\right)_{0} - \sqrt{v_{1}(v_{1}-1)} \left(v_{1}-2, x_{j}^{n}, v_{2}\right)_{0} + \sqrt{v_{2}(v_{2}-1)} \left(v_{1}, x_{j}^{n}, v_{2}-2\right)_{0} - \sqrt{v_{1}(v_{1}-1)} \left(v_{2}+2, x_{j}^{n}, v_{2}\right)_{0} + \sqrt{(v_{1}+1)(v_{1}+2)} \left(v_{1}+2, x_{j}^{n}, v_{2}\right) - \sqrt{(v_{2}+1)(v_{2}+2)} \left(v_{1}, x_{j}^{n}, v_{2}+2\right)_{0} \right)$$

Si on dérive alors n fois par rapport à Δ les deux membres de cette relation, on reconnaît dans la formule obtenue la relation de récurrence (46) que nous avons utilisée dans le chapitre précédent et dont la démonstration avait été renvoyée plus tard.

Les formules (47) et (48) ont été obtenues en transformant les résultats donnés par (46) à l'aide d'applications répétées de la formule (66 bis) (pour n = o) . (\bigvee_{V_4}) (formule(47)) se trouve ainsi particulièrement simplifié.

-111-

IV - EXAMEN DE LA METHODE DE MANNEBACK ET RAHMAN.

La formule (67) que nous avons obtenue permet le calcul des (v_A, x^{n+A}, v_2) à l'aide du tableau des (v_A, x^n, v_2) et de celui des (v_A, x^{n-A}, v_2) et de celui des (v_A, x^{n-A}, v_2) et de celui des (v_A, x^{n-A}, v_2) et de celui des de Manneback et Rahman (formule (54)) dont elle constitue la généralisation.

Mais la formule (62) que nous avons obtenue comme intermédiaire de calcul peut être également intéressante dans certains cas. Elle ne fait intervenir ni **a** ni Δ ce qui allège un peu les calculs. Surtout, elle ne fait appel qu'à des élémen**te** du tableau des $(\nabla_A, \mathcal{X}^n, \nabla_2)$, contrairement à la formule (67) qui utilise aussi des $(\nabla_A, \mathcal{X}^{n-4}, \nabla_2)$ (quand n ≥ 1).

Par contre elle utilise 4 quantités de la forme (v_A , x^n , v_g) au lieu de 3, et surtout le tableau des (v_A , x^{n+4} , v_g) obtenus ne peut être aussi étendu que celui des (v_A , x^n , v_g) dont on est parti (en effet le calcul de (v_A , x^{n+4} , v_g) nécessite la connaissance de ($v_A + A$, x^n , v_g) et de (v_A , x^n , $v_g + A$).

V. EXAMEN DE LA METHODE DES "P-CENTROIDS

Si l'on admet l'existence de "r-centroïds" (formule 55) les relations (56) entraînent immédiatement celle de "x-centroïds" définis de la même façon que les "r-centroïds" .

$$\frac{(v_{1}, \mathbf{x}^{n}, v_{2})}{(v_{1}, v_{2})} = \left[\frac{(v_{1}, \mathbf{x}, v_{2})}{(v_{1}, v_{2})}\right]^{n} = (\overline{\mathbf{x}}_{v_{1}} v_{2})^{n}$$
(78)

Le lien entre les x et les r-centroïds est la relation :

$$\overline{\tau}_{V_A V_{\underline{2}}} = \tau_o + \overline{x}_{V_A V_{\underline{2}}} \qquad (79)$$

L'intérêt de l'existence éventuelle des r ou x-centroïds est double :

a) La connaissance du \mathbf{r} -centroïd relatif à une mande $\mathbf{v}_{\mathbf{a}} - \mathbf{v}_{\mathbf{a}}$

permet d'obtenir immédiatement tous les $(v_4, 7, v_2)$ relatifs à cette bande. Ceci a été particulièrement souligné par les auteurs de la méthode mais n'est probablement pas d'un très grand intérêt (pas plus d'ailleurs que notre généralisation de la formule de Manneback et Rahman). En effet une loi linéaire pour R_e (r) (cf. page **46**) suffit souvent pour représenter les faits expérimentaux. Et même dans le seul cas nécessitant un terme du deuxième degré ⁽²³⁾, il semble que les limites de validité de la méthode employée aient été quelque peu dépassées (utilisation de bandes de v" élevé, et de bandes d'intensité faible).

b) Le calcul des r-centroïds peut se faire très simplement, avant même le calcul du tableau des (v_1, v_2) , en utilisant la relation exacte suivante ⁽²²⁾ (valable quelles que soient les fonctions $\mathfrak{ll}_1(\mathbf{r})$ et $\mathfrak{ll}_2(\mathbf{r})$):

$$\left(\varepsilon_{v_{2}}-\varepsilon_{v_{4}}\right)\int_{0}^{\infty}\psi_{v_{4}}(r)\psi_{v_{2}}(r)dr = \int_{0}^{\infty}\left[U_{2}(r)-U_{4}(r)\right]\psi_{v_{4}}(r)\psi_{v_{2}}(r)dr \qquad (80)$$

qui, dans l'hypothèse des r-centroïds, se transforme en :

$$(E_{v_2} - E_{v_1}) = U_g(\bar{v}_{v_1v_2}) - U_J(\bar{v}_{v_1v_2})$$
(84)

Dans le cas de l'oscillateur harmonique et avec nos notations, ces deux relations s'écrivent :

$$4a(1+a^{2})(v_{1}, x_{1}^{2}v_{2}) + \Delta(1+3a^{2})(v_{1}, x, v_{2}) =$$

$$(v_{1}, v_{2})\left[(v_{1}-v_{1})(1+a^{2}) + 2a(v_{1}+v_{2}+1)-a\frac{\Delta^{2}}{2}\right]$$
(82)

$$4a(1+a^{2})(\overline{x}_{v_{1}v_{2}})^{2} + \Delta(1+3a^{2})(\overline{x}_{v_{1}v_{2}}) = (83)$$

$$(\frac{v_{2}-v_{1}}{2})(1+a^{2}) + 2a(\frac{v_{1}+v_{2}+1}{2}) - a\frac{\Delta^{2}}{2}$$

Il ne reste plus qu'à résoudre une équation du 2° degré en $\overline{x}_{\sqrt{1}\sqrt{2}}$ est donc une fonction assez simple de Δ et de a, ne se compliquant pas quand v_1 et v_2 augmentent (contrairement à ce qui se passe pour les (v_1, v_2))

Du point de vue de la commodité d'emploi, ce deuxième point

-113-

I°) Avec quelle approximation le rapport $\frac{(v_1, x, v_2)}{(v_1, v_2)}$ peut-il se mettre mous la forme d'une fonction assez simple de Δ et de a, pouvant dépendre de v_1 et de v_2 , mais ne se compliquant pas quand v_1 et v_2 augmentent ?

2°) Avec quelle approximation a-t-on $\frac{(v_1, x, v_2)}{(v_1, v_2)} = \frac{(v_1, v_2)$

obtenu par la méthode proposée par Nicholls ⁽²²⁾ et exposée ci-dessus ?

Nous allons examiner les réponses plus ou moins complètes que nos calculs permettent d'apporter à ces questions.

I°) La relation (82) mise sous la forme :

$$\frac{(v_{1}, \chi, v_{2})}{(v_{1}, v_{2})} = \frac{v_{2} - v_{3}}{\Delta} \frac{1 + a^{2}}{1 + 3a^{2}} + a \left[\frac{2(v_{1} + v_{2} + 1)}{(1 + 3a^{2})\Delta} - \frac{\Delta}{2(1 + 3a^{2})} \right] - \frac{4a}{\Delta} \frac{1 + a^{2}}{(1 + 3a^{2})} \frac{(v_{1}, \chi_{2})}{(v_{1}, v_{2})}$$
(84)

montre que

n'intervient que dans un terme multiplié

-114-

par a. Cherchons le début du développement exact par rapport à a de $\frac{(v_A, x, v_B)}{(v_A, v_L)}$ en nous arrêtant au terme en a inclus. On peut alors utilise^x simplement

pour
$$\frac{(v_1, x_1, v_2)}{(v_1, v_2)}$$
 sa valeur pour $e = 0$, donnée par la formula (22) et on arrivé à :

formule (72), et on arrive à :

 $(v_1, \chi^2, v_{\overline{2}})$

$$\frac{(u_{1}, x, u_{2})}{(u_{1}, u_{2})} = \frac{u_{1} \cdot u_{3}}{\Delta} + a \left[-\frac{\Delta}{2} + \frac{2(u_{1} + u_{3})}{\Delta} - \frac{4(u_{3} - u_{3})^{2}}{\Delta^{3}} \right]$$

$$-a \frac{2\sqrt{2}}{\Delta^{2}} \left[\sqrt{\frac{u_{1}}{u_{1}} (u_{1} - 1, u_{3})} - \sqrt{\frac{u_{1}}{u_{1}} (u_{1}, u_{2} - 1)} \right]$$

$$(85)$$

Nous voyons que si a = 0, $\frac{(v_1, x, v_2)}{(v_1, v_2)}$ est représenté exactement par $\frac{v_2 - v_1}{\Delta}$ qui remplit toutes les conditions que nous avons énoncées. Par contre, si $\omega_2 \neq \omega_1$ ($a \neq 0$), et si l'on veut prendre en considération le terme en c, on s'aperçoit qu'une partie de ce terme :

$$+ \alpha \frac{9\sqrt{2}}{\Delta^2} \left[\frac{\sqrt{v_2} (v_1, v_2 - 1)_0 - \sqrt{v_1} (v_1 - 1, v_2)_0}{(v_1, v_2)} \right] = + \alpha \frac{\sqrt[3]{v_1 v_2}}{(v_1, v_2)}$$

dépend de a et de b de façon d'autant plus compliquée que v_1 et v_2 sont plus grands. Cette partie du terme en a doit donc être négligée si l'on veut rester dans le cadre des postulats des r-centroïds. Le problème est d'évaluer l'erreur commise sur (V_1, \mathcal{X}, V_2) ou sur $\frac{(v_1, \mathcal{X}, v_2)}{(V_1, V_2)}$ en négligeant ce terme.

L'erreur commise sur (v_1, x, v_2) (soit $a_1v_1v_2$) peut être bornée supérieurement par :

$$a\gamma_{v_1v_2} \leqslant a \cdot \frac{2\sqrt{2}}{\Delta^2} \left(\sqrt{v_1} + \sqrt{v_2}\right)$$

en utilisant le fait que (V_{A}, V_{g}) est toujours inférieur ou égal à 1. Cette borne montre la nécessité, notée par Fraser ⁽²¹⁾, d'une valeur minimum de Δ pour que l'approximation ne soit pas trop mauvaise. Nous remarquørons de plus que cette valeur minimum de Δ peut être d'autant plus petite que $\frac{\omega_{g}}{\omega_{c}}$ est plus voisin de 1.

L'erreur $\frac{a_1 \gamma_{v_1} v_1}{(v_1, v_2)}$ commise sur le x-centroïd lui-même $\frac{(v_1, x, v_2)}{(v_1, v_2)}$ n'est petite que si $a_1 \gamma_{v_1} v_2$ est petit et si (v_1, v_2) (qui est toujours inférieur ou égal à 1) n'est pas trop petit. Cette dernière condition, signalée par Fraser (21), ne doit pas être oubliée. Par contre les autres conditions de validité signalées par Fraser ne semblent pas nécessaires.

En particulier Δ n'a pas besoin d'être limité supérieurement.

2°) Nous n'examinerons dans cette étude rapide que le cas particulier a = o. Les formules (71), (72), et (73) donnent $(v_1, x, v_2)_0$ $(v_1, x^2, v_2)_0$ et $(v_1, x^3, v_2)_0$. La définition $\overline{x}_{v_1 v_2} = \frac{(v_1, x, v_2)_0}{(v_1, v_2)_0}$ permet décrire $\frac{(v_{i_1} x^2 v_{i_2})_0}{(v_{i_1} v_{i_2})_0} = (\overline{x}_{v_1 v_2})^2 + \frac{1}{2} + \frac{1}{\Delta \sqrt{2}} \left[\frac{\sqrt{v_1} (v_1 - 1, v_2)_0 - \sqrt{v_2} (v_1, v_2 - 1)_0}{(v_1, v_2)_0} \right]$ (86) $\frac{(v_4, x_3^3 v_2)_0}{(v_{i_1} v_{i_2})_0} = (\overline{x}_{v_1 v_2})^3 + (\overline{x}_{v_1 v_3}) \left(\frac{3}{2} + \frac{2}{\Delta^2}\right)$ $+ \frac{3(v_2 - v_3)}{\Delta^2 \sqrt{2}} \left[\frac{\sqrt{v_4} (v_2 - 1, v_2)_0 - \sqrt{v_2} (v_3, v_2 - 1)_0}{(v_4, v_2)_0} \right]$ (87)

On voit que les relations $(55)\sigma u^{(*8)}$ postulées par Fraser pour r et x-centroïds ne sont pas bien vérifiées, même dans ce cas particulier. L'écart à ces formules comporte dans les deux cas examinés ci-dessus ((86) et (87)) deux termes d'aspect différent : d'une part un terme variant de façon compliquée (avec $(v_1, v_2)_0$ au dénominateur) dont la discussion serait semblable à celle du terme examiné au I^0); d'autre part un terme non négligeable, constant (1/2 dans (86))), ou variant régulièrement avec Δ $((\overline{z}_{v_1,v_2})(\frac{3}{2}+\frac{2}{d^2})$ dans (84)) dont la présence est beaucoup plus nocive pour la théorie des r-centroïds. L'augmentation rapide de ce terme quand on passe de $(v_1, x^2, v_2)_0$ à $(v_1, x^3, v_2)_0$ fait craindre que fraser n'ait été un peu optimiste en admettant la possibilité d'utiliser les **r**-centroïds pour le calcul des $(v_1, x^1, v_2)_0$ jusqu'à n = 10 . (d'autriment de sum A and A

3°) En développant en série par rapport à α la solution de l'équation (83), on trouve pour \overline{x}_{v_1,v_2} :

$$\overline{x}_{v_1v_2} = \frac{v_2 - v_1}{\Delta} + a \left[\frac{\Delta}{2} + \frac{a(v_3 + v_2 + 1)}{\Delta} - \frac{4(v_2 - v_1)^2}{\Delta^3} \right] + a^2 \left[\frac{1}{2} \right]$$

valeur qui diffère de (85), valeur qui diffère de $par un terme \mathcal{A}_{A}$. Cette différence vient de la non-vérification des équations de base (55) de la théorie des r-centroïds. L'équation (83) faisant appel à la

fois à
$$\frac{(v_1, x, v_2)}{(v_1, v_2)} = \overline{x}_{v_1 v_2}$$
 et à $\frac{(v_1, x^2, v_2)}{(v_1, v_2)} = (\overline{x}_{v_1 v_2})^2$
alors que (85) n'utilise que $\frac{(v_1, x, v_2)}{(v_1, v_2)} = \overline{x}_{v_1 v_2}$,
des résultats différents étaient à prévoir.

Nous conclurons en disant que la méthode des r-centroïds, remarquable pour le calcul de $(v_1, x, v_2)_0 = \frac{v_2 - v_1}{\Delta} (v_1, v_2)_0$ quand $\alpha \simeq 0$ ($\omega_A \simeq \omega_2$), devient vite dangereuse quand $\frac{\alpha}{\Delta}$ augmente ou quand on prétend calculer (v_1, x^2, v_2) avec un exposant n dépassant quelques unités.

REMARQUE : On peut établir également la formule suivante :

$$(v_1, x_1, v_2)_0 = \frac{v_2 - v_1}{\Delta} (v_1, x_1, v_2) - \frac{\pi}{\Delta} \frac{d}{d\Delta} (v_1, x_1, v_2)_0$$

qui montre que le passage de n à n + 1 accroît chaque fois l'erreur provoquée par l'emploi des "centroïds".

METHODE DE CALCUL PROPOSEE

Nous appliquerons les résultats relatifs à l'oscillateur harmonique **à le** fonction dronde approchée (28). Nous garderons les notations définies dans les chapitres précédents, sauf pour le coefficient a_A défini par (**8**) que nous appellerons désormais $-\theta$ pour pouvoir lui attribuer l'indice 1 ou 2 suivant l'état auquel il appartient.

 ω_{e_1} , ω_{e_2} , ω'_{e_1} et ω'_{e_2} seront écrits plus simplement ω_1 , ω_2 , ω'_1 , ω'_2 .

Les fonctions d'onde normées des deux états avec \boldsymbol{x} comme variable commune, sont :

$$\begin{cases} \psi_{v_1}(x) = \sqrt{1-\alpha'} \ \varphi_{v_1}(X_A) \\ \psi_{v_2}(x) = \sqrt{1+\alpha'} \ \varphi_{v_2}(X_2) \end{cases} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} X_A = (1-\alpha')x - \frac{\Delta'}{2} \\ X_g = (1+\alpha')x + \frac{\Delta'}{2} \end{cases}$$

a' étant défini par

$$a' = \frac{\sqrt{\omega_{1}} - 1}{\sqrt{\omega_{1}} + 1} = \frac{(p_{2} - p_{2}) + a(2 - p_{1} - p_{2})}{(2 - p_{1} - p_{2}) + a(p_{1} - p_{2})}$$

$$\simeq a + \frac{p_{1} - p_{2}}{2} + \cdots$$
(89)

x et Δ' sont évalués en "unités ω' "; ω' est défini par (cf. p. 97 pour la définition de ω et celle de a):

$$\sqrt{\omega'} = \frac{\sqrt{\omega_{1}(1-\mu_{1})} + \sqrt{\omega_{2}(1-\mu_{2})}}{2} = \sqrt{\omega} \left[1 - \frac{\mu_{1} + \mu_{2}}{2} + \frac{\alpha}{2} (\mu_{1} - \mu_{2}) \right]$$
(90)

et Δ' par :

$$\Delta' = (1 - \alpha'^2) \left(r_{e_1} - r_{e_2} + \frac{d_2}{1 + \alpha} - \frac{d_3}{1 - \alpha} \right) \sqrt{\frac{\omega'}{\omega}}$$
(91)

-118-

 r_{e_A} et r_{e_2} étant évalués en <u>unités</u> ω (ceci correspond à la multiplication de la valeur en \hat{A} par 0,1725 $\sqrt{\mu_A \omega}$)

Rappelons enfin les formules (25) et (26) définissant d et p , ceci pour regrouper ici toutes les formules nécessaires au calcul :

$$d = \frac{5}{6} \theta \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

$$\eta = \frac{7}{9} x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)$$
(dans le cas de Morse : $\theta = \sqrt{2x_e}$)

Il ne reste plus ensuite qu'à procéder au calcul de (v_1, v_2) par les méthodes que nous avons indiquées dans le chapitre correspondant.

Si le calcul est mené à l'aide des tables de Bates, il sera nécessaire de calculer :

$$\sqrt{\frac{\omega_{2}}{\omega_{1}}} = \frac{1 - h_{2}}{1 - p_{1}} \sqrt{\frac{\omega_{2}}{\omega_{1}}} \simeq \sqrt{\frac{\omega_{2}}{\omega_{1}}} \left(1 + p_{1} - p_{2}\right)$$

et d'autre part :

C

$$\Delta'_{H} = \frac{\Delta'}{1-a'} \simeq \left(r_{e_{1}} - r_{e_{2}} + \frac{d_{2}}{1+a} - \frac{d_{1}}{1-a}\right)(1+a)(1-r_{2})$$

(avec les r toujours évalués en unités ω), ou plutôt :

$$\Delta'_{H} \simeq \left(\frac{r_{e_1} - r_{e_2} + d_1 - d_1}{\omega_1} \right) \left(1 - p_2 \right)$$

$$\left(r_{e_1} \text{ et } r_{e_2} \text{ étant alors évalués en unités } \omega_2 \right)$$

Le calcul effectif montre que les corrections dues aux termes en p sont nettement plus faibles que celles dues aux termes en d . Tant que v = 0,1,2 ou même 3, les termes en p peuvent presque toujours être négligés . D 'autre part les termes en d n'interviennent que par la différence :

$$\frac{d_2}{1+a} - \frac{d_1}{1-a} = \frac{5}{6} \left[\frac{\theta_2}{1+a} \left(v_2 + \frac{1}{2} \right) - \frac{\theta_1}{1-a} \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) \right]$$

Si $\frac{\theta_2}{A+a}$ et $\frac{\theta_1}{A-a}$ sont voisins (ce qui n'est pas rare), on s'aperçoit que la correction correspondante est très faible quand $V_2 = V_A$, même si V_A et V_2 sont assez grands. Les corrections d'anharmonicité sont donc en général assez faibles dans la séquence principale. Or, nous avons déjà remarqué (p.101) que, dans cette séquence, a_a peu d'influence sur les intensités. Ceci nous permet d'affirmer que la répartition d'intensité dans la séquence principale dépend presque uniquement du paramètre Δ . Le calcul pourra donc souvent être mené avec les formules du cas particulier $\omega_A = \omega_2$ et en se servant simplement de Δ_c . Quand $\frac{\theta_2}{A+a}$ et $\frac{\theta_1}{A-a}$ seront assez différents, il sera bon de tenir compte de la correction d'anharmonicité en utilisant Δ' . Mais ce n'est que si $\frac{\omega_2}{\omega_A}$ est nettement différent de 1, qu'il sera nécessaire d'utiliser les formules du cas général $\omega_2 \neq \omega_A$ (cf. p. 97).

-120-

ETUDE DETAILLEE DES SYSTEMES A ET B DE Au₂ A L'AIDE DES INTENSITES

MESURE DES INTENSITES

Nous avons déjà décrit la méthode de monure des brillances spectrales B_{λ} (p. 46) Elle permet d'obtenir, à partir de la courbe brute enregistrée, la courbe représentant B_{λ} en fonction de la longueur d'onde.

Les raies de rotation n'étant à peu près séparées qu'en quelques endroits très éloignés des origines des bandes correspondantes il est impossible de mesurer l'intensité des raies de même numéro dans chaque bande. D'autre part, les bandes empiétant fortement les unes sur les autres, on ne peut pas utiliser l'intensité totale de chaque bande. La seule mesure possible est donc celèe de l'intensité de la tête de bande. La figure **16** montre l'aspect d'un enregistrement : nous prendrons pour l'intensité de chaque tête de bande, l'écart entre le meximum d'intensité A de la bande étudiée et le point B, obtenu en extrapolant pour la même abscisse le fond dû aux bandes précédentes.

Pour que la mesure soit correcte, il faut qu'il n'y ait pas d'autoabsorption notable dans le four, ni d'absorption près de l'extrêmité plus froide. Pour cela, on doit s'assurer que la brillance spectrale maximum dans la portion de spectre étudiée est inférieure au 1/10 de la brillance de la paroi du four à la même température (cf. p. 19). Cette condition nécessaire ne sera suffisante que si l'absorption à l'extrêmité du tube est faible. Mais le rôle de l'extrêmité du tube est certainement négligeable : en effet cette zone est assez courte et n" (par suite de la baisse de la pression de vapeur du métal) y diminue très vite. Son absorption est donc forcément très inférieure à l'autoabsorption dans la partie centrale (que nous avons supposé rendue négligeable).

Par contre une difficulté d'application se présente : la règle vise la brillance maximum vraie, et nous ne mesurons en réalité que la brillance moyenne dans un petit intervalle de longueurs d'onde. Ces deux grandeurs ne coïncident que dans le cas d'un spectre sans structure fine, ce qui n'est pas le cas. Comme nous l'avons vu dans le système A de Au₂ B' - B" est de l'ordre de 0,002 kaysers . Au voisinage d'une tête de bande , les nombres d'onde des raies sont donnés par $\mathbf{v} = \mathbf{v}_{t} + (\mathbf{B}' - \mathbf{B}'') (\mathbf{\varepsilon} + \mathbf{k})^{2}$, k étant un nombre entier et $\mathbf{\varepsilon}$

un nombre compris entre 0 et 1 (cf. plus haut, p. 24). L'intervalle entre deux raies consécutives est donc :

 $|dv| \approx 2 | B'-B''| (\epsilon+k) = 2\sqrt{|B'-B''||v-v_{H}|} = 0,09\sqrt{|v-v_{H}|}$ Nous prendrons en général 1 Å (3,8 kaysers au voisinage de 5100 Å) comme bande passante du spectromètre ; l'intervalle entre deux raies consécutives, lors de la mesure de la tête de bande, est donc compris entre 0 à l'une des extrêmités de la bande passante et

d $\gamma = 0.09 \sqrt{3.8} \simeq 0.18$ K à l'autre extrêmité . Or, pour la molécule Au₂, la largeur de raie Döppler serait, à 2500° K (toujours aux environs de 5100 Å), de 0.04 K. Près du bord de la bande passante du spectromètre, la brillance maximum est donc de l'ordre de $\frac{0.18}{9.04} \simeq 5$ fois la brillance moyenne (ceci en suppos des raies à profil rectangulaire, pour avoir simplement un ordre de grandeur). Il faudrait donc s'assurer que les brillances observées ne dépassent pas le 1/50 de la brillance du corps noir.

Il y a plus grave encore : une bonne partie de l'intensité observée en un point du spectre vient de la fin des bandes précédant celle qu'on studie. Or les raies de rotation correspondantes sont beaucoup plus espacées . Heureusement deux facteurs, l'un seulement probable, l'autre certain, compensent en partie les conditions défavorables que nous venons de décrire ; d'une part les raies de rotation ont probablement une largeur un peu plus grande que la largeur Döppler par suite de la pression (1 à 3 atmosphères) eximent dans la source (les raies des molécules étant en général peu sensibles à la pression, on ne peut cependant s'attendre à un grand élargissement) ; d'autre part, comme nous l'avons dit, on a la superposition de raies de rotation de nombreuses bandes différentes : en beaucoup d'endroits leur répartition sera assez uniforme, et ce n'est qu'en quelques se produiront. Seul un calcul points que des coïncidences compliqué permettrait donc d'évaluer jusqu'à quelle fraction de la brillance du corps noir on peut aller sans avoir trop d'écart à la linéarité.

Aussi, pour le système A de Au₂, nous sommes-nous contenté de faire des enregistrements à diverses températures choisies de telle sorte que le rapport de la brillance spectrale maximum de la vapeur à la brillance du corps noir à la même température varie de 1/8 environ à 1/300 environ. Il est alors possible de comparer les probabilités de transition vibrationnelle obtenues à l'aide de ces divers enregistrements et de voir s'il y a une variation systématique.

Pour le système B, le manque de lumière nous a empêché de faire une série de mesures aussi étendue.

-124-



Figure 16

EVALUATION DES PROBABILITES DE TRANSITION VIBRATIONNELLE

Floyd et King (49) ont montré dans le cas d'une transition ${}^{\Lambda}\Sigma - {}^{\Lambda}\Sigma$ comment on pouvait obtenir les probabilités de transition vibrationnelle $\mathbb{R}_{v'v''}$ à partir des mesures d'intensité des têtes des bandes . Les systèmes A et B de Au₂ sont aussi très probablement du type ${}^{\Lambda}\Sigma - {}^{\Lambda}\Sigma$, comme nous l'avons vu. Nous allons donc feprendre le calcul de Floyd et King en développant un peu leur démonstration, car dans notre cas la largeur de la bande passante du spectromètre, grande par rapport à la distance tête-origine de la bande, ne peut être assimilée à une différentielle.

Adoptons les notations suivantes

 v_{e} : nombre d'onde de l'origine de la bande étudiée(en kaysers) v_{E} : nombre d'onde de la tête étudiée (en K) $v_{E} = v_{o} + \frac{(B'_{v''} + B'_{v'})^{2}}{\mu(B''_{v''} - B'_{v'})}$ Δv : bande passante du spectromètre (en K)

 $E'_{v'}$: énergie de vibration correspondant au niveau de vibration v' de l'état supérieur

 $B'_{v'}B''_{v'}$; constantes de rotation de l'état supérieur et de l'état inférieur (en K)

 \mathfrak{M} : numéro de la raie étudiée (O à l'origine, $\boldsymbol{\zeta}$ O dans la branche P, \mathfrak{I} O dans la branche R qui forme la tête)

mt: numéro de la raie coïncidant avec la tête de bande (mt n'est pas forcément entier)

$$m_{t} = \frac{B_{v''}' + B_{v'}}{2(B_{v''}' - B_{v'}')}$$

-125-

-126-

Dans ces conditions, le nombre d'onde d'une raie de ro tation

$$V = V_0 + (B''_{r''} + B'_{r'})m - (B''_{r''} - B'_{r'})m^2$$
 (95)

peut aussi s'écrire :

$$v = v_{t} - (B''_{v''} - B'_{v'})(m - m_{t})^{2}$$
 (96)

L'intensité d'une raie est donnée par :

$$I = Nv^{\mu}R_{v'v''}^{2} e^{\frac{E_{v'}}{kT}} - \frac{k_{c}}{kT}B_{v',m}(m+1)$$
(97)

N étant le nombre de molécules se trouvant dans l'état électronique supérieur.

Si nous prenons la somme des intensités des raies de numéro m compris entre m_1 et m_2 , nous devrons trouver (em remplaçant la somme par une intégrale, ce qui n'introduit pas d'erreur sensible) :

$$J = \int_{m_A}^{m_2} I dm$$

 \mathbf{v} ne variant que très peu avec m , il suffit de calculer

 $A = \int_{m_1}^{m_2} \frac{-\alpha m(m+1)}{m_1} dm$

en posant

0

$$a = \frac{nc}{kT} B_{r}$$

Ø .

On peut même vérifier que, pour les valeurs numériques de m_1 , m_2 et de a qui s'introduiront, le calcul de A peut encore être simplifié :

$$A \simeq \int_{m_1}^{m_2} me^{-am_2^2} dm = \frac{1}{2a} \left[e^{-am_1^2} - e^{-am_2^2} \right]$$

Si la bande passante $\Delta \gamma$ du spectromètre est rectangulaire et si l'on fait coïncider un de ses bords avec la tête de bande, les m correspondan aux raies mesurées sont compris entre :

$$m_1 = m_E - \Delta$$

 $m_g = m_E + \Delta$ above $\Delta = \sqrt{\frac{\Delta v}{B''_r - B'_r}}$ (cf. 96)

A s'écrit alors

$$A = \frac{1}{2a} e^{-a(\Delta^2 + m_t^2)} \left(e^{2am_t\Delta} - e^{-2am_t\Delta} \right)$$

Dans le cas Au₂ α est de l'ordre de 1,6.10⁻⁵, m_e de l'ordre de 20 et Δ de 90 au plus (pour des fentes de 0,8 mm) (ces valeurs ont été calculées à l'aide des résultats que nous **trouver**ons par la suite, cf. p. 73 %), et nous pourrons écrire simplement : $-\alpha(\Delta^2 + m_E^2)$ $A = 2 m_E \Delta e$

Nous pourrons même supprimer le facteur $e^{-\alpha(\Delta + m_t^2)}$ car l'exposa $\alpha(\Delta + m_t^2)$, qui atteint au maximum 0,13 (pour $\Delta = 90$ ce qui correspond à des fentes de 8/10 de mm), ne varie que de quelques % d'une bande à une autre. On retrouve ainsi la formule de FLOYD et KING qui est donc beaucoup plus générale que leur démonstration ne le laissait supposer.

observée L'intensité est donc donnée par :

$$J_{v'v''} = C^{t_{e}} \times R^{2}_{v'v''} \cdot v'' \sqrt{\Delta v} \cdot e^{-\frac{Cv''}{RT}} \cdot \frac{B''_{v''} + B'_{v'}}{(B''_{v''} - B'_{v'})^{3/2}} \quad (97)$$

Rapprochons cette formule de celle donnant la brillance du corps noir à la température θ dans une bande spectrale de largeur $\Delta \vec{v}$ (brillance mesurée lors de l'étalonnage) :

$$\alpha = E_{\theta}(v) \Delta v = C^{\frac{1}{2}} \times \frac{v^{3} \Delta v}{\frac{Rv}{n\theta} - 1}$$

En divisant membre à membre :

$$\frac{\mathcal{J}_{v'v''}}{\alpha(e^{\frac{R_v}{h\theta}} - 1)} = C^{\frac{E}{2}} \cdot R^{\frac{2}{v'v''}} \frac{v}{\sqrt{\Delta v}} \cdot e^{-\frac{E'v'}{hT}} \cdot \frac{B''_{v''} + B'_{v'}}{(B''_{v''} - B'_{v'})^{3/2}}$$

Soit encore :

$$R_{r'r''}^{2} = C^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{J_{r'r''}}{\alpha(e^{\frac{1}{k\theta}} - 1)} \cdot \sqrt{\Delta\lambda} \cdot e^{\frac{1}{kT}} \cdot \frac{\left(\frac{B_{r''}' - B_{r'}'}{B_{r''}' + B_{r'}'}\right)^{3/2}}{\frac{B_{r''}' + B_{r''}'}{B_{r''}' + B_{r''}'}}$$

Dans notre cas $\Delta \lambda$ est constant, $\alpha (e^{k\theta} - \Lambda)$ est évalué lors de l'étalonnage, E'_v , est connu par l'analyse de vibration. Par contre $\frac{(B''_{v''} - B'_{v'})^{3/2}}{B''_{v''} + B'_{v'}}$ ne peut être évalué

que si l'on a fait l'analyse de rotation . En l'absence de celle-ci, on ne peut que supposer ce facteur constant dans les diverses bandes: On sait que :

Comme $\frac{\alpha_e}{B_o}$ est de l'ordre de α_e qui est lui-même souvent de l'ordre de 0,01, on voit que les variations relatives de B"_{V"} + B'_V, sont faibles, et souvent négligeables. Par contre,

$$\Delta B = B''_{v''} - B'_{v'} = \Delta B_o + \alpha' v' - \alpha'' v'' \quad \text{avec} \quad \Delta B_o = B'_o - B'_o$$

peut avoir d'assez fortes variations relatives si ΔB_o est petit. Si l'on veut tenir compte de cette correction il est commode de rempla-

cer $(B''_{\nu''} - B'_{\nu'})^{3/2}$ par $(1 + \beta'\nu' - \beta''\nu'')^{3/2}$ en posant $\beta' = \alpha'_e /\Delta B_o$ et $\beta'' = \alpha'' /\Delta B_o$, le facteur constant $(\Delta B_o)^{3/2}$ étant sans importance.

Dans le cas du système A de Au₂ on peut essayer de faire la correction en évaluant α'_e et α''_e à l'aide de la relation (14) (p.81), mais on ne peut espérer obtenir ainsi qu'un ordre de grandeur de cette correction.

Le tableau **26** donne les valeurs de $\mathbb{R}^2_{v'v''}$ (sans la correction $(A + \beta'v' - \beta''v'')^{3/2}$).

mesurées dans diverses conditions expérimentales . Pour permettre une comparaison facile, chaque série de valeurs a été multipliée par un coefficient tel que la somme de ces valeurs soit égale à 100. En raison de la vitesse de déroulement insuffisante du papier du millivoltmètre, les extrapolations du fond (figure 16) ont une pente élevée, et on ne peut espérer faire les mesures des discontinuités correspondant aux têtes à mieux que 1mm près (ceci correspond à 0,4 pour la I° colonne, 0,5 à 0,6 pour les trois autres). Les écarts irréguliers assez importants qu'on peut observer ont de multiples causes : les erreurs de mesure citées ci-dessus, les gariations dans l'épaisseur optique et la température de la vapeur duez aux fluctuations de la tension du secteur, aux fluctuations des courants de convection dans le four, à la variation des conditions d'évaporation (diamètre e emplacement de§ globules métalliques), etc..... En pratique, en regrenant plusieurs fois un enregistrement dans les mêmes conditions, les écarts extrêmes entre les mesures de la même bande peuvent aller jusqu'à 20%.

En plus des fluctuations irrégulières, on s'aperçoit, surtout pour les dernières bandes du tableau, d'une variation systématique : plus la brillance est petite devant celle du corps noir, plus les bandes faible diminuent et plus les bandes fortes augmentent. Cette augmentation des contrastes correspond à la diminution de l'autoabsorption. L'accentuation de ce comportement vers la fin du tableau vient sans doute de la superposition d'un nombre croissant de bandes quand on va vers le rouge de 3-0 à 0-2. La dernière colonne du tableau est, non pas la moyenne exacte des colonnes précédentes, mais cette moyenne

légèrement majorée ou diminuée pour essayer de tenir compte de la tendance des mesures successives. Je ne pense pas, en effet, que

l'élargissement des fentes (nécessaire pour les mesures aux températures les plus basses par suite du manque de lumière), puisse avoir des répercussions sensibles sur les mesures sauf dans quelques cas particuliers: voisinage éventuel d'une autre bande ou d'une raie : Une colonne indique ensuite la correction

 $(1 + \beta' v' - \beta'' v'')^{3/2}$

et une autre colonne le résultat corrigé.

Le tableau 27 donne pour le système B de Au₂ les R²_{v'v''} obtenus en faisant la moyenne de deux séries de mesures faites à T = 2650° K. Là, Δ B_o étant inconnu, aucune correction n'était possible.

¢

ţ,

.22 v'v" mesuré

							<u>, 17</u>	
т∘к	2723	2503	2393	2203		_	1. 2	wolour
largeur fentes (mm)	1/10	1/10	2/10	8/10	Moyen- ne	valeur adop- tée	iv-B	corri-
(B/BT)	$\simeq \frac{7}{100}$	$\sim \frac{4}{100}$	<u>~1,6</u> 100	<u>n</u> 0,7 100			$(1 + \beta)$	
Bande								
3-0	9,4	10,6	11,2	8,4	9,9	9,9	1,19	· 11 , 8
2-0	12,1	15,8	12,9	14,6	13,9	13,9	1,14	16,0
1–0	14,0	12,8	12,1	11,6	12,6	12,0	1,07	12,8
2-1	0,5	0,0	1,2	0,7	0,6	0,6	1,08	0,7
0-0	7,9	6,8	7,8	8,2	7,6	7,8	1,00	7,8
1–1	9,9	8,7	10,1	11,6	10,1	11,0	1,02	11,2
2-2	9,8	9,0	6,1	4,2	7,2	5,0	1,05	5,2
0-1	16,0	15,9	16,4	18,6	16,8	17,5	0,96	16,8
1-2	4,1	3,1	2,8	2,0	3,0	2,6	0,98	2,6
0-2	16,3	17,3	19,4	20,1	18,2	19,6	0,92	18,0
	1						1	

÷

Q

(B/_{BT}) : max.

valeur maximum du rapport de la brillance observée à la brillance du corps noir à la même température.

TABLEAU 27 Au_2 , Système B. $R^2_{v'v'}$ mesurés

¢

¢,

On a pris $R^2_{00} = 1$

Bande	R ² v'v"			
$ \begin{array}{r} 1 - 0 \\ 2 - 1 \\ 3 - 2 \\ 0 - 0 \\ 1 - 1 \\ 2 - 2 \end{array} $	0,77 0,38 0,14 1,0 ☆ 0 ☆ 0			
3 - 3	≃ 0			
4 - 4	0,19			
5 - 5	0,21			
0 - 1	0,92			
1 - 2	0,47			
2 - 3	0,32			

-132-

Détermination de r'_e - r"_e

I .- SYSTEME A de Au2

If faut comparer les résultats obtenus expérimentalement à ceux que donne le calcul théorique pour diverses valeurs de $r'_e - r''_e$. Mais l'utilisation de la figure 15 (p.104) permet heureusement de limiter les tâtonnements. On voit immédiatement sur cette-figure qué, s: les bandes 0-0, 1-1 et 2-2 ont des probabilités de transition comparables (la bande 1-1 étant un peu plus intense), le paramètre Δ est certainement compris entre 2 et 2,35. Je pense même qu'on peut affirmer que $\Delta = 2,2 \pm 0,1$; ce qui en revenant des unités ω aux \mathring{A} correspond à : $r'_e - r''_e = 0,1 \pm 0,004$ \mathring{A} .

Si l'on désire réduire cette incertitude, il suffit alors de procéder au calcul des intensités pour plusieurs valeurs de r'_e - r"_e au voisinage de 2 , 2 Å · à l'aide d'une méthode plus précise. La comparaison du tableau de ces valeurs calculées avec les valeurs mesurées devrait permettre de cerner de plus près la valeur de r'_e - r"_e C'est ce que j'ai tenté de faire en utilisant la méthode exposée P.118 et 119 . J'ai utilisé les tables de Bates et je n'ai tenu compte de la correction d'anharmonicité que par l'intermédiaire des d. Le résultat de ce calcul est donné dans le tableau 28 qui, pour chaque valeur de $A_{\rm H}$ ($\Delta_{\rm H} = r'_{e} - r''_{e}$ évaluée en unités ω ") fournit les quantités $\mathbb{R}^{2}_{v'v''}$ pour toutes les bandes mesurées précédemment . Dans chaque colonne les $\mathbb{R}^{2}_{v'v''}$ ont été multipliés par un facteur tel que la somme des nombres d'une colonne soit égale à 100, comme dans le tableau 27.

Si la comparaison des tableaux 27 et 28 se borne à l'examen de la séquence 0-0, on s'aperçoit qu'on peut presque faire coïncider les intensités calculées et mesurées (à un facteur près) si on adopte r'_e - r''_e = 0,098 Å ($\Delta_{\rm H} = 2,28$), valeur en excellent accord avec la valeur 0,100 \mathring{A} obtenue en utilisant les (v', v") sans aucune correction.

Par contre la comparaison, pour r' $_{e}$ - r" $_{e}$ = 0,098, des intensités mesurées et calculées des autres bandes donne des résultats pédiseres :

										-
valeur mesurée	-11,8	-16,0	12,8	0,7	7,8	11,2	5,2	16,8	2,6	18,0
valeur calculée	9,8	20,0	19,2	0,4	6,9	10,2	5,6	12,5	1,6	13,8

Bande 3-0 2-0 1-0 2-1 0-0 1-1 2-2 0-1 1-2 0-2

Dans les bandes 3-0, 2-1, 0-0, 1-1, 2-2, 1-2 l'accord est satisfaisant vu le peu de précision des mesures. Mais pour les bandes 2-0, 0-2 et surtout 1-0 et 0-1 on observe des écarts énormes, atteignant 40%. Ces écarts ne proviennent pas d'un mauvais choix de r'_e - r"_e, car aucune autre valeur n'est capable d'obtenir l'accord partiel qu'on observe tout de même ici. On doit plutôt les attribuer aux erreurs de mesures et, aux approximation des calculs d'intensité.

Il serait utile que les mesures soient faites avec un étalement plus grand de l'enregistrement, ce qui permettrait de découvrir, par un examen attentif de celui-ci, les bandes dont l'intensité est augmentée par la superposition d'une autre bande ou d'une raie atomique.

D'autre part le calcul d'intensité devrait pouvoir être mené sans qu'on soit obligé de supposer la validité de la relation(14). Il faudrait pouvoir tenir compte également de la variation de Re avec r. Mais rien de tout cela n'est connu , en général, quand $r'_e - r''_e$ ne peut être évalué qu'à l'aide des intensités. Aussi le seul remède possible est de se limiter à l'étude des bandes de la séquence 0-0 dont nous avons plusieurs fois souligné les propriétés intéressantes (p.101 et p.120), et de consacrer le plus grand soin aux mesures d'intensité

Notre essai d'amélioration de la précision n'ayant pas réussi, nous devrons nous contenter du résultat :

 $r'_{e} - r''_{e} = 0.098 \pm 0.004$. Mais il est probable que la

marge d'erreur est inférieure à 0,04, bien qu'on ne puisse l'affirmer de façon sûre.

Je me suis contenté dans ce cas d'étudier la séquence principale avec l'aide de la figure 15. On peut raisonnablement conclure de cet examen que :

1,18 $\leq \Delta \leq$ 1,34

soit $\triangle = 1,26 \pm 0,08$. unités ω .

Ceci correspond à

9

 $r'_{e} - r''_{e} = 0,055 \pm 0,004 \text{ Å}$

TABLEAU 28.

Système A . $R^2_{v'v''}$ calculé Au2

Bande H	2,00	2,20	2,40
3-0 2-0 1-0 2-1 0-0 1-1 2-2 0-1	4,5 15,6 22,3 3,9 10,7 5,0 8,9 15,2	7,9 19,2 20,6 0,7 (8,1 8,7 6,5 13,6	11,6 20,9 17,8 0) 0,1 5,7 11,6 4,7 11,4
1–2	0,1 (0,5	2,7
0 - 2	13,8	14,2	13,5

(0) indique que R $\frac{2}{v'v''}$ s'annule

pour une valeur de $\Delta_{\mathcal{H}}$ intermédiaire entre celles des 2 colonnes voisines.

Ŋ

с .,

ن*

CONCLUSION

٦.

4

-137-

Nos essais nons ont montré que la détermination de r'e - r"e à l'aide des intensités ne pouvait se faire facilement qu'en utilisant les bandes de la séquence principale. L'utilisation d'autres bandes nécessite en effet l'introduction de corrections d'anharmonicité plus importantes, ce qui accroît les risques d'erreur si ces corrections ne sont pas suffisamment précises. Grâce à la variation rapide de la $\tau_{e} - \tau_{e}^{\prime}$, on peut obtenir cette répartition d'intensité avec dernière quantité avec une précision déjà intéressante (5 %, environ) même en ne prenant presque aucune précaution dans les mesures et les calculs. J'ai même essayé avec succès de déterminer igtriangle par simple comparaison visuelle entre un cliché et la figure 15. Cette détermination faite sur des spectres de molécules dont τ'_{e} et τ''_{e} sont connus, a montré que les erreurs sur Δ ne dépassaient pas 10 % bien qu'il soit difficile de tenir compte mentalement du facteur de e-ENHAT. Boltzman

Par contre pour améliorer cette précision il semble que l'on rencontre de grandes difficultés. On ne peut d'ailleurs s'en étonner étant donné la complexité et le nombre des hypothèses (p. 121, 129, etc). qui permettent de déduire les $\mathcal{R}^2_{u'v'v'}$ de l'enregistrement photométrique.

Enfin les résultats que nous venons d'obtenir pour le système A de Au_2 , associés à ceux de l'analyse partielle de rotation (p.24), permettent la détermination de r'_e et de r"_e.

Comme seul B"2 - B' à pa être déterminé et comme nous

avons besoin de :

Ĵ.

$$B''_{e} - B'_{e} = B''_{2} - B'_{0} + \alpha e''_{e} (2 + \frac{1}{2}) - \frac{1}{2} \alpha e'$$

il est nécessaire de calculer α'_e et α''_e à l'aide de la relation (14). Mais les B'_e et B"_e qui interviennent dans ce calcul ne peuvent être évalués que si r'_e et r"_e sont connus . Heureusement il ne s'agit que d'une petite correction ; j'ai donc fait un premier calcul de r'_e et r "_e en la négligeant , puis j'ai calculé α'_e et α''_e à l'aide de ce premier résultat, enfin j'ai refait le calcul à l'aide de ces valeurs de α''_e et α'''_e . Il est inutile de poursuivre plus loin le calcul, étant donné la rapidité de la convergence des approximations successives. La même méthode a d'ailleurs été utilisée p.128 pour la correction (1 + β' v' - β''' v")^{3/2}, bien que pour faciliter l'exposé je ne l'ai pas gignalé . Bien entendu, dans les deux cas , seuls les calculs définitifs sont exposés ici .

On trouve dans ces conditions :

$$\alpha'_{e} = 0,000095$$

 $\alpha''_{p} = 0,000055$

et $B_e = B''_e - B'_e = 0,00198 + 0,00009 = 0,00207$ K L'erreur maximum sur $B''_e - B'_e$ doit rester de l'ordre de 0,00002. Rappelons que, numériquement, avec B en kaysers et r_e en \mathring{A} :

 $B_e = \frac{16,858}{\mu_A r^2} = \frac{0,171}{r^2 e}$ pour Au₂

En utilisant les différentielles, ce qui est légitime en raison de la faible valeur de $\frac{\Lambda r}{r}$ et du peu de précision des mesures de ΔB_e et de $\Delta r_e = r'_e - r''_e$, on arrive à

$$\Delta B_{e} = \frac{0,342}{\overline{r_{e}^{3}}} \Delta r_{e} \quad (en \text{ postant} \quad \overline{r_{e}} = \frac{r'_{e} + r''_{e}}{2}$$

-139-

D'où :

$$\overline{\mathbf{r}}_{e} = \frac{3}{\sqrt{\frac{0,342 \ \Delta \mathbf{r}_{e}}{\Delta B_{e}}}} = 2,53.$$

 r_e est donné par une racine cubique ce qui rend le résultat peu sensible aux erreurs sur Δr_e et ΔB_e . Avec les marges d'erreur que nous avons donnée pour ces quantités, nous arrivons à

$$\vec{r}_{p} = 2,53 \pm 0,04 \text{ Å}$$

D'où :

U

$$\mathbf{r}_{e X} = \overline{\mathbf{r}}_{e} - \frac{\Delta \mathbf{r}_{e}}{2} = 2,48 \quad \text{A}$$
$$\mathbf{r}_{e A} = \overline{\mathbf{r}}_{e} + \frac{\Delta \mathbf{r}_{e}}{2} = 2,58 \quad \text{A}$$

Grâce à la connaissance de $r_{eB} - r_{eX} = 0,055$ Å on trouve également :

 $r_{eB} = 2,53 (5) A$

La différence entre la valeur de r (4) ex que nous donnons ici et celle que nous avions donné précédemment (2,50 Å) provient d'une erreur de calcul qui nous avait conduit à $\Delta r_{\Theta} = 0,0955$ au lieu de 0,098Å.

Les distances interatomiques trouvées sont beaucoup plus faibles que dans l'état solide (45) (2,88 Å). Nous en avons déjà donné l'explication à propos de AuMg (p.65). Mais ici r_{eX} est aussi nettement inférieur à la somme des rayons ioniques (1,37 x 2 = 2,74 Å). On peut vraisemblablement attribuer ce fait à la participation d'électrons internes 5d à la liaison. En effet la valeur de l'énergie d'excitation d'un électron dans l'atome d'or (état 5 d⁹ 6 s² (⁴D)) est faible (cf. p.56).

CONCLUSION GENERALE

2

Ç,

Ç

Les contributions que j'ai apportées à l'étude des spectres électroniques des molécules diatomiques peuvent être classées en trois groupes :

I°) Spectrographie de position : plusieurs molécules diatomiques de métaux peu volatils, inconnussjusqu'ici, ont pu être obtenues et étudiées grâce à leur spectre. Comme je l'ai déjà souligné dans une conclusion partielle, d'autres molécules de métaux doivent être observées et l'obtention du spectre de molécules polyatomiques, si elle est possible, fournira certainement d'utiles renseignements pour l'étude théorique de l'état métallique.

2°) Spectrophotométrie : j'ai montré que l'étude des intensités permettait de compléter utilement les résultats obtenus en spectrographie de position lorsque l'analyse de rotation des bandes est impossible. On peut obtenir ainsi $\tau'_e - \tau''_e$ et, lorsqu'une analyse partielle de rotatio fournissant $B'_e - B''_e$ est possible, on peut atteindre les distances interatomiques τ'_e et τ''_e elles-mêmes.

3°) Calcul théorique des intensités :

a) Une nouvelle méthode de calcul des intégrales de recouvrement, particulièrement commode pour la séquence 0-0, a pu être développée dans le cas de l'oscillateur harmonique. Le calcul des intégrales $\int \psi_{v_A} \psi_{v_A} \sqrt[n]{dr} (n > 1)$, qui ne nous était pas directement utile, a également été abordé pour en comparer les résultats avec ceux des travaux antérieurs.

b) Une méthode de perturbation entièrement nouvelle et d'une portée probablement assez générale, m'a fourni les fonctions d'onde de l'oscillateur anharmonique sous une forme simple. Ce résultat m'a permis d'améliorer les corrections approchées d'anharmonicité proposées par divers auteurs. Il autorise aussi un accroissement de la précision et de la commodité des méthodes employant une intégration numérique , mais ce point n'a pas encore été examiné en détail.

2

.

Le but commun de ces trois séries de recherches était d'obtenir le maximum de renseignements sur une molécule donnée. L'étude de Au₂ nous a montré que, même en prenant peu de précautions dans les mesures et les calculs, on peut obtenir une précision déjà intéressante. L'adoption de méthodes de calcul d'intensité moins commodes mais plus précises, et surtout l'élimination des nombreuses causes d'erreur dans la mesure des intensités devraient permettre d'améliorer considérablement cette précision.

-142-

APPENDICE

Nouvelle méthode de perturbation en mécanique ondulatoire

Soit l'équation de Schrödinger à une variable à étudier :

$$-\psi''(x) + [U(x) - E] \psi(x) = 0$$
 (1)

Soit l'équation non perturbée :

$$-\varphi''(x) + [A(x) - B] \varphi(x) = 0$$
 (2)

Supposons que la perturbation soit de la forme :

$$U(x) - A(x) = V(x) = \lambda V_{A}(x) + \lambda^{2} V_{2}(x) + \dots$$
(3)

les $\bigvee_{\lambda}(\infty)$, $\bigvee_{y}(\infty)$..., etc étant des polynômes. Toute perturbation développable en série de polynômes peut donc être traitée.

Cherchons à représenter $\psi(x)$ à l'aide d'une représentation paramétrique, comme l'a fait Lighthill pour les équations non linéaires. Notre but sera d'obtenir $\psi(x)$ sous une forme commode, utilisant au maximum la ressemblance entre la fonction $\psi(x)$ et la fonction $\phi(x)$ correspondante (de même nombre

quantique dans le cas d'états liés).

Pour cela posons :

$$\begin{cases}
\psi = f(X) \psi(X) \\
x = x(X)
\end{cases}$$
(4)

L'équation (1) se transforme alors en une équation où interviennent φ'' , φ' et φ ; mais φ'' peut être remplacé par sa valeur tirée de (2). Comme nous avons deux fonctions à déterminer, nour pourrons nous imposer arbitrairement une équation supplémentaire. Nous choisirons de nous débarasser de φ' et de φ en annulant leurs coefficients dans l'équation obtenue qui est de la forme $M \varphi' + N \varphi$: O. L'annulation de M entraîne par une intégration immédiate et à un facteur arbitraire près :

$$f(\mathbf{X}) = \sqrt{\mathbf{x}'(\mathbf{X})} \tag{5}$$

L'annulation de N donne alors, en tenant compte de (5), une équation différentielle non linéaire à léquelle x(X) doit satisfaire :

2

ు

$$-\frac{1}{2} x''' x' + \frac{3}{4} x''^{2} - x'^{2} \left[A(x) - E_{o} \right] + x'^{4} \left[U(x) - E \right] = 0$$
 (6)

Mettons alors la fonction $\mathbf{x}(X)$ et la valeur propre E sous forme de séries entières par rapport au paramètre λ :

$$\begin{aligned} \mathbf{x} &= \mathbf{X} + \lambda \, \delta_{\lambda}(\mathbf{X}) + \lambda^2 \, \delta_{2}(\mathbf{X}) + \dots \\ \mathbf{E} &= \mathbf{E}_{o} + \lambda \, \mathbf{e}_{\lambda} + \lambda^2 \, \mathbf{e}_{2} + \dots \end{aligned}$$
 (7)

Le remplacement de $\bigcup(x)$, de x et de E par les expressions (3) et (7) transforme le premier membre de (6) en une série entière en λ dont nous devrons annuler successivement tous les termes. Le terme constant est nul. L'annulation du terme en λ donne :

$$-\frac{1}{2} \delta_{4}^{\prime\prime\prime}(x) + 2 \left[A(x) - E_{o} \right] \delta_{4}^{\prime}(x) + A^{\prime}(x) \delta_{4}(x) - e_{4} = -V_{A}(x) \qquad (8-4)$$

l'annulation du terme en λ^{n} donne une équation de même forme :

$$-\frac{A}{2} \delta_{n}^{'''}(X) + 2 \left[A(X) - E_{0} \right] \delta_{n}^{'}(X) + A^{\prime}(X) \delta_{n}(X) - e_{n} = P_{n}(X) \qquad (8-n)$$

 $P_n(X)$ est un polynôme en X dont le calcul, de plus en plus compliqué quand n augmente, fait intervenir les V(X) jusqu'à $V_n(X)$ inclus ainsi que les $\delta(X)$ et les e jusqu'à $\delta_{m-4}(X)$ et e_{n-1} inclus.

Les équations (8), accompagnées de conditions aux limites convenables, doivent permettre de déterminer successivement $\delta_{\chi}(X)$ et e_1 , $\delta_{\chi}(X)$ et e_2 , etc...

Dans le cas qui nous intéresse ici $(A(\chi) = \chi^2)$ nous appliquerons la méthode dite des polynômes de Sommerfeld. Cherchons $\delta_4(\chi)$ sous forme d'une série entière en χ :

$$\delta_1(X) = a_0 + a_1 X + \dots + a_{p} X^{p} + \dots$$
 (9)

veci conduit pour déterminer les coefficients α_{-} aux équations successives :
$$-3a_{3} - 2E_{0}a_{4} - e_{1} = coeff. tenme Ct dans - V_{4}(X)$$
(10-0)
-12a_{4} - 4E_{0}a_{2} + 2a_{0} = coeff. terme en X (10-1)

$$\frac{(N+1)(N+2)(N+3)}{2}a_{N+3} - 2(N+1)E_0a_{N+1} + 2Na_{N-1} = roeff. trume err X^N \quad (10-N)$$

1

Ġ

, **J**

On montrel' facilement qu'il est suffisant et nous admettrons qu'il est nécessaire que cette série se réduise à un polynôme pour que la fonction $\psi(\mathbf{x})$ correspondante satisfasse aux conditions quantiqu à l'infini . Cette condition détermine sans ambiguité $\delta_A(\mathbf{X})$ et la constante \mathbf{e}_A . En effet soit N le degré du terme de degré le plus élevé de $V_1(\mathbf{X})$; dans l'équation (10 - N) seul \mathbf{a}_{N-1} peut-être différent de zéro et se trouve donc déterminé ; de même l'équation (10 - (N-1)) détermine \mathbf{a}_{N-2} . On s'aperçoit ensuite en remonte de (10 - N) à (10 - 0) que dans chaque équation un seul coefficient est inconnu et se trouve donc fixé . Enfin dans (10 - 0), tous les coefficients \mathbf{a} étant connus, \mathbf{e}_1 se trouve déterminé.

Les équations (8-2), (8 - 3), etc.se traitent de la même manière et fournissent δ_2 et ε_2 , δ_3 et ε_3 , etc... Les résultats obtenus ainsi ont été donnés et discutés p.85 (équations (19 et 20)

La méthode que nous venons de décrire peut s'appliquer sans modification dans le cas suivant :

$$A(X) = \frac{a}{X} + \frac{2}{X^2} \quad \text{avec} \quad a \neq 0$$

la condition quantique relative à X = 0 se trouve automatiquement vérifiée.

Des extensions aux átats non liés et aux cas A (X) = KXet A (X) = K (ce dernier cas correspond à la particule libre) semblent possibles. Des indéterminations dépendant d'un paramètre pour KX et de deux pour K apparaissent comme on pouvait s'y attendre. Par contre lorsque $A(X) = X^{p}$ avec p différent de - 1, 0, 1, 2, la recherche des $\delta(X)$ sous forme de polynômes se heurte à des impossibilités. Ceci est sans doute dû à ce que, dans ces cas, contrairement à notre hypothèse, il n'est pas <u>nécessaire</u> que $\delta(X)$ se réduise à un polynôme pour que $\psi(x)$ satisfasse aux conditions quantiques. Les $\delta(X)$ devront donc être déterminés par une autre méthode et le résultat sera vraisemblablement plus compliqué.

V

5

2

-145-

REFERENCES

3

y)

5

3

1 - GATTERER (A) - J. Opt. Soc. Am. 1953, 43, 345. 2 - RUAMPS (J.) - C.R. Acad. Sc. 1954, 238, 1489. 3 - KLEMAN (B.) et LINDKVIST (S.) - Ark. Fys. Sverige, 1954, 8, 333. 4 - KLEMAN (B.), LINDKVIST (S) et SELIN (L.E.) - Ark. Fys., Sverige, 1954, 8, 505. 5 - KLEMAN (B.) et LINDKVIST (S.) - Ark. Fys., Sverige, 1954, <u>9</u>, 385 6 - RUAMPS (J.) - C.R. Acad. Sc. 1954, 239, 1200. 7 - RUAMPS (J.) - Colloque International de Spectroscopie. Amsterdam, Mai 1956. 8 - RUAMPS (J.) - C.R. Acad. Sc. 1956, 243, 2034. 9 - RUAMPS (J.) - C.R. Acad. Sc. 1957, 244, 184. 10 - RUAMPS (J.) - C.R. Acad. Sc. 1957, <u>245</u>, 643. (errata à paraître) 11 - FABRY (Ch.) - Propagation de la chaleur. (A. Colin) 12 - ROSEN (B.) et OTTELET (I.) - Colloque International de Spectrographie. Strasbourg, Octobre 1950, p.155. 13 - ZEEMAN (P.B.) - Canad. J. Phys. 1954, <u>32</u>, 9. 14 - ROIG (J.), BOURDELET (L.) et ROUSSEAU (J.) - Rev. Opt. 1952, 31,286. 15 - COUDER (A.) - Bull. Soc. Franc. Phys. 1937, p.995. 16 - PRUDHOMME (M.) - Diplôme d'études supérieures. Lille, 1956. 17 - RIBAUD (G.) - Traité de Fyrométrie Optique (Editions Revue d'Optique, 1931) 18 - MESNAGE (P.) - C.R. Acad. Sc. 1935, 200, 2072 . 19 - HULTHEN et ZUMSTEIN - Phys. Rev. 1926, 28, 13. 20 - HERZBERG (G.) - Spectra of diatomic molécules (Van Nostrand, 1950) 21 - FRASER (P.A.) - Canad. J. Phys. 1954, 32, 515. 22 - NICHOLLS (R.W.) et JARMAIN (W.R.) - Proc. Phys. Soc. A, 1956, 69, 253. 23 - NICHOLS (R.W.) - Proc. Phys. Soc. A, 1956, <u>69</u>, 741. 24 - BATES (D.R.) Mon. Not. R. Astr. Soc. 1952 , 112 , 614 . 25 - DUNHAM - Phys. Rev. 1932, 41, 713 . 26 - MORSE (P.M.) - Phys. Rev. 1929, <u>34</u>, 57. 27 - POSCHL (G.) et TELLER (E.) - Zeits. f. Phys. 1933, 83, 143. 28 - COOLIDGE (A.S.), JAMES (H.M.) et VERNON (E.L.) - Phys. Rev. 1938, 54, 29 - HUTCHISSON (E.) - Phys. Rev. 1931, 37, 45. 30 - PILLOW (M.E.) - Proc. Phys. Soc. A, 1951, 64, 772.

31 - GAYDON (A.G.) et PEARSE (W.B.) - PROC. Roy. Soc. 1939, 173, 37. 32 - HUTCHISSON (E.) - Phys. Rev. 1930, 36, 410. 33 - MANNEBACK (C.) - Physica 1951, 17, 1001 . 34 - BROWN (W.G.) - Zeits. f. Phys. 1933, 82, 768. 35 - TA-YOU WU - Proc. Phys. Soc. 1952, 65, 965. 36 - GRANDMONTAGNE (R.) - C.R. Acad. Sc. 1957, 244, 2586. 37 - APPELL (P.) et KAMPE de FERIET (J.) - Fonctions hypergéométriques plusieurs variables, fonctions hypersphiriques et polynômes d'Hermite. (Gauthier-Villars, 1925) 38 - TRICOMI (F.) - Atti Acad. Sc. Torino Cl. Sc. Fis. Mat. Nat. 1911, 76, 288. 39 - MANNEBACK (C.) et RAHMAN (A.) - Physica 1954, 20, 497. 40 - PLUVINAGE (P.) - Eléments de Mécanique Quantique. (Masson 1955). 41- SHULER (K.E.) - J. Chem. Phys. 1950, 18, 1221. 42 - TER HAAR (D.) - Phys. Rev. 1946, 70, 222. 43 - FINKELNBURG (W.) et PETERS (Th.) - Handbuch der Physik, T.28. Spectroskopie II p.79 (Springer 1955) 44 - WEHRLI (M.) - Helv. Phys. Acta 1934, 7, 617 et 673, et 1936, 9, 587. 45 - SMITHELLS (C.J.) - Metals Reference Book (Butterworths 1949). 46 - GAYDON (A.G.) - Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules (Chamman and Hall 1953). 47 - BOULET (H.) - Diplôme d'Etudes Supérieures, Lille, 1957 . 48 - DROWART (J.) et HONIG (R.E.) - J. of Chem. Phys. 1956, 25, 581. 49 - FLOYD (A.L.) et KING (R.B.) - J.Opt. Soc. Am. 1955, 45, 249. 50 - LIGHTHILL (M.J.) - Phil. Mag. 1949, série 7 . 40 , 1179.

3

-147-

TABLE DES MATIERES

9

-

6

1

	Pa	ges
INTRODUCTION		2
DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX :		
Sources	•	4
Alimentation electrique des sources	•	12
Montage pour les mesures d'intensité		16
Etude des meilleures conditions d'obtention des		
spectres d'émission et d'absorption	•	18
ETUDE ET ANALYSE DE QUELQUES SPECTRES DE VAPEURS METALLIQUES		
Molécule Au2, spectre visible	•	23
Molécule Ag ₂ :		
A/ Spectre visible	. /	30
B/ Spectre ultra-violet	•	33
C/ Nature des états électroniques, produits d	е	48
		51
Molecule A& Au		62
Conclusion		72
ANT OF THE THE AND THE THE THE THE THE CAN THE CARD AND THE DAN	DUC	
Thtroduction et notations.		75
Fonctions d'onde de vibration approchées		79
Calcul des' intégrales $\int^{+\infty} \psi_{r}(r) \psi_{r}(r) dr$.	•	94
Calcul des intégrales $\int_{\infty} \Psi_{v_1}(r) \Psi_{v_2}(r) r dr$.	•	105
Méthode de calcul proposée		118
THE THE CHARGE A THE THE A LATER THE THE THE		
ETUDE DES SYSTAMES A ET B DE AU2 A D'AIDE DES INTENSITES :		
Mesure des intensités	•	121
vibrationnelles.		125
Détermination de $r'_e - r''_e$		133
Conclusion	•	137
CONCLUSION GENERALE	•	140
APPENDICE ·		142
REFERENCES		146