

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Lille

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

JEAN SCHILTZ



**1^{re} Thèse - Etude des spectres optiques des composés
de l'or avec les alcalinoterreux**

2^{me} Thèse - Propositions données par la Faculté

Soutenues le 10 Octobre 1962, devant la Commission d'Examen

M. PEREZ, Président

MM. TILLIEU

WERTHEIMER

ROIG

RUAMPS

} Examineurs

A mon père.

ETUDE DES SPECTRES OPTIQUES

DES COMPOSES DE L'OR

AVEC LES ALCALINOTERREUX.

Par JEAN SCHILTZ.

I

I N T R O D U C T I O N .

Quelques mois avant de quitter l'Institut de Physique de Lille, J. RUAMPS m'indiqua une intéressante direction de recherche, dans l'étude des spectres de composés de l'or et des alcalinoterreux, dont il s'était contenté dans sa thèse de signaler l'existence (21). Il me remit en même temps deux spectres, obtenus au spectrographe Cojan, des systèmes rouges de Au Ca et du système bleu de Au Ba ; à son départ, il me laissa tout son matériel, et en particulier son four de King à enceinte étanche.

Dans ces conditions, la tâche semblait devoir être facile ; pourtant les difficultés ne tardèrent pas à se présenter. La plupart des systèmes à étudier étaient au delà de 6 500 angströms, dans l'infrarouge photographique ; plusieurs présentaient des séquences extrêmement serrées : je fus ainsi amené à construire un spectrographe très lumineux et très dispersif, prévu pour la photographie, mais aussi pour l'enregistrement dans la région de 0,9 à 2,6 microns. Plusieurs spectres restèrent malgré tout rebelles aux méthodes de classement habituelles. J'aurais pu chercher dans d'autres colonnes de la classification des molécules plus dociles, que personne n'ait encore signalées : il n'y a aucune raison pour que les atomes lourds, peu étudiés jusqu'ici, n'en forment pas un grand nombre. J'ai préféré m'obstiner, améliorant sans cesse les conditions d'obtention et d'étude des spectres, utilisant les renseignements complémentaires que peuvent fournir la structure de rotation et le profil photométrique des têtes.

Le résultat est moins spectaculaire : le nombre d'états étudiés est assez restreint, et plusieurs des questions soulevées n'ont pu être résolues avec certitude. Il semble cependant que l'appareillage et la méthode mis au point à cette occasion soient bien adaptés à l'étude des spectres des molécules formées d'atomes lourds, à des températures pouvant atteindre et dépasser 2 500° C.

Je tiens à exprimer mes remerciements respectueux à Monsieur le Professeur ROIG, qui m'a prodigué avec une inlassable patience ses conseils et ses encouragements. J. RUAMPS sera assez cité par la suite pour que j'aie à m'étendre ici sur tout ce que je lui dois : idées, méthodes, matériel.

Je remercie aussi de tout coeur tous ceux dont la collaboration quotidienne me fut si précieuse : mes collègues toujours prêts à discuter une méthode, à participer au réglage d'un appareil, à donner leur avis sur un résultat ; les étudiants dont les diplômes d'études supérieures m'ont apporté une aide considérable ; les techniciens et le personnel du laboratoire qui, pour chaque besoin nouveau, ont su concevoir et réaliser des appareils précis et pratiques.

Dans un premier chapitre, sous le titre général : "Appareillage", sont décrites d'abord les quelques modifications de détail apportées aux appareils de J. RUAMPS ; on montre ensuite comment, lorsqu'il faut renoncer aux montages à spectre normal, on peut éviter les opérations longues et imprécises d'une interpolation non linéaire, grâce à l'étalonnage des spectres en nombres d'ondes par cannelures distantes de un cm^{-1} : un étalon de Perot et Fabry, dont les lames semi-argentées sont de qualité

courante et le support simplifié à l'extrême, suffit pour obtenir, au prix de quelques précautions faciles, une échelle commode et précise.

Cependant, une même anomalie s'est reproduite à plusieurs reprises dans la même région spectrale ; il semble qu'on doive la rapporter à une petite variation brusque de la différence de phase à la réflexion sur les semi-argentures quand λ varie, ou à une anomalie de dispersion de l'air. La lecture des agrandissements est facilitée lorsque le grain de plaque est supprimé par translation du papier photographique au cours de la pose ; la méthode est ancienne, je décris cependant l'appareillage utilisé et les précautions prises.

De III à V figurent les résultats obtenus dans l'analyse de vibration des spectres de Au Ca, Au Sr, Au Ba. C'est pour le premier de ces composés que nous avons rencontré le plus de difficultés ; malgré leur apparente simplicité, les systèmes rouges ne se laissent pas complètement classer. Le système jaune, beaucoup plus riche et plus compliqué, suggère l'existence possible d'un dimère $(\text{Au Ca})_2$, de grand moment d'inertie. Le classement de Au Sr et Au Ba est plus facile. Les séquences de plusieurs de ces systèmes sont extrêmement serrées, et on peut se demander si dans certains cas les têtes de têtes ne ressemblent pas à des bandes.

Nous n'avons pas reparlé de Au Mg, dont RUAMPS (21) avait publié le spectre visible, et dont nous avons pu obtenir les systèmes ultraviolets (23).

De VI à IX on passe aux structures de rotation. On établit d'abord une équation commode, tenant compte de la correction de déformation centrifuge D, pour les transitions $^2\Pi - ^2\Sigma$. Au voisinage des têtes, les raies de rotation des molécules de moment d'inertie élevé à haute température sont trop serrées et trop larges pour qu'on puisse espérer les séparer, par quelque méthode que ce soit : on doit se contenter d'une étude de la répartition des intensités qui permet au moins,

dans les cas favorables où la bande n'est ni trop recouverte, ni trop réabsorbée, de reconnaître à peu près la position de l'origine.

Loin des têtes, le pointé précis et la représentation par un graphique bien adapté des raies de rotation réservaient des surprises : non seulement des structures à première vue très simples se révèlent riches de nombreuses branches, mais encore on relève de brusques discontinuités dans les courbes, qui amènent à penser que la répartition des intensités s'écarte beaucoup plus qu'on ne le croit des conditions de l'équilibre thermique.

On peut se demander dans plusieurs cas à quelle tête rapporter les raies de rotation intenses pointées ; si au lieu de la tête P on choisit la tête Q, les alignements sont beaucoup moins spectaculaires, mais on peut rendre compte de l'influence de D, alors que dans la première hypothèse il ne se manifestait pas.

Le chapitre X compare les nouvelles constantes spectroscopiques à celles de quelques molécules analogues, et leur applique la formule empirique de KRASNOV (10). Il indique enfin pour conclure quelques unes des nombreuses directions de recherche qui restent ouvertes.

II

A P P A R E I L L A G E .

I - Le four de King

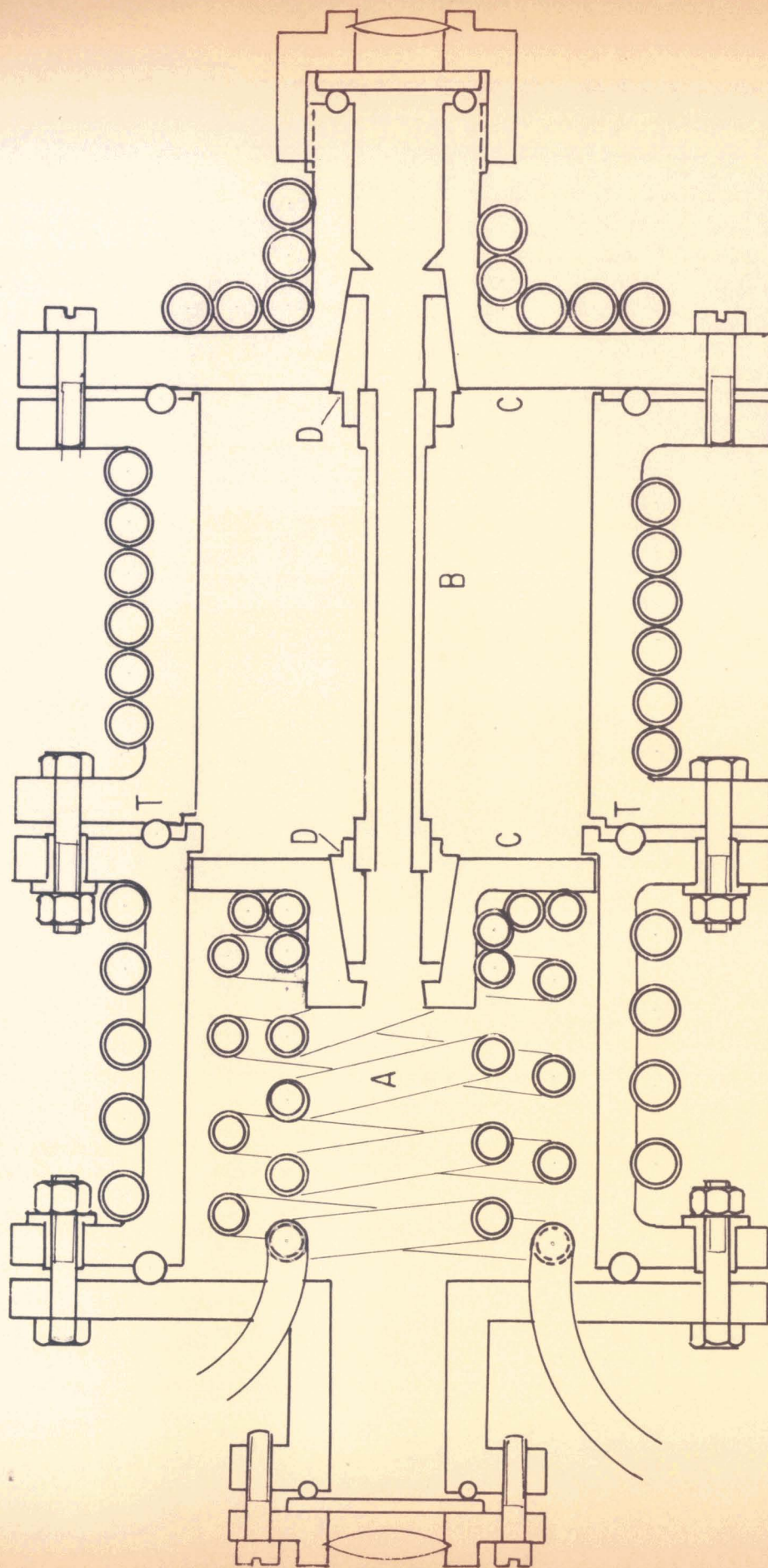
J. RUAMPS a décrit dans sa thèse (21) le four de King qu'il a construit ; j'en ai conservé le principe, et de nombreuses pièces m'ont resservi après de légères retouches. Le plan actuel (Fig. 1) diffère donc fort peu de celui qu'il a alors publié : le tube de carbone (B) est serré entre les deux électrodes d'amenée de courant (C) par l'intermédiaire des embouts de graphite (D). La tuyauterie de refroidissement (A) sert en même temps de ressort de compression et de conducteur principal entre la joue arrière du four et l'électrode (C). L'isolement est réalisé au niveau du joint torique T, protégé du rayonnement du four par une nervure métallique formant écran ; c'est un des points faibles de l'appareil : la condensation de vapeurs métalliques et le dépôt d'une poudre de graphite très fine court-circuitent progressivement les deux parties de l'enceinte. Il en résulte qu'on ne peut espérer repérer avec beaucoup de précision le régime du four par la puissance électrique dépensée ; de plus, lorsque l'échauffement en ce point devient trop grand malgré la circulation d'eau, il faut se résigner à nettoyer au prix d'un démontage long et fastidieux.

Voici les principales améliorations apportées à ce four :

1 - Meilleure étanchéité de l'enceinte

En reprenant avec soin le polissage au tour des logements des joints toriques, le vide limite (pompe préliminaire^{et} un étage) est passé

Figure 1



Le four de King

de 7 mm à 0,5 mm de mercure. On n'est plus obligé dans ces conditions d'établir à l'intérieur du four, comme devait le faire RUAMPS, une surpression d'argon ; mais, même avec une pression d'argon de quelques centimètres de mercure, les rentrées d'air sont minimales pendant les deux ou trois minutes que dure en général une pose. L'avantage de cette faible pression est que les raies sont alors bien plus fines, et certaines structures de rotation, qu'on devinait à peine, apparaissent très nettes.

2 - Puissance de chauffage plus élevée.

Le courant n'est plus amené aux joues métalliques, à chaque extrémité du four, par les tubes de cuivre de faible section où circule l'eau de refroidissement, mais directement par des blocs de cuivre rouge de section 30 x 6 mm ; à ces blocs sont soudées des tresses de cuivre, de section équivalente, qui forment la jonction souple avec le reste du circuit d'alimentation. Il y a sur chaque joue deux arrivées en parallèle, permettant d'amener sans aucun échauffement des connexions des courants de 600 ampères, et sans doute plus, bien que l'expérience n'en ait pas été faite ; peut-être faudrait-il alors doubler le serpentin A par un conducteur souple en parallèle.

Pour que le refroidissement soit plus énergique, l'enceinte du four a été creusée d'un sillon en hélico, de section semi-circulaire, dans lequel le tube de circulation d'eau se loge aussi exactement que possible ; l'épaisseur de soudure à l'étain ne dépasse guère un dixième de millimètre, pour une surface de contact fortement accrue. Dans ces conditions, on peut sans que l'enceinte s'échauffe anormalement développer dans le four une puissance de 10 kilowatts au moins.

3 - Nettoyage des tubes de carbone par chauffage sous vide à 2 600°.

Les modifications précédentes sont inutiles quand on veut obtenir des spectres d'émission ; il faut en effet utiliser dans ce cas un four de carbone assez court, et la longueur de 80 mm choisie par

RUAMPS, convient bien. Une puissance de 5 kw suffit alors pour dépasser la température de $2\ 600^{\circ}\text{C}$ et nettoyer sous vide les fours neufs par une distillation énergique de toutes les impuretés. La planche 7 montre de quelle efficacité peut être un tel nettoyage : les raies de résonance du sodium, à $16973,38$ et $16956,20\text{ cm}^{-1}$ sont assez peu intenses pour que l'observation du spectre dans leur voisinage ne soit absolument pas gênée.

Pour l'obtention de spectres d'absorption au contraire, le four doit être aussi long que possible : j'ai utilisé des tubes de 160 mm, je me propose d'en construire qui soient deux fois plus longs encore. A ces hautes températures le rayonnement joue le rôle primordial dans le refroidissement, et il faut dépenser pour atteindre la même température d'équilibre une puissance proportionnelle à la surface latérale du tube ; cette puissance rayonnée est d'autant plus élevée pour les tubes très longs, qu'on doit renoncer à les amincir pour leur conserver une solidité et une conductance électrique suffisantes ; la surface rayonnante est donc encore plus grande, pour un volume intérieur utile donné. Il n'y a pas de difficulté pour les poses, courtes et à température relativement basse ; mais, en raison de l'abondance des spectres d'impuretés très intenses dans l'ultraviolet, il faut procéder sous vide vers $2\ 600^{\circ}$ à un nettoyage très prolongé (au moins une demi-heure) de chaque four neuf, avant de le charger. Pendant la période où j'ai pu disposer d'un spectrographe Hilger UV, l'alimentation électrique était malheureusement encore assurée par le transformateur de 5 kVA utilisé par RUAMPS, auquel on ne pouvait oser demander plus de 7 ou 8 kilowatts ; je n'ai pu pour cette raison éliminer des spectres parasites très gênants, en particulier celui de CS.

4 - Logement pour les alliages qui mouillent le charbon.

Tandis que l'alliage d'or et de calcium, à la condition d'être très riche en or, ne mouille pas les parois du four et se rassemble en globule lorsqu'il est fondu, l'alliage d'or et de strontium, et surtout

celui d'or et de baryum se répandent dans le fond du four, et vont couler entre le tube de carbone et l'embout de graphite ; le contact électrique devient très imparfait, sans doute par formation d'une pellicule de carbure alcalino-terreux ; après quelques minutes, un arc jaillit dans le four, et les bandes de Swan apparaissent très intenses, rendant impossible l'étude de tout autre spectre. Dans ce cas, j'ai dû ménager un petit logement dans la paroi intérieure du four pour contenir l'alliage ; il est creusé à l'aide d'une fraise de dentiste, sur une longueur de quelques millimètres, une largeur et une profondeur de l'ordre du millimètre. Il est encore indispensable que l'alliage soit très pauvre en métal alcalinoterreux, car dans le cas contraire le four est rapidement percé.

5 - Préparation des alliages.

Pour Au Ca, on peut à la rigueur introduire l'un près de l'autre dans le four un petit morceau d'or et un copeau de calcium, puis chauffer sous atmosphère d'argon ; la méthode ne peut convenir pour le strontium et le baryum, qui perceraient aussitôt le four. L'or est donc utilisé sous la forme d'une feuille, de 0,3 mm d'épaisseur, dans laquelle on enveloppe soigneusement un petit morceau de l'autre métal ; l'opération se fait en atmosphère d'argon sec, dans une boîte à gants, et on en profite pour extraire du centre d'un gros bloc du métal alcalinoterreux un échantillon bien exempt d'oxyde et de pétrole. Le petit paquet, aussi parfaitement clos que possible, ne passera que quelques secondes dans l'air humide ; on l'introduit aussitôt dans le four, on replace la glace antérieure et on fait le vide dans l'enceinte. Au bout de quelques minutes, on chauffe doucement jusque 200° ou 300° ; toutes les impuretés volatiles sont alors aussi bien éliminées qu'il est possible.

Après avoir rempli l'enceinte d'argon à 1,2 atmosphères environ, on chauffe le four au rouge sombre ; tout à coup, une

réaction très vive se produit ; l'or fond, et le liquide est projeté sur les parois du four, où il se resolidifie. La réaction de combinaison était donc assez fortement exothermique.

Les spectres de bandes n'apparaissent avec une intensité appréciable que vers 1700° ; l'alliage est alors de nouveau fondu. Nous avons déjà indiqué (24) qu'après un ou deux cycles de fusion et de solidification, Au Ca se rassemble en globule au milieu du four.

II - L'alimentation électrique.

Il s'agissait d'obtenir dans le four, par courant monophasé dans la résistance très faible de la paroi de carbone, une puissance pouvant varier de 0 à 10 kW, et plus si possible, en ne déséquilibrant pas, ou presque pas, à tout régime, le secteur triphasé.

Nous avons utilisé le montage Giroz (3), qui donnerait de ce problème une solution parfaite, si la résistance de charge ne diminuait de façon appréciable lorsque la puissance consommée augmente. Le schéma est donné par la figure 2 : le triphasé est relié en étoile, après interrupteur, fusibles et ampèremètres de contrôle, aux bornes d'entrée d'un autotransformateur Variac à trois enroulements, prévus chacun pour une intensité de 50 ampères ; à la sortie, on monte en triangle le condensateur C, la self L et le circuit primaire P du transformateur T, qui se comporte comme une résistance pure R (la résistance transférée du four F).

La figure 3 est le diagramme de Fresnel des tensions et des courants à la sortie du Variac ; les vecteurs joignant entre eux les points 1, 2, 3 et N représentent en amplitude et phase les différences de potentiel correspondantes. On a fait la convention de compter positivement le courant qui sort de chaque borne, et chaque intensité est ainsi représentée deux fois, aux deux bornes entre lesquelles elle

circule, par deux vecteurs opposés. On voit que le secondaire du Variac peut être parfaitement équilibré avec un facteur de puissance égal à l'unité sur chacun des trois enroulements pourvu que L, C et R soient convenablement choisis.

Dans la pratique, on a dû adopter pour C et L les valeurs industrielles standard de 500 microfarads et 20 millihenrys, correspondant toutes deux à une puissance réactive de 7,5 kVA pour 220 volts ; la valeur idéale de R est alors de 3,7 ohms, correspondant à une puissance monophasée de 13 kW pour 220 volts.

Il n'est pas possible que R soit exactement adapté, puisqu'il diminue de moitié entre 1000° et 2000° ; quoiqu'il en soit, dans le montage en étoile de sortie du variac, la ligne 2 apporte à la tension maximale une puissance purement active de 4,32 kW, soulageant les lignes 1 et 3 de 2,16 kW chacune, et améliorant en même temps leur facteur de puissance. Afin de permettre cependant une adaptation approximative de R, le transformateur T possède 12 secondaires, de 3 volts chacun, dont on peut réaliser rapidement les six différentes combinaisons série-parallèle.

La self à noyau de fer L qui nous a été livrée étant beaucoup trop faible (12 mH), il a fallu mettre en série une autre self, à noyau mobile. Par action sur ce noyau, et par addition en parallèle avec C de condensateurs de capacité plus faible, on peut améliorer encore l'équilibre du réseau. Un variac prévu pour de grosses intensités ne comporte d'autre part qu'un nombre relativement réduit de spires, et la tension de sortie qu'il peut fournir est discontinue, par bonds de l'ordre de un volt : on a donc conservé le rhéostat de réglage fin Rh, qui agit sur la résistance du circuit P par l'intermédiaire d'un transformateur abaisseur de rapport 7.

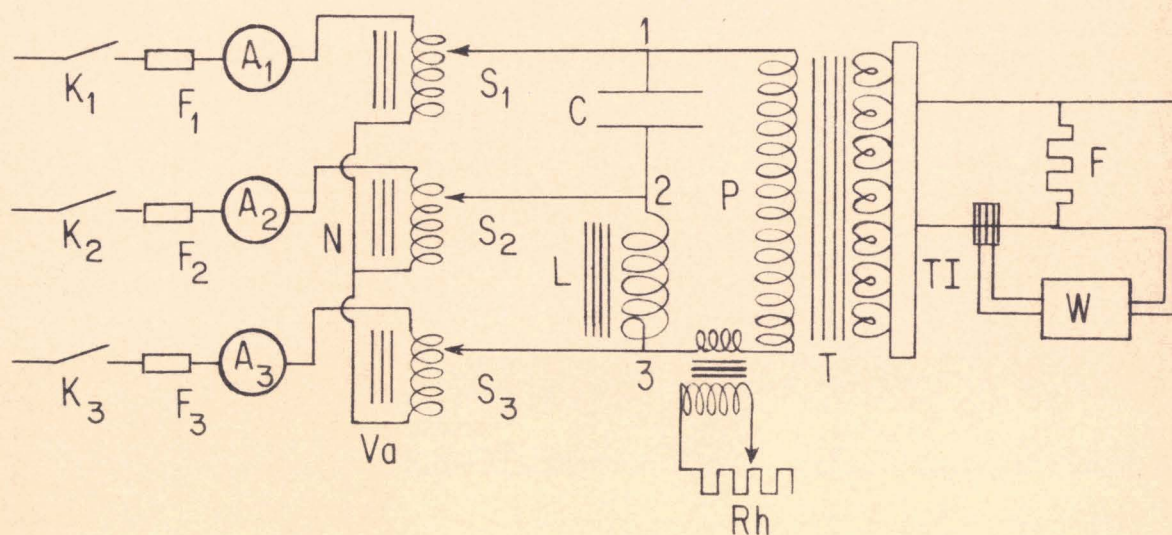


Figure 2 - Schéma du montage de Giroz pour l'alimentation du four.

Enfin, W est un wattmètre, alimenté par le transformateur d'intensité TI, de rapport 100 ou 200 selon les cas, sur la sensibilité 5 ampères ; et directement aux deux flasques d'entrée et de sortie de l'enceinte sur la sensibilité 30 volts.

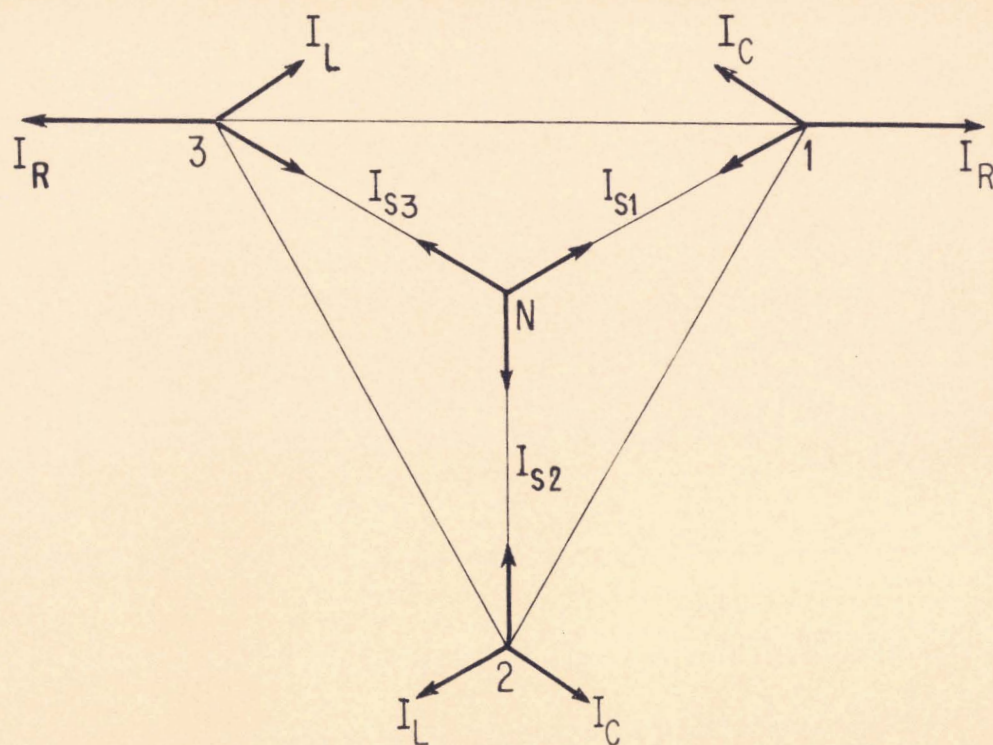


Figure 3

Diagramme de Fresnel des tensions et des courants à la sortie du variac triphasé Va.

III - Le montage optique - Les spectrographes.

1 - Anciens appareils

J'ai utilisé dans mes premières mesures les mêmes spectrographes que J. RUAMPS : spectrographe Cojan de la Société Générale d'Optique, spectrographe à réseau concave de Rowland de l'Institut de Physique de Lille ($R = 3$ mètres), spectrographe Fery (à prisme de quartz à face courbe) pour l'ultraviolet ; j'ai disposé aussi deux ou trois fois du spectrographe à prisme de quartz Hilger E_2 .

Presque tous les spectres étudiés ont dû être photographiés sur film infrarouge. J'ai essayé les films Agfa 750, Gevaert IR, Kodak IR : c'est le dernier qui se montra le plus sensible surtout dans le rouge extrême. Cependant, avec le spectrographe à réseau de Rowland, seul appareil à forte dispersion dans le visible dont je disposais alors, une pose de plusieurs heures ne donnait qu'un film sous exposé et flou, la dérive thermique de l'appareil n'étant pas corrigée. Un premier résultat a été obtenu par diverses méthodes de sensibilisation ; la plus efficace consiste à tremper le film deux minutes dans une solution diluée d'ammoniaque maintenue à 0° , puis à le sécher dans un courant d'air froid et à l'utiliser aussitôt. La pose est réduite à un quart d'heure environ pour une exposition correcte, la dérive thermique ne dépasse pas dans ces conditions

quelques centièmes d'angströms ; il est toutefois prudent de passer immédiatement aux spectres d'étalonnage, et de ne pas les réserver pour les faire en bloc après une série de quatre ou cinq poses.

Cette méthode laborieuse de sensibilisation aurait sans doute pu être abandonnée en 1960, date à laquelle le film IR Kodak du commerce fut soudain beaucoup plus sensible ; j'avais déjà construit un spectrographe à réseau échelotte Bausch et Lomb dont la mise au point fit l'objet du diplôme de Mademoiselle FACHE (1).

2 - Construction d'un spectrographe.

Le réseau Bausch et Lomb utilisé est plan ; il a 2160 traits par millimètre sur une largeur de 65 millimètres. Sa luminosité optimale correspond à 6000 angströms dans le premier ordre ; jusque 7500 angströms, la diminution n'en est que peu sensible ; elle tombe ensuite assez rapidement, surtout lorsqu'à partir de 8000 angströms l'angle d'incidence moyen dépasse 60°.

Le bâti du spectrographe est en cornière Dexion et isorel ; c'est un grand coffre de 260 cm de long et de 50^{cm} x 60^{cm} de section. Malgré sa légèreté il présente une stabilité suffisante.

La figure (4) n'en est que le schéma, beaucoup de détails n'étant pas représentables à l'échelle. La face avant est une plaque de duralumin de 5 mm d'épaisseur, elle porte un peu au dessous de son centre la fente d'entrée F (Bouty) munie de la lentille de fente L₃, et suivie de l'obturateur O. Juste au-dessus, un cadre à glissières peut recevoir à volonté une plaque portant fente de sortie et cellules pour l'infrarouge, ou le châssis porte film D (partiellement représenté) ; les deux vis H permettent de régler la courbure d'une lame d'acier à laquelle est appliqué le film.

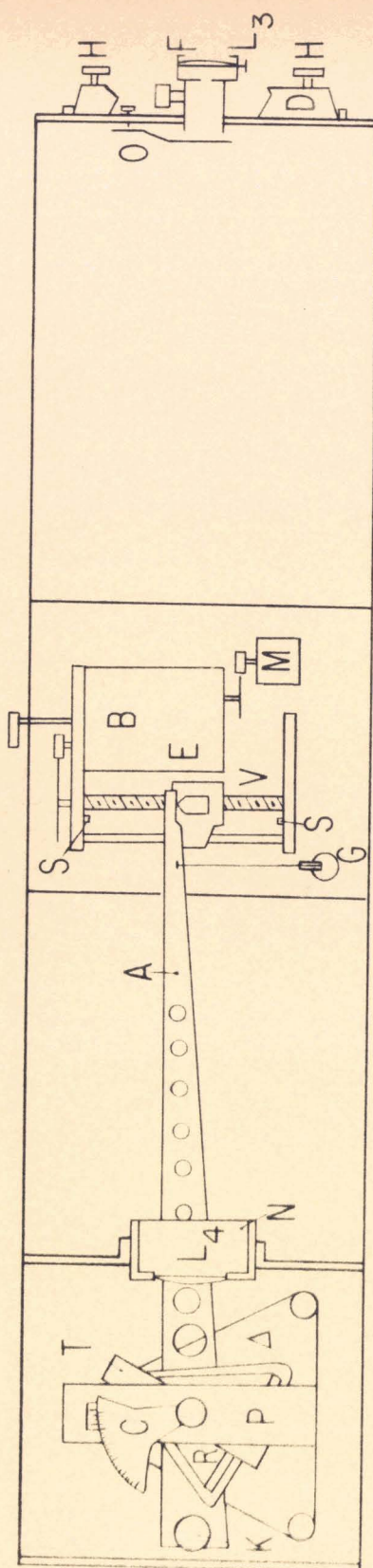


Figure 4

Schéma du spectrographe à réseau échelle Bausch et Lomb.

Une autre plaque de duralumin identique porte la lentille L_4 traversée deux fois, comme collimateur et objectif. C'est un achromat Soptel de 100 millimètres de diamètre et de 2 mètres de distance focale, bien corrigé de l'astigmatisme et de l'aplanétisme pour le plan focal ; une très légère courbure de champ résiduelle oblige cependant à donner au film une flèche de quelques millimètres, et malgré tout le dernier centimètre à chaque extrémité est un peu moins net. La lentille est montée dans un support de laiton N, filoté au pas de 1 millimètre, qui permet de régler sa position avec toute la précision désirable ; pour tout le spectre visible, rouge compris, les retouches de mise au point nécessaires sont d'ailleurs minimales.

Le bâti de fonte triangulaire Δ , reposant sur trois vis calantes, supporte grâce à la potence P le tourniquet T monté entre roulements à billes ; sur le socle triangulaire de T repose sur vis calantes le cadre d'aluminium R qui contient le réseau. Si l'on désire enregistrer le spectre, le balayage de la fente de sortie est obtenu par rotation lente du réseau : dans ce but, un grand levier d'aluminium A, de près d'un mètre de longueur, allégé par une série d'ouvertures circulaires et équilibré par le contre-poids de laiton K, est fixé à frottement doux sur l'axe du tourniquet T ; son extrémité forme un doigt soigneusement dressé, qui s'appuie sur une butée cylindrique portée par le chariot-écrou E ; la vis micrométrique V est entraînée par le moteur synchrone M par l'intermédiaire de la boîte de vitesses B. Un filin tendu par le poids G exerce sur le levier A une force constante, qui le maintient appliqué contre la butée.

La vitesse de travail est telle que la cellule explore environ 0,1 angström par seconde, ce qui adapte le pouvoir séparateur, de l'ordre de 0,05 angströms, à la constante de temps des appareils enregistreurs. La boîte de vitesses B permet une exploration préliminaire vingt fois plus rapide ; les interrupteurs de sécurité S coupent le

courant du moteur lorsque l'écrou arrive en bout de course, d'un côté ou de l'autre. Pour changer de région spectrale, on tourne simplement le réseau à la main : un grand cercle gradué à vernier Stockli C (dont on n'a représenté que le sixième pour ne pas cacher T) permet de repérer la position du spectre à quelques millimètres près.

Bien que ce dispositif, construit au laboratoire, soit en état de fonctionner, voici les raisons pour lesquelles je lui ai préféré la méthode photographique dans tout le domaine spectral où il est possible de l'utiliser :

a) Pour explorer 400 angströms environ du spectre, il suffit d'un film de 25 centimètres de long, la pose est de deux minutes en général, exceptionnellement cinq ; l'étalonnage est terminé dans la minute qui suit. L'enregistrement de la même région spectrale avec une finesse comparable demanderait plus d'une heure ; l'expérience montre que pendant ce temps, la dérive thermique atteint souvent 0,2 ou 0,3 angströms ; de petites irrégularités de l'entraînement mécanique du réseau ne sont également pas exclues : il faudra donc un étalonnage permanent, assuré par exemple par le spectre cannelé d'un étalon Perot-Fabry bien stabilisé (4), analogue à notre procédé actuel d'interpolation photographique. C'est la méthode prévue pour l'infrarouge proche : l'image du four ne couvrant que la moitié de la fente, le reste sera utilisé pour la lumière venant de l'étalon ; après la fente de sortie, deux petits prismes sépareront les faisceaux, les envoyant chacun sur une cellule au sulfure de plomb, pour des enregistrements simultanés sur une même bande.

b) Cependant, la principale difficulté reste d'assurer pendant plus d'une heure un fonctionnement du four assez stable pour que le spectre émis ne se modifie pas. Or, au cours des photographies en émission, je regarde le spectre presque en permanence, en utilisant

la lumière qui sort du four par la glace du fond. Même lorsque le wattmètre indique que la puissance dégagée dans le four est constante à 1 % près, même lorsque des contrôles pyrométriques montrent que la température n'a pas varié de plus d'une dizaine de degrés au cours de la pose, on observe de petites variations brusques d'intensité, comme si de petites parcelles d'alliage déposées sur les parois du four se vaporisaient tout d'un coup. Ce phénomène ne fausse pas les résultats photographiques, et son effet moyen doit même être pratiquement nul, puisque entre deux spectres obtenus dans les mêmes conditions on ne peut déceler aucune différence, mais un enregistrement direct en serait certainement perturbé (1).

c) Ajoutons que dans son état actuel, l'enceinte du four garde une légère fuite; l'air entre et sa pression augmente de deux ou trois millimètres de mercure par minute. L'alliage distille également, et à une pression d'argon assez faible pour que la largeur des raies de rotation ne dépasse pas le pouvoir séparateur, (soit 2 à 3 centimètres de mercure), le globule d'or-calcium, par exemple, est épuisé en une demi-heure de pose vers 1900° C, en une ou deux minutes à 2200° C.

3 - Optique extérieure au spectrographe.

La figure 5 représente le dispositif optique utilisé pour éclairer la fente du spectrographe : la lentille de four L_1 , portée par l'enceinte aussi près que possible de la glace de sortie, donne

(1) La solution semble être, dans les régions où la photographie n'est pas possible, d'enregistrer le rapport entre l'intensité pour la longueur d'onde étudiée, et l'intensité pour un très large domaine de longueurs d'onde, défini par exemple par un filtre coloré. Mais rien n'a encore été entrepris dans ce sens.

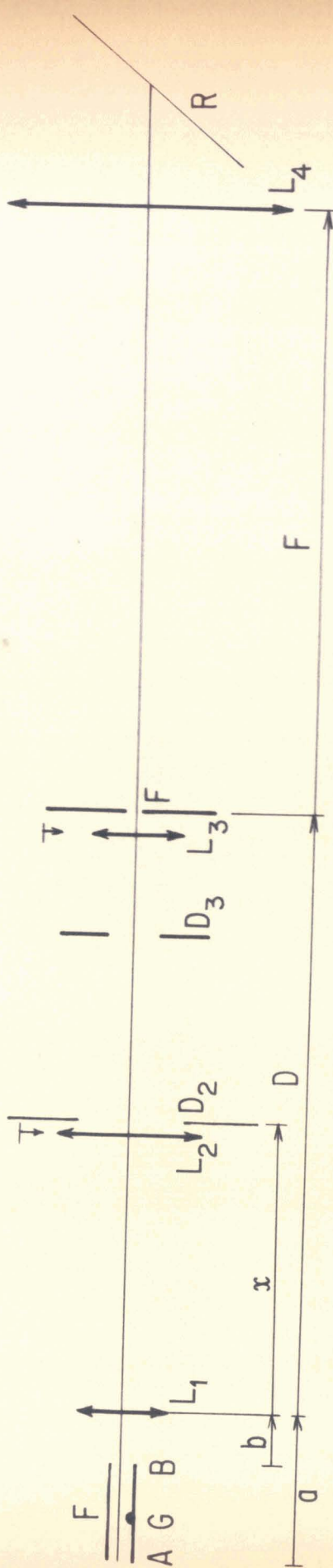


Figure 5

Disposition des lentilles et des diaphragmes
entre le four et le réseau.

une image de l'extrémité éloignée A du four sur le diaphragme à iris D_2 , accolé à L_2 . La lentille L_2 forme l'image de l'extrémité proche B sur la fente F du spectrographe. La lentille de fente L_3 forme sur L_4 une image de D_2 , qui doit couvrir le réseau aussi exactement que possible, afin de ne perdre ni clarté, ni pouvoir de résolution. Les rayons provenant de la paroi du four sont éliminés totalement par D_2 , convenablement fermé, et par la fente F. L'image du globule G se forme dans le plan du diaphragme D_3 , sur un "cache globule" de dimension et de forme convenable, découpé dans du papier noir juste avant chaque pose.

La distance focale F de l'objectif du spectrographe a été choisie pour utiliser pleinement le pouvoir de résolution ; la distance $D = 2$ m du four à la fente étant imposée d'autre part par la disposition des lieux, et le faisceau devant couvrir le réseau aussi exactement que possible, les convergences des diverses lentilles, leurs diamètres et leurs positions sont complètement déterminés par les dimensions du four. Un calcul facile montre qu'on doit choisir, pour le four utilisé en émission ($a = 160$ mm ; $b = 80$ mm) les lentilles suivantes : L_1 (7 dioptries, 30 mm) L_2 (2 dioptries, 50 mm) L_3 (1,5 dioptrie, 30 mm).

Afin d'utiliser dans les meilleures conditions les diverses régions de la fente, et éventuellement de rattraper une petite erreur d'alignement des appareils, les lentilles L_2 et L_3 possèdent un réglage fin horizontal et vertical de 5 mm d'amplitude, commandé par deux vis.

Pendant l'étude des spectres d'émission, la lumière qui sort par le fond du four traverse une lentille L' accolée à la glace de sortie de l'enceinte ; et après réflexion sur deux miroirs plans, traverse une lentille L'_2 qui forme une image de l'intérieur du four, au niveau du globule, sur la fente d'un spectroscopie de manipulations.

C'est par ce moyen qu'on peut pendant les poses contrôler visuellement la permanence du spectre.

4 - Qualité du montage optique.

Le pouvoir de résolution théorique de ce réseau Bausch et Lomb est 140 000. Un bon critère de qualité et de réglage du spectrographe est fourni par les raies $612,172$ de Ca I, et $6162,228$ de Au I : ces deux raies se confondent au voisinage immédiat du globule, mais à 2 ou 3 mm plus loin apparaissent nettement séparées, ce qui correspond à un pouvoir de résolution pratique supérieur à 110 000. Il ne faut donc pas espérer améliorer le montage avec ce même réseau.

La question se pose d'autre part de savoir si, pour étudier les spectres émis par une vapeur à 2000° K au moins, il est utile ou non de disposer d'un pouvoir de résolution plus grand. Pour Au Ba, la largeur de raie due à l'effet Doppler Fizeau de l'agitation thermique ne dépasse pas $2 \cdot 10^{-6}$ fois la longueur d'onde, et n'interdirait pas un pouvoir de résolution de 500 000 ; la principale autre cause d'élargissement est à mon avis la pression d'argon dont l'effet est de l'ordre de 0,05 angströms par atmosphère ; mais on peut toujours travailler sous pression réduite. Quant aux flous et élargissements dus à des perturbations ou à des prédissociations, il est justement très intéressant de pouvoir les observer. Un réseau d'une vingtaine de centimètres de large et de même pas que celui dont nous disposons ne représenterait donc pas un luxe inutile dans une étude telle que celle-ci.

IV - L'étalonnage des spectres.

1 - Spectre normal

Les spectres obtenus à l'aide du spectrographe à réseau de Rowland sont d'un étalonnage relativement commode ; le montage de Wadsworth modifié utilisé (19) présente en effet l'avantage de fournir un spectre normal, donc une dispersion en longueurs d'onde presque linéaire. Les raies de référence de l'arc au fer une fois identifiées et pointées au comparateur à deux microscopes, on peut représenter l'écart à la loi linéaire $\lambda(x) = A + Bx$ par la différence $y = \lambda(x) - A - Bx$.

La courbe, tracée en fonction de λ , permet d'apprécier la valeur de l'interpolation et, le cas échéant de calculer un terme correctif (fig. 6). On constate que si la courbe moyenne est bien une droite, beaucoup de pointés s'en écartent de $0,05 \text{ \AA}$, et quelques uns bien plus encore. Peut-être est-ce dû à la difficulté particulière de pointer les raies du fer, dont certaines sont extrêmement intenses et d'autres à peine visibles ; peut-être aussi peut-on craindre de petites déformations locales de la gélatine lors du développement et du séchage : il ne faut pas oublier que dans cette région 1 cm^{-1} , soit $0,5 \text{ \AA}$, n'occupe que $0,1 \text{ mm}$ de film. Il est malheureusement presque impossible de se procurer des plaques, qui donneraient sans

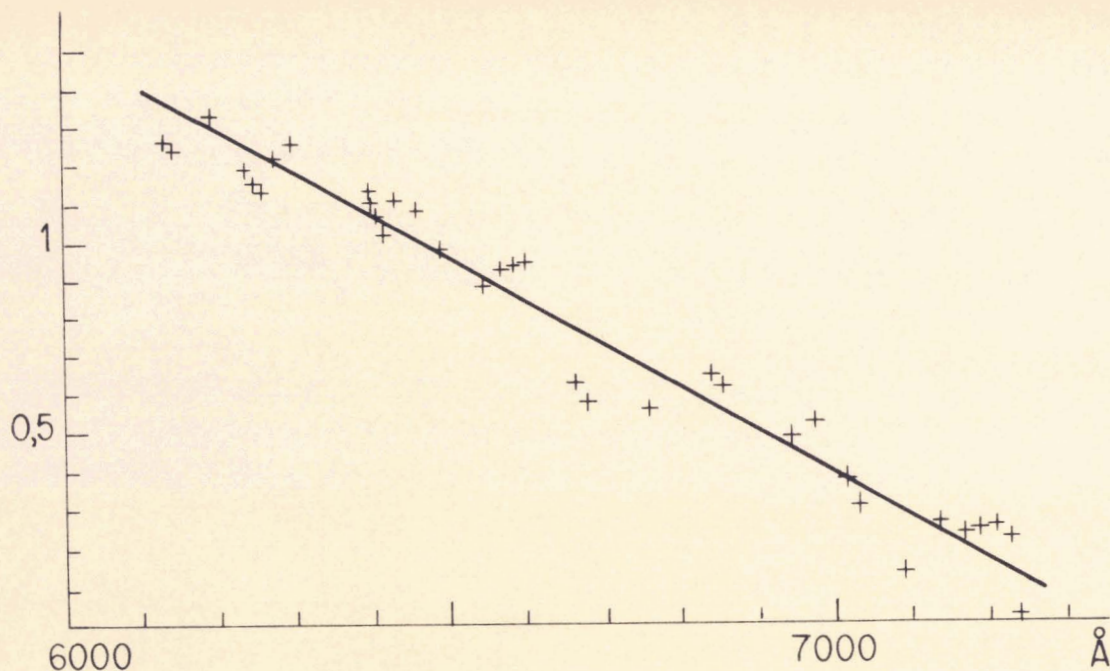


Figure 6

Etalonnage du spectrographe à réseau de Rowland.

Pour chaque longueur d'onde du fer portée en abscisses, on a porté en ordonnées la différence entre la longueur d'onde vraie λ , et la longueur d'onde fictive déduite de la formule linéaire:

$$\lambda' = A + Bx \quad \text{avec} \quad A = 6\,024 \text{ Å}, \quad B = 4,7 \text{ Å/mm}$$

x étant la distance en millimètres de la raie à une origine arbitraire, relevée au comparateur sur le négatif.

doute moins de déformations. En tous cas, on ne perd pas énormément en précision et on gagne beaucoup en commodité en étudiant les spectres sur des agrandissements à une échelle telle que 1 angström y occupe exactement 1 mm ; quitte à préciser ensuite quelques longueurs d'onde importantes par des pointés au comparateur.

2 - Spectre non linéaire : construction d'un étalon.

L'étalonnage des spectres obtenus à l'aide du réseau Bausch et Lomb posait des problèmes plus délicats : cette fois, la dispersion n'est plus normale, et avec des angles d'incidence de 60° et plus, elle varie considérablement au long du spectre ; les raies du fer sont peu abondantes dans certains domaines de longueurs d'onde, et l'interpolation y est laborieuse et incertaine (1). Les cannellures d'un étalon de Perot-Fabry, de 0,5 cm d'épaisseur optique, allaient constituer la plus commode et la plus sûre des échelles naturelles.

J'ai réalisé un premier appareil, (figure 7), avec deux lames L_1 et L_2 de 40 mm de diamètre, polies au dixième de frange, et argentées au laboratoire ; les cales sont trois billes d'acier B, retenues dans les logements constitués par deux trous de 4 mm de diamètre percés dans une couronne de clinquant repliée en U ; on se procure facilement et à très bon marché des boîtes de 100 billes pour roulements, calibrées au micron près à la dimension voulue, parmi lesquelles il est à peine besoin de faire un tri : il ne faut pas les demander de 5 mm moins un micron, comme on est tenté de le faire pour compenser l'indice de l'air, mais de deux ou trois microns de plus ; sans doute malgré les précautions prises se trouvent-elles très légèrement écrasées lors du réglage. Les lames sont montées chacune dans un support de bronze (à cause des difficultés provenant du fait que les faces font entre elles un petit angle, ces supports sont usinés en deux pièces, qu'on visse ensuite l'une sur l'autre) ;

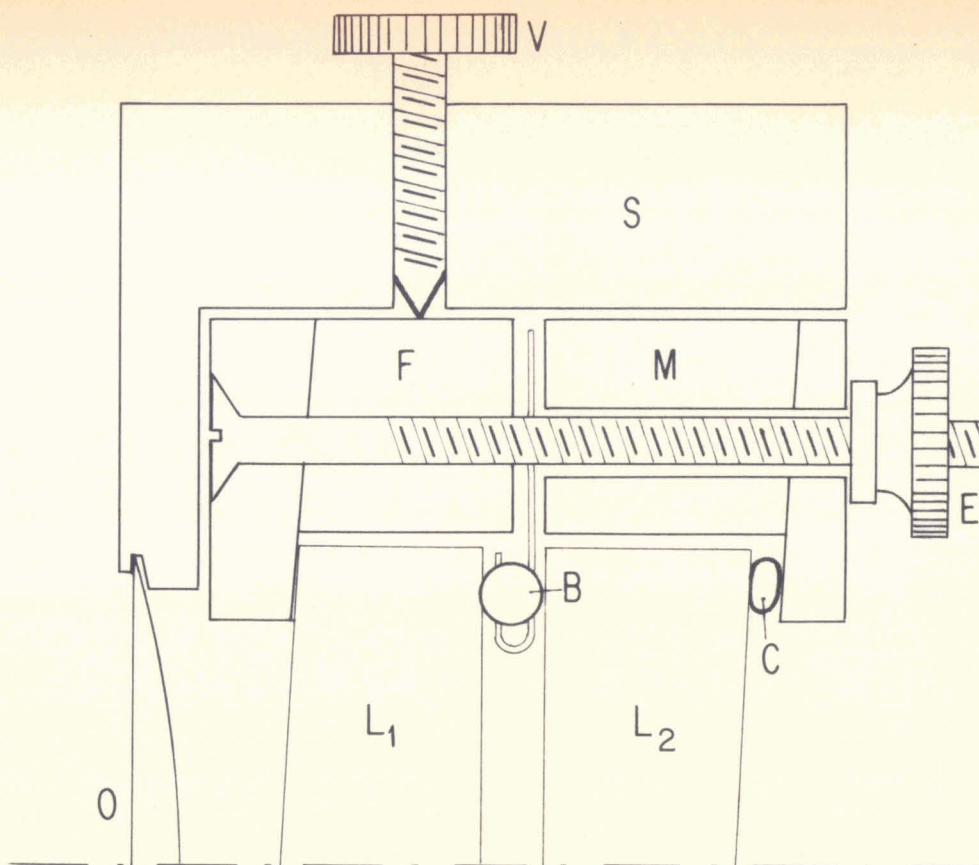


Figure 7

Etalon de PEROT FABRY

Il y a trois billes et trois écrous de serrage en regard, à 120° l'un de l'autre.

une des lames s'appuie sur l'épaulement du support fixe F, on n'interpose qu'une couronne de papier noir ; l'autre est retenue par l'épaulement du support mobile M, mais cette fois par l'intermédiaire d'une couronne de caoutchouc mousse C. Quand on resserre les supports en agissant sur l'écrou moloté E, le caoutchouc C s'écrase beaucoup plus que la bille B, et pour un demi-tour de l'écrou il ne défile que deux ou trois anneaux. L'ensemble de l'appareil est retenu par la vis V dans le support cylindrique S, sur lequel est serti l'objectif de deux dioptries O, destiné à la projection des anneaux ; l'axe optique de O se trouve ainsi par construction solidaire des lames. Le support S est lui-même fixé sur une platine (non représentée) portée par deux pointes et une vis calante, qui permettent d'orienter avec précision les surfaces argentées. L'ensemble est à dessein très lourd, afin d'opposer son inertie mécanique ou thermique aux petites vibrations du sol aussi bien qu'aux variations de température.

3 - Réglage et utilisation de l'étalon.

On peut régler l'appareil par la méthode classique du déplacement de l'oeil, en observant directement une lampe spectrale au néon, placée au foyer de l'objectif, pour que le centre des anneaux apparaisse toujours sur elle. Malgré le procédé rudimentaire de serrage des calos, les résultats sont très satisfaisants, et on observe seulement une très légère déformation des lames au voisinage immédiat des billes. Nous verrons un peu plus loin comment on contrôle l'étalonnage des cannelures. Après chaque spectre, on peut retoucher l'épaisseur de l'étalon en fonction des résultats obtenus ; on retient ensuite l'aspect des anneaux pour 1 cm exactement de différence de marche (un anneau bleu vert, assez bien dégagé du jaune et du rouge, est alors proche du centre ; il serait intéressant d'en conserver une photographie en couleurs, qui permettrait de retrouver du premier coup le réglage).

Voici la méthode utilisée (fig. 8) pour centrer rapidement les anneaux sur la fente : un premier appareil comporte la lampe à ruban R et le condenseur qui en forme l'image sur le trou T percé dans un écran blanc ; sa place est repérée approximativement devant le four sur l'axe du spectrographe, afin que le réseau soit correctement couvert. Le faisceau traverse une lentille L_1 indépendante, puis l'étalon E suivi de l'objectif solidaire O. Il atteint alors la lentille de fente L_3 et quelques millimètres plus loin la fente F du spectrographe. On place d'abord L_1 pour que l'image de retour de T soit nette sur l'écran blanc ; puis l'ensemble E - O pour que l'image directe de T soit bien nette et exactement centrée sur la portion de fente qui va être utilisée (cette image a 2,3 mm de diamètre, alors que le trou carré du cache-fente a 2 mm de côté). Par action sur la vis calante C, et rotation autour d'un axe vertical A passant par le centre optique de O, on peut amener l'image de retour du trou T à coïncider avec le trou lui-même sans détruire les réglages précédents. Il est facile de vérifier que les anneaux se trouvent alors exactement au point et parfaitement centrés sur la fente.

Si la densité optique des argentures n'est pas trop élevée, on peut utiliser la lampe à ruban pour la photographie des cannelures ; si cependant la pose doit dépasser dix minutes, mieux vaut sans rien toucher au reste du réglage, remplacer cette lampe par un petit arc électrique, placé de façon que l'image du cratère se forme sur la fente,

En égard aux modestes performances recherchées, cet étalon ne se dérègle pratiquement pas ; les variations courantes de la température et de la pression ambiantes ne modifient l'épaisseur optique que de deux ou trois cent-millièmes d'une expérience à l'autre. Mais, six mois après leur mise en place, les billes étaient visiblement piquées de rouille. Aussi les derniers étalonnages ont-ils été faits avec un étalon à cales en métal invar.

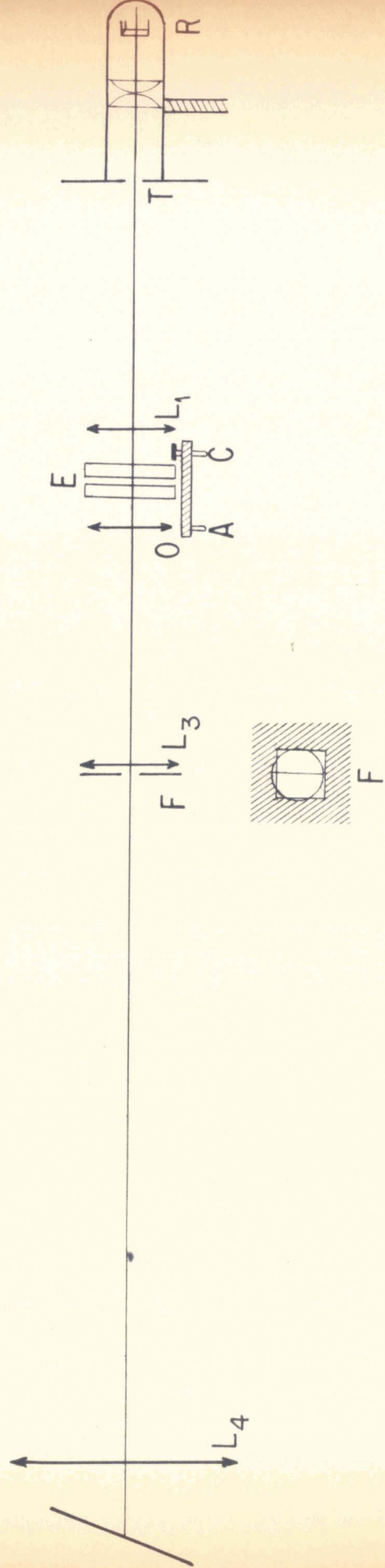


Figure 8 - Méthode de centrage précis des anneaux sur la fente.

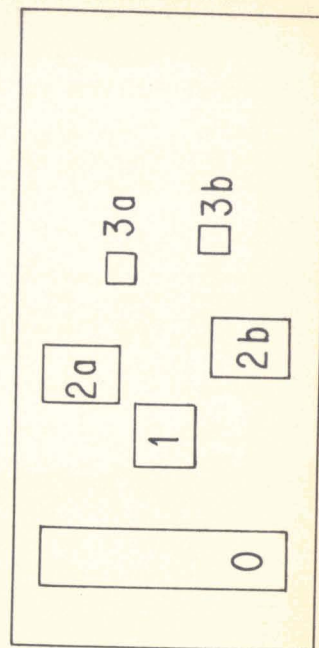


Figure 9 - Cache fente pour l'étalonnage par spectre cannelé.

Pour la mise en oeuvre de cette méthode, le cache fente est découpé comme l'indique la figure 9 . Le réglage une fois réalisé par la large ouverture (0), on photographie le spectre étudié en (1) dès que les conditions favorables sont réalisées ; quelques secondes après la fin de la pose, on introduit le spectre d'étalonnage, soit successivement, soit simultanément par (2a) et (2b). Il faut aller vite, pour que température et pression dans le spectrographe n'aient pas le temps de varier ; les lampes spectrales au néon, ou aux autres gaz rares, à défaut l'arc au fer ne demandent pas de délai d'allumage. Il faut encore que le réseau soit aussi exactement couvert par le faisceau provenant de la source d'étalonnage que par celui qui sort du four ; sinon, les déplacements de spectre dus aux défauts de mise au point et aux aberrations géométriques peuvent atteindre 0,05 mm, ce qui correspond dans le vert à $0,3 \text{ cm}^{-1}$: je ne m'en étais pas aperçu pour les premiers spectres de Au Ca, jusqu'au moment où je fus alerté par le fait que la jonction entre spectres ne se faisait pas bien. La solution est de laisser en place la lentille L_2 (fig. 5) qui projette l'image de la source sur la fente ; L_2 est en effet conjuguée de l'objectif du spectrographe L_4 par rapport à la lentille de fente L_3 . La lampe spectrale ne pouvant se placer que devant la lentille de four L_1 , il faut ajouter une lentille pour obtenir son image sur la fente.

Cette opération terminée, on peut prendre son temps pour bien régler les spectres cannelés, en utilisant successivement les ouvertures (3a) et (3b) : dût-il atteindre plusieurs cm^{-1} , un glissement d'échelle n'introduirait en effet qu'une erreur négligeable dans l'interpolation.

4 - Résultats obtenus.

Après développement, on pointe cinq ou six cannelures de part et d'autre de chaque raie du spectre étalon, soit directement au comparateur, soit sur un enregistrement, et on moyenne les mesures par interpolation graphique, ce qui réduit fortement l'incertitude sur la position de chacune : on peut admettre $0,01 \text{ cm}^{-1}$ au maximum (soit 2 à 3 microns en abscisse sur le film). Le pointé de la raie

étalon est en général bien moins précis : on ne peut faire aucune moyenne, et surtout, l'intensité des raies étant très variable, on n'enregistre les plus faibles qu'en surexposant les plus intenses, au détriment de la précision. Il m'a semblé que la lampe spectrale au néon, dans la région où elle est utilisable, présentait cet inconvénient à un degré moindre que l'arc au fer, et permettait d'estimer l'erreur maximale à $0,03 \text{ cm}^{-1}$ (six à huit microns sur le film).

En admettant que la distance des cannelures est rigoureusement 1 cm^{-1} , ce qui est vrai à mieux qu'un millième près, on calcule la distance en cm^{-1} de chaque raie à la cannelure la plus proche. Du nombre d'ondes de la raie dans le vide, calculée à partir des tables interférométriques des longueurs d'ondes (5) et (11) on déduit donc le nombre d'ondes exact de cette cannelure (correction d'indice de l'air faite). Si ce nombre est de la forme $p + \epsilon$, p étant entier, la courbe qui représente l'excédent fractionnaire ϵ en fonction de p , tracée à grande échelle pour les ordonnées (10 ou 20 cm par cm^{-1}) est une droite aux erreurs d'expérience près ; c'est du moins ce qu'indique une théorie élémentaire, et ce qu'on a pu vérifier dans une vingtaine de cas. On peut alors sur les agrandissements graduer les cannelures en valeurs de p ; la courbe fournira la correction ϵ qu'il convient d'ajouter à chaque lecture. Cette correction varie d'ailleurs fort peu, et on peut se contenter d'en indiquer la valeur de place en place sur les positifs.

Un cas exceptionnel a été choisi comme exemple : l'étalonnage d'un spectre s'étendant de 5850 à 6220 angströms ayant conduit à la courbe I de la figure (10), les cannelures et les raies étalon furent photographiées de nouveau, quelques jours plus tard ; l'argenture des lames n'avait pas été refaite entre temps. Chaque raie a été enregistrée, avec cinq ou six cannelures de part et d'autre. Le tableau 1 est un exemple de ceux qui ont été dressés pour chaque étalonnage ; la courbe II de la figure 10 en reprend les résultats.

TABLEAU 1

Etalonnage de l'échelle des cannelures.

N°	λ_R air	γ_R vide	x_R	x_c	Δx_c	$\Delta \gamma$	γ cann.	Observations
1	6 217,2813	16 079,76	3,26	4,24	1,26	0,69	16 080,45	
2	6 163,5939	219,82	18,83	19,57	1,24	0,60	16 220,42	
3	6 143,0623	274,03	22,37	22,77	1,23	0,324	274,35	Enregistré
			24,07	24,46	1,23	0,317		2 fois
4	6 096,1630	399,23	21,52	21,60	1,19	0,07	399,30	
5	6 074,3377	453,14	15,77	15,94	1,17	0,15	458,29	
6	6 029,9969	579,17	9,86	9,94	1,16	0,07	579,24	Enregistré
			16,06	16,12	1,15	0,05		2 fois
7	5 975,5340	730,28	15,77	15,77	1,11	0,00	730,28	?
8	5 944,8341	816,68	19,81	20,37	1,09	0,51	817,19	
9	5 881,8950	996,62	9,245	9,81	1,05	0,54	997,16	
10	5 852,4878	17 082,02	7,14	7,22	1,04	0,08	082,10	

$\lambda_R ; \gamma_R$	Longueur d'onde et nombre d'ondes de la raie étalon
x_R	Abscisse de la raie étalon (unité horaire de 2 cm du rouleau de papier enregistreur)
$x_c , \Delta x_c$	Abscisse de la cannelure suivante et distance de deux cannelures, dans la même unité, précisés par interpolation graphique
$\Delta \gamma$	Distance en cm^{-1} de la raie à la cannelure suivante.

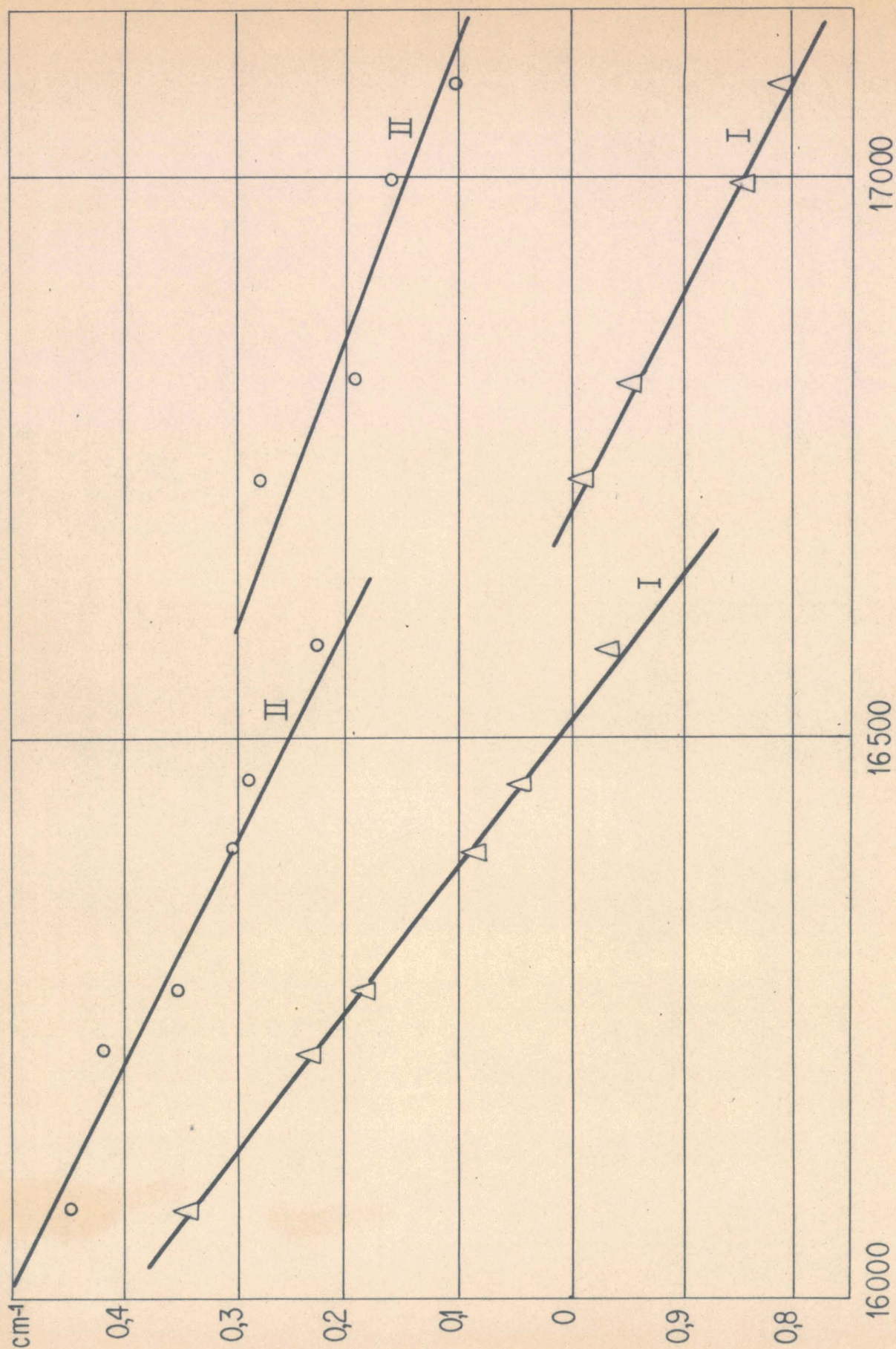


Figure 10 - Etalonnage des cannelures par les raies du néon. Anomalie à 6 000 Å.

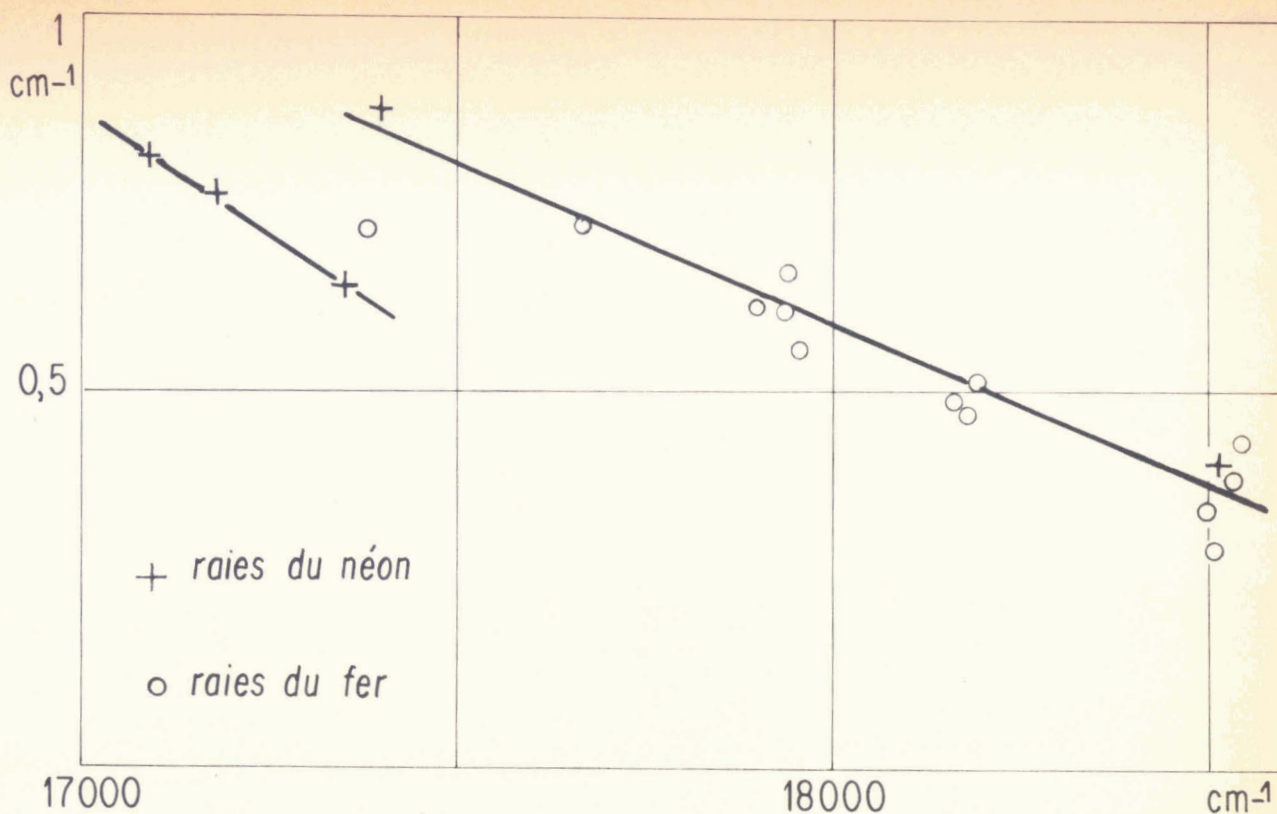


Figure 11

Autre exemple d'anomalie d'étalonnage.

Une autre échelle de cannelures, qui n'a pas été utilisée, le spectre de Au Ca étant sous exposé, donne un second exemple d'une anomalie analogue pour une longueur d'onde un peu plus petite. On avait superposé au spectre du néon, défaillant dans un large intervalle spectral, un spectre du fer (noter encore combien la précision en est moindre).

L'échelle du graphique est la moitié de la précédente. (fig. 10)

Une autre courbe d'étalonnage (fig 11), obtenue par la même méthode que la courbe I, n'a pas été utilisée.

Certes, il n'est pas impossible de tracer des droites uniques, dont les points expérimentaux ne s'écarteraient guère que de $0,06 \text{ cm}^{-1}$ - le double de l'erreur prévue -. On peut même rejeter la mesure relative à la raie $16\,730 \text{ cm}^{-1}$, très peu intense et presque exactement sur une cannelure, si bien que l'enregistrement ne présente qu'un seul pic, un peu plus élevé que les voisins. Il est tout de même difficile d'admettre qu'une répartition aussi singulière des points expérimentaux, et par trois fois si semblable, soit un caprice du hasard. Nous discuterons ces résultats un peu plus loin.

En comparant la dispersion des pointés de raie de la figure 6 à celle de la figure 10, on constate que la précision de l'étalonnage a considérablement augmenté, même si l'on tient compte du fait que le spectre est deux fois plus étalé. Il faut bien entendu faire exception pour la région du second cliché comprise entre $16\,600$ et $16\,700 \text{ cm}^{-1}$, où l'incertitude des mesures atteindra $0,1 \text{ cm}^{-1}$.

5 - Justification théorique et discussion.

Une utilisation analogue d'un étalon de Perot Fabry, mais pour un étalonnage dans l'infra rouge proche, a donné lieu récemment à une étude approfondie (4). La suppression des diverses causes d'erreur est toutefois beaucoup plus facile pour une pose photographique de quelques minutes que pour un enregistrement de plusieurs heures.

a) Etudions d'abord l'influence de la dispersion d'indice de l'air lorsque l'étalon n'est pas dans le vide. Soit ν le nombre d'ondes d'une radiation, pour laquelle l'indice de l'air est n , et l'ordre d'interférence au centre $p = 2 n e \nu$. Si le spectre, les raies de référence, et les cannelures sont photographiées dans le même ordre de diffraction du réseau, le milieu qui remplit le spectrographe n'intervient d'autre part absolument pas, pourvu que rien ne se soit modifié au cours de ces opérations. Les cannelures constitueraient

une échelle rigoureusement linéaire en fréquence

$$p = 2 e (a \gamma + b)$$

si l'indice était donné par une formule du type

$$n = a + b/\gamma = a + b\lambda$$

Ce n'est pas le cas ; mais le calcul montre facilement que si pour mesurer une grandeur x , on a interpolé linéairement une autre grandeur $y(x)$ presque proportionnelle à x entre les repères $x_0 = x - h$ et $x_1 = x + h$, l'erreur commise sur x (qui se trouve alors en milieu d'échelle) a pour partie principale $\eta = h^2/2 \cdot y''/y'$ (y' et y'' sont les deux premières dérivées de y par rapport à x). On peut appliquer ce résultat à la mesure de γ par interpolation linéaire de p , en admettant pour n la formule de Rank (15) :

$$(n - 1) 10^8 = 6\,432,8 + \frac{2\,949\,810}{146 - \sigma^2} + \frac{25\,540}{41 - \sigma^2}$$

ou σ est le nombre d'ondes mesuré en μ^{-1} ; on trouve, après conversion des fréquences en cm^{-1} :

$$\eta = 10^{-14} \gamma h^2 \cdot a(\gamma)$$

Dans cette formule, $a(\gamma)$ est un coefficient peu variable : de 4,75 pour l'infra-rouge proche (1μ) sa valeur passe à 5,20 pour le vert ($0,5 \mu$) et à 5,70 pour le début de l'ultra violet ($0,38 \mu$).

Pour $\gamma = 20\,000 \text{ cm}^{-1}$ et $h = 1\,000 \text{ cm}^{-1}$, η est de l'ordre de 10^{-3} cm^{-1} : ces données correspondent à peu près à un spectre dans le vert, pour lequel on se contenterait d'une raie étalon à chaque bout du film. Il n'y a donc aucun inconvénient, dans les conditions où nous opérons à laisser l'étalon dans l'air.

b) Pour une même cannelure, c'est à dire pour un même ordre p , à la distance x du centre des anneaux projetés avec une lentille de distance focale f , le nombre d'ondes, qui était γ au centre, a augmenté de $d\gamma = \gamma x^2/2 f^2$. Si les anneaux sont bien centrés sur l'élément de fente utilisé, la valeur de x sera en bout de

fente $x_m = 1 \text{ mm}$; avec $f = 50 \text{ cm}$, il en résulte que γ est de $0,01 \text{ cm}^{-1}$ plus élevé à l'extrémité des cannelures qu'en leur centre : c'est assez peu pour qu'on puisse s'apercevoir de la courbure supplémentaire correspondante. Par contre, si le centrage était incorrect, les cannelures seraient inclinées par rapport aux raies : une erreur de centrage de 3 mm dans le sens de la fente a pour résultat qu'un des bouts de la cannelure correspond à $0,1 \text{ cm}^{-1}$ environ de plus que l'autre, ce qui est inacceptable.

c) Les variations de température ou de pression, les petites vibrations ou déformations en cours de pose n'ont pas d'autre effet que d'épaissir légèrement les cannelures ; leur finesse reste satisfaisante tant que la pose ne dépasse pas quelques minutes. Les résultats sont bons avec une argenture des lames de densité 2 et une lampe à ruban de tungstène comme source. La figure 12 en reproduit un enregistrement.

6 - Essai d'interprétation de l'anomalie d'étalonnage.

Si l'anomalie que représente les figures 10 et 11 est bien réelle, on ne pourrait donc l'interpréter que par une petite variation brusque, dans l'échelle des longueurs d'onde, du changement de phase à la réflexion sur la couche mince d'argent, ou par une faible variation anormale de l'indice de l'air ou des gaz qui constituent l'atmosphère de l'étalon au voisinage d'une longueur d'onde λ .

RASIGNY et ROUARD (16) ont décrit récemment un phénomène de résonance dans les couches minces d'argent, dont la longueur d'onde propre, plus grande à l'air que dans le vide, se déplace vers le rouge lorsque l'épaisseur d'argent augmente. Les argentures étudiées sont plus minces que les nôtres, leur densité n'atteint pas 0,5 ; il n'est pas facile d'extrapoler les résultats, ni de les appliquer au calcul des retards de phase. Il semble cependant que l'on serait conduit à des variations de l'intervalle des cannelures, plus importantes et moins brusques que celle que nous avons observée.

En faveur de la seconde hypothèse, remarquons d'abord que les courbes tracées représentent (à un nombre entier près) la correction $\Delta \nu$ qu'il faut apporter à l'ordre d'interférence p pour obtenir le nombre d'ondes ν , soit $\Delta \nu = \nu - p = (1 - 2 n e) \nu$. Cette correction diminue brusquement quand on va du violet au rouge, donc n augmente brusquement : c'est bien le sens correct de variation qu'il faut attendre pour une dispersion anormale. D'autre part, il n'y a dispersion anormale que s'il y a aussi absorption : justement les deux dernières bandes "infra rouges" de la vapeur d'eau se rencontrent vers $16\ 820\text{ cm}^{-1}$ et $17\ 500\text{ cm}^{-1}$, pas très loin de la discontinuité observée. Mais la variation totale de l'indice de réfraction devrait atteindre 10^{-5} ; on sait que d'après les formules de Ketteler-Helmholtz, c'est aussi le maximum de l'indice d'extinction. Cela semble énorme pour des bandes réputées "très peu intenses" ; cela voudrait dire d'ailleurs que pour un parcours de 10^6 longueurs d'onde, soit 0,6 mètres, l'intensité lumineuse serait divisée par $e^{20\pi}$: si l'atmosphère du spectrographe avait même composition que celle de l'étalon, elle serait donc parfaitement opaque pour la longueur d'onde correspondante. D'autre part, on aurait dû observer la même anomalie pour les bandes beaucoup plus intenses de la vapeur d'eau dans l'extrême rouge et le proche infrarouge.

Notons au passage que s'il y avait dispersion anormale de l'air, la même anomalie se retrouverait dans la dispersion du réseau, qui, tout comme l'étalon, ne "connaît" que les longueurs d'onde dans l'air : dans ce cas, l'étalonnage par cannelures n'introduirait pas une erreur qui lui soit propre, il rendrait flagrante une erreur jusque là inaperçue, portant sur la seconde décimale de la longueur d'onde dans la région de dispersion anormale.

Aucune des deux hypothèses avancées ne donnant pleine satisfaction, on ne pourra trancher cette question que par une série d'expériences systématiques.

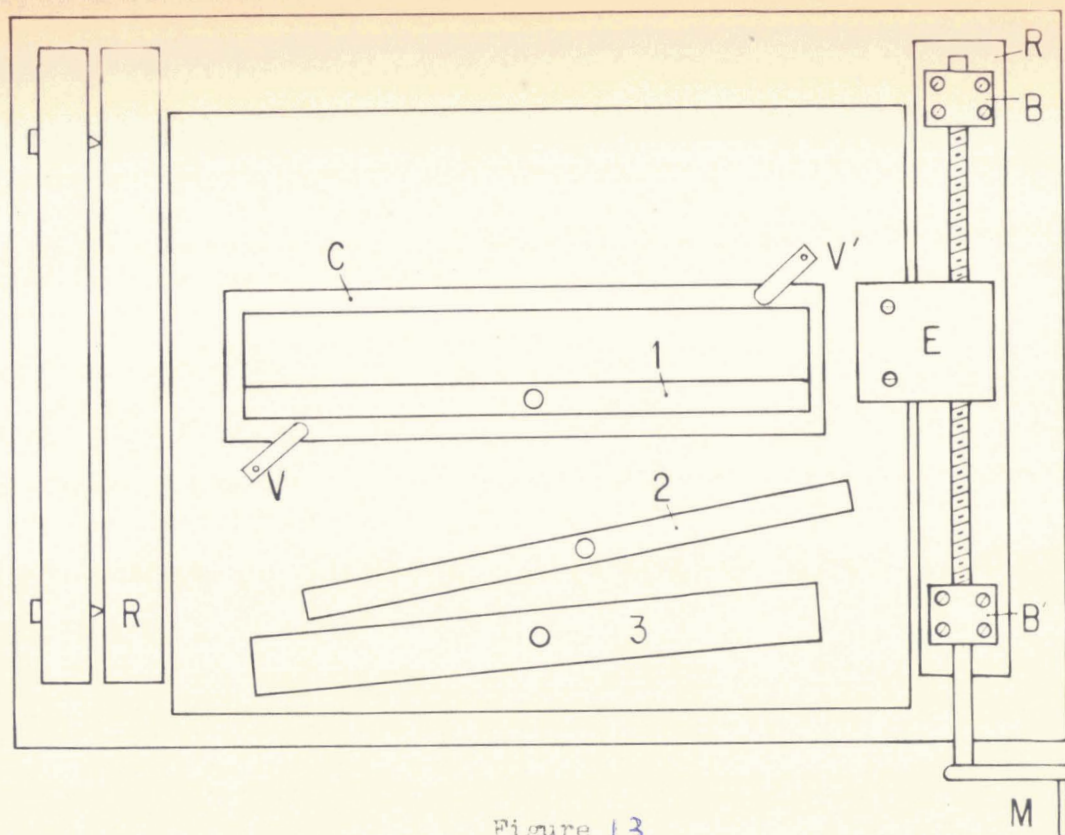


Figure 13

Appareil pour la translation en cours d'agrandissement.

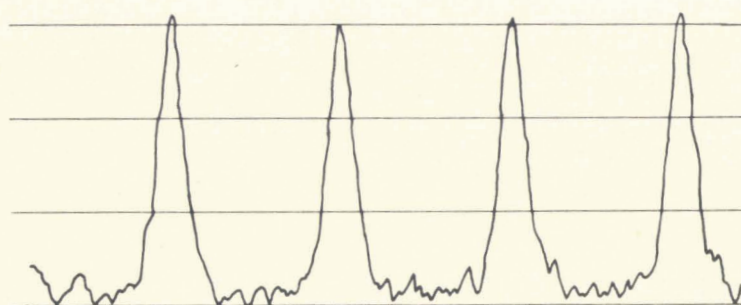


Figure 12 - Profil des cannelures.

V - Le tirage des agrandissements.

Avec le réseau de Rowland, dont le montage donne un spectre normal, il était commode de choisir pour les tirages sur papier contraste un grandissement tel que l'échelle du positif soit exactement un angström par millimètre : un double décimètre permet alors d'y relever directement les longueurs d'onde à 0,1 Å près. Nous avons conservé cette méthode, déjà utilisée par J. RUAMPs.

Pour les spectres du réseau Bausch et Lomb, beaucoup plus fins et accompagnés de leur échelle de cannelures, il était avantageux de rechercher un agrandissement aussi important que possible (10 à 15 fois). Pour effacer le grain, qui devient alors très gênant, nous avons repris une méthode que ZERNIAN utilisait déjà il y a plus de trente ans : la translation du papier photographique au cours de la pose.

Entre deux réglettes bien dressées R et R' (fig 13.) peut glisser une planche à dessin ; R est réglable, afin d'assurer exactement le parallélisme et le serrage convenable. Un écrou long E solidaire de la planche est traversé par la tige filetée F, munie de la manivelle M et tenue entre les paliers-butée B et B' fixés sur R'. La course totale est de 6 ou 7 centimètres.

Les valets de microscope V et V' maintiennent sur la planche le cadre d'aluminium C, (24 cm x 6 cm), recouvrant une feuille de papier photographique supercontraste de mêmes dimensions. Enfin trois caches d'aluminium, de largeurs 2 cm, 1 cm, 1 cm, permettent de recouvrir exactement l'ouverture du cadre ; de petites vis moletées

permettent de les mettre en place et de les retirer commodément. Les bords de toutes ces pièces sont biseautés à 60° , afin d'éviter que des rayons réfléchis n'impressionnent le papier.

On retire d'abord le cadre, et on met soigneusement au point le spectre agrandi sur une feuille de papier blanc ; il a 4 à 5 cm de large. On y choisit la raie la plus nette, et après en avoir repéré une extrémité sur le papier, on vérifie que pour une translation de toute sa longueur le repère ne la quitte pas ; si ce n'est pas le cas, on règle par déplacement du négatif. Lors de la pose, la translation ne dépassera pas cinq à six millimètres ; d'abord parcequ'une imperfection du réglage précédent est ainsi divisée par dix ; surtout afin de ne pas confondre avec une raie l'image que donnerait une tache ou une poussière du négatif.

D'abord limitée au spectre proprement dit, cette méthode de translation a été ensuite appliquée aussi aux cannelures, dont elle améliore l'aspect. Spectre et cannelures sont exposés séparément, grâce aux caches, le plus souvent avec des temps de pose différents. La course de la planche est trop petite pour qu'il soit possible de reproduire les mêmes cannelures de part et d'autre du spectre, comme j'en avais eu un moment l'intention ; mais pour une course plus importante, les imprécisions de réglage ne seraient plus réduites, et mèneraient à des erreurs.

Si le tirage à grand contraste a l'avantage, lorsque la pose est bien choisie, d'améliorer encore la finesse des cannelures, et de déceler dans le spectre des variations d'intensité imperceptibles, il ne permet pas de rendre compte simultanément de parties très claires et très sombres du négatif, de part et d'autre d'une tête intense par exemple : on ne peut que surexposer ou sous exposer l'une ou l'autre. Après avoir fait un tirage différent pour chaque temps de pose, j'ai trouvé plus pratique de réunir les divers temps de pose en échelon sur un même positif : la planche VIII donne en exemple une séquence de Au Sr.

Sur ces agrandissements les cannelures sont numérotées en valeurs entières q pour chaque multiple de 10 ; l'excédent fractionnaire ϵ qu'il faut ajouter à la lecture est indiqué à $0,01 \text{ cm}^{-1}$ près. Si on admet une erreur de $0,1 \text{ cm}^{-1}$, on les lit aussi commodément que les graduations d'une règle ; pour une lecture plus précise, on utilise des échelles d'interpolation divisées en dixièmes, obtenues par microfilm de dessins à l'encre de chine blanche sur papier noir : la longueur totale de ces échelles va de dixième en dixième de millimètre de 4 mm à 5 mm ; pour d'autres dimensions, on utilise les mêmes modèles avec un autre grandissement. Le jeu complet va de 3 mm à 8 mm, et permet quel que soit l'écartement des cannelures de pointer les raies fines à quelques centièmes de cm^{-1} près.

A titre de test, nous avons lu directement, sur les positifs du spectre de Au Sr, les nombres d'ondes de trois raies du strontium. Les conditions sont très défavorables, ces raies, très intenses, étant très élargies par un tirage qui n'a pas cherché à les respecter. Le nombre d'ondes vrai a ensuite été calculé ; les écarts sont respectivement $0,13 \text{ cm}^{-1}$; $0,02 \text{ cm}^{-1}$; $0,05 \text{ cm}^{-1}$.

III

A N A L Y S E D E V I B R A T I O N

Au Ca

C'est J. RUA PS qui a le premier observé et signalé ce spectre (21). Son attention fut attirée aussitôt par la régularité et l'apparente simplicité des systèmes A et B de l'extrême rouge, imbriqués l'un dans l'autre comme ceux de Au Mg ; il ne remarqua pas d'abord le système C, dont les bandes très étroites, vues dans un spectroscope à faible dispersion, peuvent passer pour des raies atomiques ; et qui s'étend surtout dans le jaune-vert, région spectrale pour laquelle la sensibilité du film infrarouge est très réduite.

1 - Description d'ensemble des systèmes A et B.

La photographie à deux températures différentes de ces deux systèmes imbriqués a déjà été publiée (24). La faible dispersion du spectrographe Cojan dans le rouge ne permet de distinguer qu'une tête pour chaque séquence, et de la pointer seulement à une dizaine de cm^{-1} près ; par contre, les intensités se trouvent bien moyennées, et on observe certaines séquences qui, à forte dispersion, auraient pu passer totalement inaperçues, noyées dans la structure de rotation. On en compte au total 16 pour le système A, et 12 pour le système B, entre 6 340 et 8 150 angströms. Du côté des grandes longueurs d'onde, elles apparaissent progressivement à des températures de plus en plus élevées. Toutes sont dégradées vers le violet.

Le réseau de Rowland fournit un spectre de dispersion moyenne, sur lequel on relève des différences d'aspect considérables entre les diverses têtes. En partant de la région la plus facilement

accessible aux environs de $6\ 300\ \text{\AA}$, et en allant vers l'extrême rouge, on rencontre d'abord, en bordure d'un spectre continu pâle et peu étendu, une bande très floue, presque invisible ; puis une bande un peu moins floue, dont le dégradé s'étend sur une dizaine d'angströms, et qui déjà paraissait nette à faible dispersion. La bande suivante est moins floue encore, la position de la tête est définie à un ou deux angströms près ; la haute résolution du spectrographe Bausch et Lomb permet de constater (planche 1) que dans la même séquence se trouvent aussi des bandes nettes, puisque la structure de rotation, très large du côté rouge, est remplacée du côté des nombres d'onde élevés par des raies fines et serrées qui trahissent le voisinage d'une ou plusieurs têtes. On croit d'ailleurs en deviner quelques unes, mais plus incertaines l'une que l'autre, si bien qu'on ne peut les pointer ni même les compter à coup sur.

La bande 0-0 (planche 2) à $15\ 024,05\ \text{cm}^{-1}$ (tête Q) et $15\ 020,81\ \text{cm}^{-1}$ (tête P), est remarquablement nette et semble isolée de toute autre bande intense. C'est encore une bande nette (0-1) qu'on observe (planche 3) à $14\ 804,2\ \text{cm}^{-1}$ (Q) et $14\ 801,2 \pm 0,2\ \text{cm}^{-1}$ (P), mais déjà une raie de rotation intense du niveau suivant recouvre malencontreusement la tête P. Nous reviendrons sur l'analyse des structures de rotation correspondantes.

Toutes les bandes décrites jusqu'ici appartenaient au système B. Plusieurs des séquences suivantes de ce système et quelques unes aussi du système A, ont l'aspect curieux déjà remarqué par HUA¹PS (20) dans le spectre^{de} Cu Au : une tête à aspect de raie, intense, est suivie par des têtes d'aspect normal, dégradées vers le rouge pour Cu Au et ici vers le violet. Il semble que l'étude du profil des bandes donnée plus loin (chap VII, p. 94) permette d'interpréter cet aspect comme celui d'une tête P particulièrement intense. La figure 14 reproduit le diagramme microphotométrique de la tête-raie le plus caractéristique, à $14\ 506,6\ \text{cm}^{-1}$.

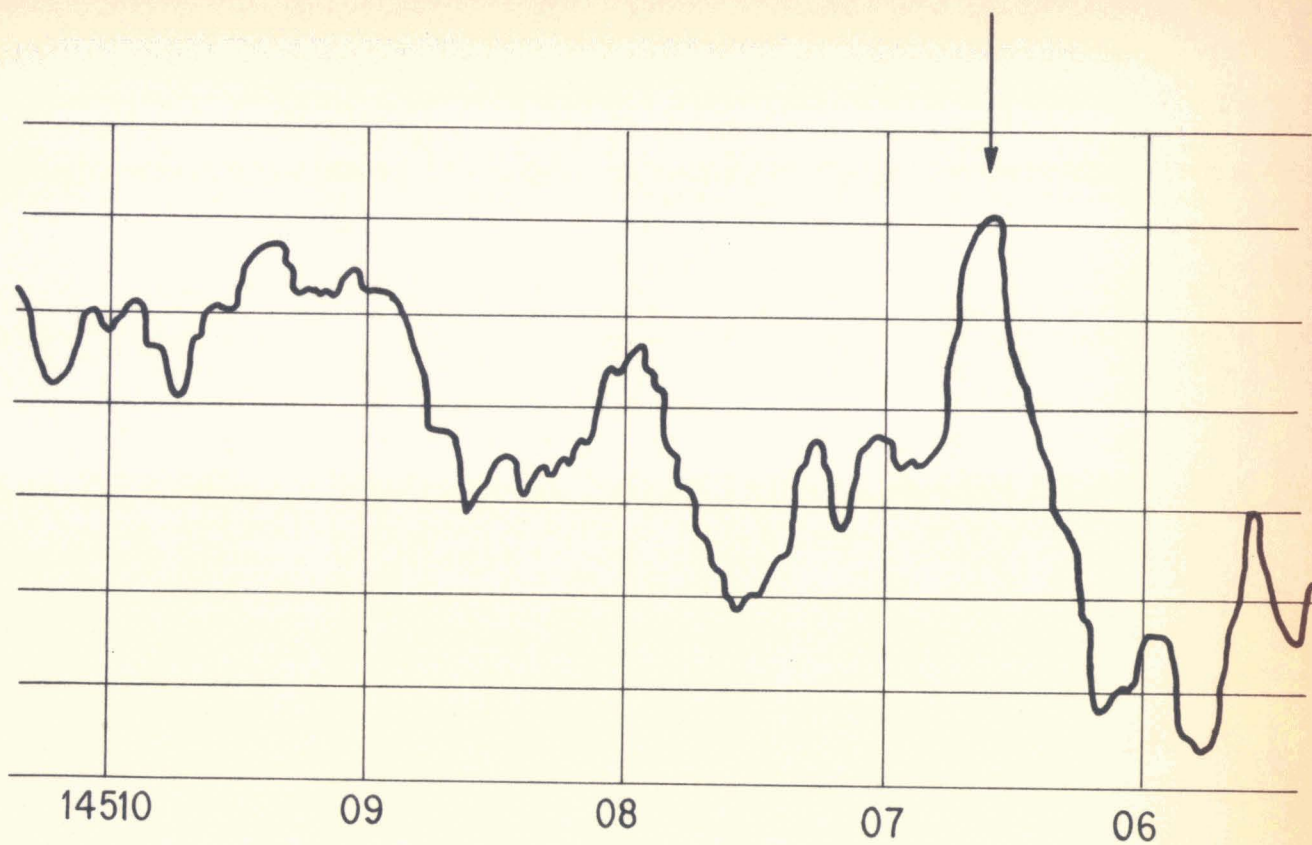


Figure 14

Tête à aspect de raie de Au Ca à 14 506,6 cm⁻¹.

Les derniers groupes de bandes du système B dans l'extrême rouge sont de plus en plus confus et noyés dans la structure de rotation. Leur aspect rappelle avec un moindre contraste celui des premiers groupes flous, et il est de plus en plus difficile d'y relever des têtes ; la présence de nouvelles bandes se manifeste pourtant ici encore par le resserrement de l'intervalle des raies de rotation.

Quelle que soit la dispersion, aucune bande du système A n'apparaît "certaine mais floue" comme les premières bandes du système B ; aucune non plus ne se détache aussi nettement que 0-0 et 0-1 de ce même système. Quelques séquences sont faciles à suivre, pour d'autres l'identification des têtes reste douteuse ; par ailleurs, l'extrémité infra-rouge est difficilement accessible au réseau Bausch et Lomb, utilisé dans cette région spectrale sous une incidence trop rasante.

Enfin, sur le spectre à dispersion moyenne fourni par le réseau de Rowland, on devine quelques groupes de têtes, très pâles, analogues à ceux du système A dont ils sont voisins. Ils constituent le système A'. Ils se caractérisent par la diminution anormalement rapide de l'intensité aux niveaux de rotation élevés. La planche IV reproduit le groupe pour lequel la haute dispersion donne le plus de renseignements. Peut-être n'y a-t-il qu'une bande à double tête (P : 14 661,2 ; Q : 14 663,3 cm^{-1}) ; en tous cas, à 14 680 cm^{-1} , la structure serrée de cette nouvelle bande a déjà disparu, et on retrouve les mêmes larges intervalles que dans la partie droite de la photographie.

Les systèmes A et B avaient été classés provisoirement en utilisant surtout leur spectre à faible dispersion (Cojan) : on mesure les intervalles entre les groupes de têtes successifs, que l'on porte en ordonnées en fonction d'une numérotation arbitraire ; on obtient ainsi pour chaque système deux droites sécantes : leurs pentes, et l'ordonnée de leur point d'intersection, représentant l'intervalle

maximum, sont les mêmes pour les deux systèmes. En admettant que dans chaque séquence on a pointé la transition entre les niveaux les plus bas, autrement dit que la table de Deslandres se réduit à la première ligne et la première colonne, on en déduit la formule que nous avons précédemment publiée : (24)

$$n = n_{00} + 219 v' - 5 v'^2 - (221,8 v'' - 2 v''^2) \quad (1)$$

avec $n_{00} = 14\,284,71 \text{ cm}^{-1}$ (système A) et $15\,024,051 \text{ cm}^{-1}$ (système B).

Une telle hypothèse n'est qu'un pis aller, les bandes intenses se répartissant dans la plupart des spectres d'émission connus autour d'une parabole de Condon ; les conditions particulières d'équilibre thermique dans le four ne défavorisent les hauts niveaux d'énergie que par le facteur de Boltzmann relativement voisin de l'unité :

$$e^{-hc \Delta v / kT} \approx 0,87 \text{ par niveau de vibration}$$

en admettant $T = 2\,200^\circ \text{ K}$ et $\Delta v = 220 \text{ cm}^{-1}$.

On a remarqué d'ailleurs que, même en opérant une réduction des temps de pose suffisante pour maintenir un noircissement à peu près constant du film photographique pour l'ensemble du spectre, les bandes s'étendent de plus en plus loin vers le rouge lorsque la température s'élève, ce qui amène à penser que le niveau de départ des transitions les plus courtes est en moyenne plus élevé ; mais l'expérience n'a pas été exploitée systématiquement, une élévation de température de 300° ramenant le temps de pose de dix minutes à une fraction de seconde.

2 - Classement du système A.

En s'en tenant aux têtes Q dont l'existence est certaine, on réussit un classement du système A très cohérent, mais peu étendu. Le tableau (2) donne pour les diverses valeurs de v' et v'' les longueurs d'onde λ et les nombres d'ondes n des têtes Q ainsi retenues.

TABLEAU 2

Longueurs d'onde et nombres d'ondes des têtes Q du système A de Au Ca.

v'	v''	λ	n	:	v'	v''	λ	n
2	0	6 694,5	14 933,6	:	4	6	7 110,0	14 060,7 (?)
				:	3	5	109,1	062,6
3	2	6 796,7	14 709,0	:	2	4	108,1	064,6
2	1	794,0	714,7	:	1	3	106,4	068,0
1	0	791,0	721,3	:	0	2	104,1	072,5 (?)
				:				
3	3	6 898,4	14 492,1(?)	:	3	6	7 218,5	13 849,4
...	...			:	2	5	218,0	850,5
0	0	890,5	508,8	:	1	4	216,8	852,7
				:	0	3	215,4	855,5
1	2	6 998,6	14 284,7	:				
0	1	996,0	290,0	:				

On serait bien tenté d'en ajouter quelques autres mais comment les distinguer avec certitude d'une structure de rotation compliquée, très intense, et dont la période est souvent du même ordre de grandeur que celle des têtes dans la séquence ?

Comme chaque fois que le spectre est accompagné d'une échelle de cannelures, les longueurs d'onde sont calculées après coup, à partir des valeurs de n qui, lues directement, sont par conséquent plus précises. L'ensemble de ces mesures est représenté fort bien (en général à $0,2 \text{ cm}^{-1}$ près) par la formule : (1 bis)

$$n = 14\,508,8 + 212,60 \nu' - 0,10 \nu'^2 - (219,40 \nu'' - 0,60 \nu''^2 + 0,01 \nu''^3)$$

On a été amené à choisir une autre bande C-O que dans le classement provisoire ; aussi $n_{0,0}$ est-il décalé de 224 cm^{-1} par rapport à la valeur indiquée pour la formule (1)

La distance ΔG entre niveaux de vibration successifs n'est pas très différente pour les deux états ; pour l'état inférieur, elle diminue rapidement lorsque ν'' augmente. Dans les séquences voisines de la séquence principale, $\Delta G''$ est supérieur à $\Delta G'$ pour les premiers niveaux, les têtes se déplacent d'abord vers le rouge lorsque ν augmente ; mais lorsque $\Delta G''$ devient égal, puis inférieur à $\Delta G'$, elles s'accroissent dans une étroite région spectrale, ou il en résulte un accroissement d'intensité considérable, avant de rebrousser chemin vers le violet : ainsi se forme une série de têtes de têtes. Pour déterminer les nombres d'ondes, on peut utiliser la méthode graphique préconisée par Herzberg (6, p 161), ou encore dans la formule (1 bis) écrire pour chaque séquence

$$\frac{\partial n}{\partial \nu'} + \frac{\partial n}{\partial \nu''} = 0$$

Les valeurs de n ainsi obtenues sont portées dans la quatrième colonne du tableau 3. Lorsque $\nu' - \nu''$ est inférieur à - 7, il n'y a plus de tête de têtes, la séquence retournée progresse vers le violet dès les premières bandes ; la colonne "remarques" précise le nombre d'ondes de la première tête, correspondant à $\nu' = 0$.

TABLEAU 3

Limites des séquences observées et têtes de têtes calculées du système A de Au Ca.

Δv	Limite observée cm^{-1}	Conditions d'observation	Tête de tête calculée	Remarques
- 10	12 438 (?)	Cojan	Néant	A partir de 12 365 cm^{-1} vers n croissants
- 9	610	Cojan	-	à partir de 12 575,5 cm^{-1} vers n croissants
- 8	804	Cojan	-	à partir de 12 786,9 cm^{-1} vers n croissants
- 7	13 002	Cojan	-	à partir de 12 999,0 cm^{-1} vers n croissants
- 6	214	Rowland	13 211,5	
- 5	423,6	Rowland	423,6	
- 4	634,9	Rowland	635,3	
- 3	847,6	Bausch et Lomb	847,0	
- 2	14 056,5	A'	14 058,4	
- 1	268,0	A'	269,5	
0	447	A'	480,4	
+ 1	663	A'	690,9	
+ 2	980	(A')	901,2	serait à désigner plutôt comme B'

Dans cette région entièrement située dans l'infrarouge-seul le spectrographe Cojan a fourni un spectre déchiffrable : l'aspect est celui de quatre têtes, de moins en moins nettes quand on va vers les grandes longueurs d'onde. Leur mesure, fort peu précise à cause de la faible dispersion des prismes dans l'infrarouge (plusieurs cm^{-1} d'erreur probable) est donnée dans la seconde colonne du tableau 3.

L'interprétation du résultat est facile : on a pointé en réalité dans chaque séquence l'ensemble des trois ou quatre têtes dont l'intensité est favorisée par la règle de Franck-Condon ; plus on s'écarte de $\Delta v = -7$ plus la séquence s'étale (l'ensemble paraît flou même à faible dispersion) et plus ces têtes favorisées correspondent à des niveaux élevés (le pointé expérimental s'écarte de la valeur correspondant à $v' = 0$ et l'élévation de la température favorise l'apparition des bandes).

Les trois mesures suivantes du tableau sont obtenues à l'aide du spectrographe à réseau de Rowland de dispersion moyenne ; l'erreur ne dépasse plus $0,5 \text{ cm}^{-1}$. L'aspect est celui d'une bande unique, parfois floue, et on distingue alors à peine les têtes P et Q ; ou très nette, comme c'est le cas pour 13 634,92 (tête Q); 13 633,13 (tête P), que l'on a pu sans difficulté pointer avec une grande précision au comparateur. La tête 13 847,6 a été obtenue au spectrographe Bausch et Lomb, et agrandie, avec son échelle de cannelures ; plus floue que la précédente, elle rentre néanmoins dans la même catégorie. Ces quatre mesures s'accordent remarquablement bien avec les valeurs calculées pour les têtes de têtes du système A, surtout si l'on pense qu'une modification minime des coefficients de l'équation empirique proposée, a fortiori l'introduction de termes de degré plus élevé, sans modifier de façon appréciable l'accord pour les premiers niveaux, se répercute profondément aux niveaux $v'' = 8$ et 9 où se forment les têtes de têtes.

Les nombres d'ondes expérimentaux suivants sont ceux du système A' ; ils sont de nouveau moins précis, car il s'agit de bandes très pâles et à limites mal définies. Le tableau montre qu'on peut

rendre compte des trois premières bandes de ce système en le considérant comme un ensemble de têtes de têtes ; l'aspect de la bande à $14\,268\text{ cm}^{-1}$ semble d'ailleurs bien le confirmer.

Il subsiste deux difficultés : les dernières bandes A' ne concordent vraiment pas avec les limites calculées (la bande à $14\,980\text{ cm}^{-1}$ pourrait peut-être se rapporter à la séquence principale du système B) ; d'autre part, l'accumulation des bandes à la tête de tête ne semble pas à première vue rendre compte à elle seule d'un tel regain d'intensité ; mais nous n'avons pas encore élucidé cette question.

Du système A' peu intense on peut donner une autre interprétation : le premier état excité de l'or est un état $^2D_{5/2}$; avec l'état fondamental 1S_0 du calcium, il peut donner naissance, dans le cas de couplage (a) de Hund, aux trois états moléculaires $^2\Sigma$, $^2\Pi$, $^2\Delta$. Les systèmes A et B correspondraient aux transitions $^2\Pi_{3/2} - ^2\Sigma$ et $^2\Pi_{1/2} - ^2\Sigma$, les transitions $\Delta - \Sigma$ étant interdites. Cependant, la molécule étant lourde, le couplage correspond plutôt au cas (c) de Hund, Λ est moins bien défini, la distinction entre Σ , Π et Δ s'atténue, la règle de sélection est moins rigoureuse. La transition $^2(\Delta)_{5/2} - ^2\Sigma$ apparaîtrait faiblement, formant le système A'.

3 - Classement du système B.

Le tableau 4 donne le classement le moins mauvais qu'on ait pu trouver du système B. Reconnaissons franchement que beaucoup de têtes sont mêlées à une structure de rotation intense, et que la dernière séquence en particulier est très incertaine.

De plus, on ne peut classer une tête assez nette à $14\,584,7\text{ cm}^{-1}$ sans renoncer à numéroter 0-0 la tête très intense et très développée à $15\,024,1\text{ cm}^{-1}$.

TABLEAU 4

Longueurs d'onde et nombres d'ondes des têtes Q du système B de Au Ca

$v' - v''$	λ	n	$v' - v''$	λ	n
0 - 0	6 654,1	15 024,1	0 - 3	6 957,1	14 369,8
			1 - 4	955,2	373,7
0 - 1	6 753,0	14 804,2	2 - 5	953,8	376,6
			3 - 6	952,1	380,2
0 - 2	6 853,9	14 586,3	4 - 7	950,5	383,5
1 - 3	852,7	588,7			
2 - 4	851,5	591,3	1 - 5	7 060,5	14 159,4
3 - 5	850,3	593,8	2 - 6	958,5	163,4
			3 - 7	956,2	168,0

De ce tableau on déduit la formule (2) :

$$n = 15\,024,1 + 219,6 v' - 0,6 v'^2 - (220,8 v'' - 1,02 v''^2 + 0,041 v''^3)$$

Il n'est pas possible de faire coïncider exactement l'état inférieur avec celui du système A ; on y réussirait en admettant un écart de $1,1\text{ cm}^{-1}$ sur la bande 0-0 du système B ; mais il ne peut être question d'une erreur de mesure, et, ne trouvant aucune justification théorique, nous avons préféré nous abstenir. Il est pourtant bien probable que l'état inférieur est le même pour les deux systèmes.

En posant dans cette formule $v' = v'' + 1$, on obtient les nombres d'onde de la première séquence à bande floue (planche 1) ; par cette méthode, ou en complétant la table de Deslandres, on trouve que la première tête serait à $15\,243\text{ cm}^{-1}$, ce qui paraît parfaitement admissible ; on croit reconnaître la dernière à $15\,236,9\text{ cm}^{-1}$, et entre deux en compter quatre autres. Dans la séquence floue suivante, on distingue encore cinq têtes, espacées de $1,2\text{ cm}^{-1}$ environ. En admettant, d'après ces remarques concordantes, que la prédissociation de la molécule commence au niveau $v' = 7$, on peut en déduire une limite supérieure de l'énergie de dissociation : par application de la formule (2), on trouve $16\,530\text{ cm}^{-1}$, soit 2,048 électron-volts, avec une précision de l'ordre du millième.

Les bandes floues qui témoignent d'une prédissociation ne peuvent en général s'observer qu'en absorption ; en émission, le spectre disparaît, le niveau d'énergie se vidant sans rayonner par l'intermédiaire de l'état instable qui le perturbe. Mais dans le four de King, où l'excitation est purement thermique, la probabilité d'atteindre un niveau d'énergie déterminé est exactement la même pour les atomes isolés que pour la molécule ; à l'équilibre, le nombre des recombinaisons est le même que celui des dissociations, et le spectre s'observe aussi bien en émission qu'en absorption. Toutefois, on ne peut en toute rigueur parler d'équilibre dans le four ; c'est

une distillation permanente de l'alliage, à la suite de laquelle on observe que l'or et le calcium se déposent séparément. On peut se demander si la molécule Au Ca s'évapore "en bloc" et ne peut ensuite que se dissocier, ou si elle peut se reformer avec une probabilité appréciable à partir des vapeurs des métaux : l'existence des bandes floues montre que la seconde hypothèse est la bonne.

4 - Système C.

Après le spectre continu qui fait suite du côté violet aux bandes floues du système B, on retrouve vers $15\ 800\text{ cm}^{-1}$ (6330 Å) un ensemble extrêmement compliqué, riche de plusieurs centaines de têtes, et formé sans doute de plusieurs systèmes superposés (planche 5). On y rencontre en abondance des bandes semblables à des raies, ou ayant l'apparence de minces rubans d'éclairement uniforme de $0,3\text{ cm}^{-1}$ à quelques cm^{-1} de large ; mais on y trouve aussi des bandes du type habituel, dégradées aussi bien vers le rouge que vers le violet. La structure de rotation est en général trop serrée pour être résolue, il y a toutefois deux exceptions remarquables, à $17\ 228,5\text{ cm}^{-1}$ ($5802,7\text{ Å}$) et $17\ 009,5\text{ cm}^{-1}$ ($5877,4\text{ Å}$) : les raies de rotation de ces deux bandes, remarquablement nettes, peuvent être suivies sans difficulté sur 200 cm^{-1} pour la première, plus de 100 cm^{-1} pour la seconde. A $17\ 541,7\text{ cm}^{-1}$ ($5699,1\text{ Å}$), une tête à peine visible semble bien correspondre à une structure s'étendant très loin, fort nette par endroits, mais plus difficile à suivre en raison de l'abondance des têtes étrangères qui la recouvrent. Nous verrons cependant au chapitre VIII combien il faut être prudent pour attribuer une structure de rotation à une bande donnée, même lorsqu'en apparence aucun doute n'est possible.

Malgré de très nombreux essais, on n'a pu obtenir du système C un classement complet et cohérent. Cependant, certaines fréquences se retrouvent par différence entre les nombres d'ondes des têtes, en particulier les fréquences voisines de 219 qui semblent caractériser l'état inférieur de Au Ca. C'est le cas pour les deux grandes bandes $17\ 228,5\text{ cm}^{-1}$ et $17\ 009,5\text{ cm}^{-1}$; mais on ne réussit à part cela à les faire figurer dans aucun tableau.

Si l'on se préoccupe surtout des bandes en ruban intenses, on peut en grouper une dizaine dans le tableau de Deslandres 5 ; des têtes de bandes dégradées vers le violet s'y ajoutent : le passage se fait graduellement, soit que la bande en ruban s'élargisse, son bord violet s'écartant de plus en plus ; soit que ce même bord s'estompe peu à peu et finisse par disparaître.

Il est inutile de chercher une formule précise pour représenter ces valeurs ; quelle que soit l'hypothèse faite pour expliquer l'aspect du spectre, la distance de l'origine à la tête pointée est en effet fort variable. Nous admettrons : (3)

$$n = 17\,274,9 + 281\,v' - 11,6\,v'^2 + 0,4\,v'^3 \\ - (219,4\,v'' - 0,6\,v''^2 + 0,01\,v''^3)$$

Dans la mesure où cette formule a un sens, l'anharmonicité du niveau supérieur serait exceptionnellement élevée. On a repris un peu arbitrairement le niveau inférieur $\bar{X}_1$ du système A.

Sept autres bandes en ruban intenses forment enfin un fragment de table où cette fois les fréquences, très constantes, sont 270 et 250 cm^{-1} ; la fréquence 220 cm^{-1} n'intervient plus. Cet ensemble est beaucoup plus homogène que le précédent, toutes les bandes sont extrêmement étroites, guère plus de 1 cm^{-1} ; deux au moins ($16\,790\text{ cm}^{-1}$ et $16\,520\text{ cm}^{-1}$) apparaissent à basse température, elles sont très intenses dans le spectre d'absorption ; la seconde se renverse facilement sur le spectre d'émission.

On peut se demander s'il n'y a pas lieu d'attribuer ces bandes, ainsi que la multitude de bandes en ruban, très peu intenses, mais tout aussi étroites, qui remplissent le spectre, à un polymère dont la formule pourrait être par exemple $(\text{Au Ca})_2$. Voici quels arguments on peut apporter en faveur de cette thèse :

a) Si l'on se représente le polymère comme formé de deux molécules diatomiques faiblement liées entre elles, on doit observer une série

TABLEAU 5

Tables de Deslandres pour quelques bandes du système C de au Ca.

Les deux nombres d'ondes définissent les deux bords d'une bande en forme de ruban ; s'il n'y en a qu'un, il s'agit de la tête d'une bande dégradée vers le violet.

	0	1	2	3	4	5
0	17 274,9 277,3	17 556,7 062,7	16 840,4 852,2	16 625,1	16 411,1	
1	17 544,5 549,6	17 326,3 326,6	17 108,4 110,2	16 892,0 894,8(?)	16 677,7 680,8(?)	
2	17 794,7 797,2(?)	17 575,9		17 141,1(?)	16 925	16 713,6
3	18 026,8 020,5					
4	18 243,8 245,0					
5	18 446,3	18 227,5	18 009,6			
6	18 635,8					

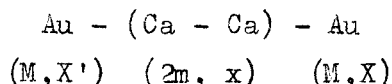
?

?	16 789,9 790,8	16 519,6 520,5		
		16 770,1 771,3	16 499,8 501,0	
			16 749,4 749,8	16 479,7 480,1
			16 999,4 999,8	

de fréquences de vibration voisines de celles du monomère⁽¹⁾, et d'autres fréquences beaucoup plus faibles, correspondant à la vibration d'une molécule prise en bloc par rapport à l'autre. Or, on observe bien d'une part des fréquences comprises entre 200 cm^{-1} et 300 cm^{-1} d'autre part des groupes d'une dizaine de têtes, distantes l'une de l'autre de quelques cm^{-1} seulement, et faisant incontestablement partie d'un même système (planche 6).

b) La molécule de polymère, surtout si elle est rectiligne, avec les atomes d'or en bout de chaîne, a un moment d'inertie considérable et ses niveaux de rotation sont extrêmement serrés ; d'autre part, puisque les forces de liaison sont faibles, la constante de distorsion centrifuge D doit être très élevée. Ces circonstances expliqueraient l'impossibilité de séparer les raies de rotation, et la grande abondance des bandes en ruban étroites.

(1) - Si par exemple on simplifie outrageusement la question en admettant que dans un mode de vibration antisymétrique de la molécule linéaire



les deux atomes de calcium se déplacent en bloc, soumis de la part de chaque atome d'or aux mêmes forces de rappel que dans le monomère, on peut écrire, en nommant M et 2m les masses, X', x, X les déplacements à partir de la position d'équilibre, selon le schéma indiqué, les équations suivantes pour le mouvement de l'ensemble des atomes de calcium :

$$2\text{m} \frac{d^2 x}{dt^2} + k (2x - X - X') = 0 \qquad 2\text{m} x + \text{M} (X + X') = 0$$

soit, en posant $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\text{M}} + \frac{1}{\text{m}}$

$$\mu \frac{d^2 x}{dt^2} + k x = 0$$

qui est l'équation de vibration du monomère Au Ca, et conduit par conséquent à la même fréquence.

TABLEAU 5 bis

Liste des nombres d'ondes des têtes non classées les plus intenses,
dus vraisemblablement à Au Ca ou à un polymère.

15 914,9 } 915,4 } Rub	16 314,1 V 316,5 R 320,8 R 321,9 V 327,2 R 328,6 V	16 707,0 } 708,3 } Rub
15 943,0 } 943,6 } Rub	16 342,4 } 343,0 } Rub	717,3 } 717,7 } Rub
15 981,7 } 982,0 } Rub	16 344,9 R 351,0 V 359,2 V 366,2 V 369,6 V	16 737,7 R 741,5 V 744,6 R 760,0 R
16 068,5 V 073,0 R 122,0 R 126,4 V 128,7 R 135,5 V 145,8 V 155,3 V 164,2 V	16 387,8 } 388,8 } Rub	16 762,8 } 763,6 } Rub
16 181,4 } 182,7 } Rub	16 391,0 V 392,4 V	16 774,0 R 777,9 } 779,7 } Rub
16 187,0 V 189,0 R 191,8 V 202,0 V	16 401,4 V 402,3 V 413,3 V	16 782,7 Ra
16 243,4 } 243,6 } Rub	16 456,4 } 457,5 } Rub	16 823,1 V 824,6 V 833,3 V 835,0 V 836,2 V
16 249,3 V 256,2 V 258,8 R 261,1 V 266,0 V 270,9 R 273,8 R 278,5 R 284,3 R	16 463,2 V 466,9 V 483,3 V	867,1 V 869,7 R 881,2 R
16 287,0 } 288,2 } Rub	16 501,0 R 510,9 R 523,6 R 536,0 R 548,0 R 552,1 R 559,6 R 563,0 V 570,6 R 573,2 R 574,1 V 582,4 R 590,8 R	898,0 } 899,3 } Rub
16 289,5 } 291,0 } Rub	16 601,1 V 603,1 V 607,3 R 612,1 V 613,1 V 618,3 V 622,1 V 625,1 V	908,0 V 16 917,2 Ra 919,7 R 939,8 R 947,6 R 960,3 V 967,6 V 974,5 V 981,6 V
16 294,0 R 303,5 V 307,0 R 308,3 V		17 005,0 } 006,1 } Rub
16 311,2 } 311,7 } Rub		17 009,5 V 023,2 V 17 048,3 ? 078,4 R 17 138,0 V 141,1 V

V : dégradé vers le violet

R : dégradé vers le rouge

Rub : bande à aspect de ruban

(Suite du tableau 5 bis)

17 153	R	17 877,8	Ra	18 305,3	V
182,9	V	879,5	V	320,4	V
189,6	R	882,0	V	324,6	V
200,0	R	886,6	V	332,0	V
211,4	R	890,0	V	18 342,1	} Ru
223,3	V	893,4	V	342,7	
228,5	V	17 896,5	R	18 366,4	V
236,6	V	907,1	R	379,9	V
245,3	V (?)	912,6	V	442,7	V
255,0	V	914,2	V	18 457,5	} Ru
289,7	R	945,2	V	460,2	
321,9	V	947,5	V	18 462,2	V
326,3	V	956,8	R	474,3	V
17 493,2	} Ru	976,8	V	18 479,8	R
494,0		18 007,0	V	557,4	V
17 618,6	V	009,6	V	579,0	V
627,8	R	050,7	V	588,6	V
632,3	R	053,5	V	680,4	V
636,1	R	068,1	R	734,0	V
655,2	R	18 069,6	} Ru		
17 657,0	} Ru	070,5			
658,2		18 075,0	R		
17 661,1	} Ru	086,6	R		
662,5		091,5	V		
17 665,2	V	096,5	R		
666,8	V	18 106,0	V		
669,9	V	111,2	V		
672,8	V	121,4	V		
682,2	R	127,7	V		
17 750,9	R	191,0	V		
791,0	V	202,9	R		
799,1	V	224,4	V		
800,2	R	239,6	V		
832,2	V	260,5	V		
836,2	V	265,5	R		
845,6	R	277,6	R		
850,5	R	280,9	R		
860,0	V	285,7	R		
863,6	V	18 294,9	} Ru		
867,0	V	297,5			
870,7	R				
871,8	V				
874,6	V				

V : dégradé vers le violet

R : dégradé vers le rouge

Ru : bande à aspect de ruban

Ra : bande à aspect de raie

c) La formation de polymères, surtout dans les régions les moins chaudes du four, est d'autant plus facile que, comme nous le verrons, il semble qu'un des électrons du calcium reste disponible pour assurer la liaison de deux molécules ; or, même dans la vapeur des halogénures alcalins, Rice et Klemperer (9 et 17) envisagent la présence de dimères, dont la concentration serait toutefois inférieure à 15 %.

d) On devrait observer des régions de spectre continu, correspondant à l'équilibre de dissociation du dimère ; mais, de nombreuses bandes n'étant pas résolues, on ne peut en nier absolument l'existence.

5 - Récapitulation des états et discussion.

Le tableau 6 rassemble les constantes relatives aux différents états de Au Ca, d'après les formules admises pour représenter les divers systèmes observés. Il faut noter que l'introduction de $\omega_e y_e$ n'est possible que pour les systèmes qui s'étendent aux niveaux de vibration élevés, et sur lesquels on peut faire des mesures indubitables et précises. Or, la limite de dissociation reportée dans la colonne D_1 est obtenue par extrapolation de la formule donnant les niveaux de vibration, jusqu'au premier maximum de potentiel : si la formule se limite au terme de second degré, on a : $D_1 = \omega_e^2 / 4\omega_e x_e$; mais l'introduction d'un terme $\omega_e y_e v^3$, même petit, a généralement pour effet de faire disparaître ce maximum, si bien que D_1 devient infini. Dans ces conditions, les valeurs de D obtenues pour les états A et B n'ont elles-mêmes que bien peu de sens, et on a renoncé à remplir la colonne D_2 (différences entre les énergies de dissociation des états excités et de l'état fondamental). Nous ne bénéficierons donc pas de cette source de renseignements.

Pour discuter de la nature des états électroniques, nous devons nous demander d'abord quelle molécule peuvent former les deux atomes d'or et de calcium, pris tous deux dans leur état fondamental : ces deux états étant respectivement $^2S_{1/2}$ et 1S_0 et tous deux pairs, ne peuvent conduire qu'à un état $^2\Sigma^+$ (6, p.318) ; mais cet

TABLEAU 6

Constantes relatives aux différents états de Au Ca.

Etat	Nature électronique	T_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	D_1	D_2
C	?	17 241,3	292,9	12,2	0,4	∞	
B	$^2\Pi$	15 024,8	220,2	0,6	0	20 000	?
A	$^2\Pi$	14 512,3	212,7	0,10	0	110 000	?
X_1	$^2\Sigma$	0 (?)	220,0	0,62	0,01	∞	
X_2	$^2\Sigma$	0	221,85	1,08	0,042	∞	

X_1 est l'état inférieur de la transition $A \rightarrow X_1$

X_2 celui de la transition $B \rightarrow X_2$

état doit être instable, car, d'après la théorie d'Heitler et London les deux électrons s du calcium formant une sous-couche complète, il n'y a plus de liaison possible avec l'électron isolé de l'or. Il en est encore de même si l'on essaie d'unir au calcium normal l'or dans un de ses états excités, en particulier le plus bas ($5d^9 6s^2; {}^2D_{5/2}$) c'est pourquoi l'interprétation du spectre A' qui ferait appel à un tel mode de formation de la molécule est peu convaincante.

Pour former une molécule stable, il faut partir du calcium dans un état excité : ce sera par exemple le triplet le plus bas, $3P^{(odd)}$, d'où est issue la raie de résonance. L'électron $4s$ restant formera facilement une paire avec l'électron s de l'or, et il en résultera deux états moléculaires, un état ${}^2\Sigma^+$ et un état ${}^2\Pi$, le premier ayant la courbe de potentiel la plus profonde : ce serait lui l'état fondamental. Telle était déjà la conclusion de PARKER (13) d'après divers autres auteurs, en ce qui concerne les molécules diatomiques formées par des atomes dont l'état fondamental est de la forme $(ns)^2; {}^1S$. Le triplet du calcium étant à $15\,300\text{ cm}^{-1}$ environ au dessus du niveau fondamental, il suffit pour que la stabilité de la molécule soit assurée, que le minimum de la courbe de potentiel soit à plus de $15\,300\text{ cm}^{-1}$ au-dessous de son asymptote ; elle coupera alors la courbe relative à l'état divergent, théoriquement du moins, car les deux états étant de même nature (${}^2\Sigma^+$), il y aura perturbation homogène, et la règle de non-croisement sera respectée. La figure 15 représente les courbes de potentiel dans cette hypothèse, en tenant compte des données du tableau 6 relatives aux niveaux d'énergie (sauf D_1 pour tous les états autres que B), ainsi que des rayons atomiques que nous déterminerons au chapitre suivant (page 128).

Il n'est en effet pas du tout impossible que l'état supérieur ${}^2\Pi$ soit celui que nous venons de signaler, et dont les produits de dissociation sont aussi ${}^3P^{\circ}$ (Ca) et ${}^2S_{1/2}$ (Au). Mais les arguments sérieux manquent pour conclure.

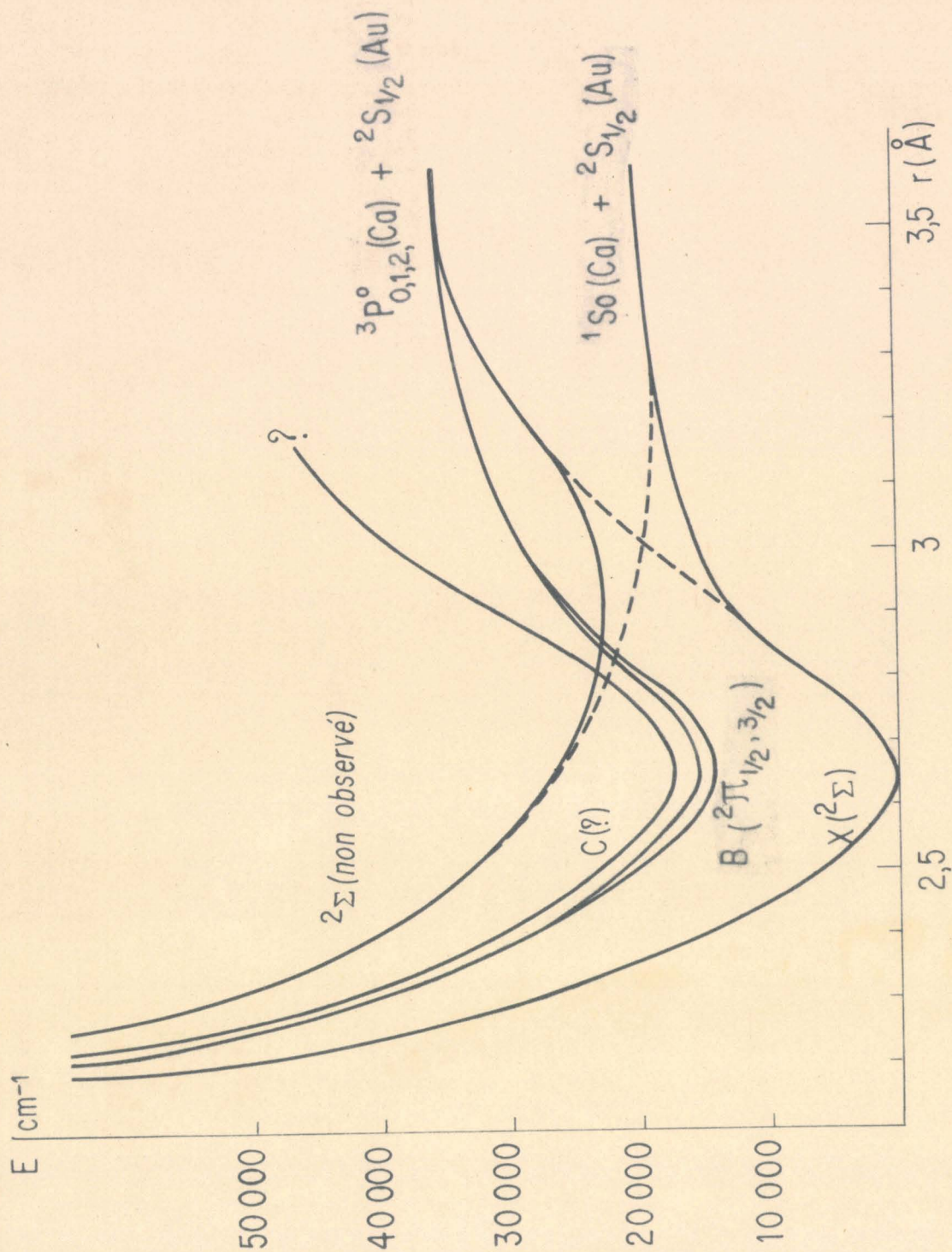


Figure 15 - Schéma proposé pour les courbes de potentiel relatives aux divers états électroniques de la molécule Au Ca.

Si on se représente selon ce schéma l'état fondamental de la molécule Au Ca, on constate qu'elle comporte un électron p isolé, appartenant au calcium dans la mesure où les atomes conservent leur propre cortège électronique. Il n'est pas impossible que cette circonstance facilite la formation d'un dimère, dans lequel deux molécules seraient unies par l'atome de calcium.

Notons enfin que les premiers niveaux atomiques excités, aussi bien pour les alcalino-terreux que pour l'or, sont relativement proches du fondamental, et sont des niveaux P ou D (les énergies d'excitation sont à peine plus de $15\,000\text{ cm}^{-1}$ pour le triplet P du calcium, de $14\,000\text{ cm}^{-1}$ pour celui du strontium ; moins de $10\,000\text{ cm}^{-1}$ pour le triplet D du baryum ; et $9\,160\text{ cm}^{-1}$ pour le terme $^2D_{5/2}$ de l'or). Il en résulte des états moléculaires extrêmement nombreux et proches, dont les niveaux de vibration peuvent s'entremêler et se perturber mutuellement. Peut-être est-ce la source des difficultés que nous rencontrerons dans l'analyse de rotation (p.105).

IV

A N A L Y S E D E V I B R A T I O N

Au Sr

L'obtention d'un alliage d'or et de strontium par la méthode déjà décrite (page 9) ne présente pas de difficultés particulières ; la réaction est aussi vive que pour les autres alcalinoterreux. L'élimination du fluorure de strontium par chauffage prolongé vers 2000°C est une opération fastidieuse et délicate ; on ne peut réussir à faire disparaître complètement les bandes très intenses du système A de ce corps, entre 6300 et 6600 angströms.

La vapeur de Au Sr est rouge sombre, et le spectre observé est en effet rassemblé tout entier dans l'extrême rouge et le proche infrarouge. On peut y distinguer trois systèmes suivis de quelques bandes difficilement classables.

1 - Système A.

Le système A est tout entier dans l'infrarouge, de $7600\text{ \AA}$ à $8600\text{ \AA}$, cette dernière valeur étant plutôt la limite de sensibilité du film infrarouge Kodak courant utilisé, que la longueur d'onde de la dernière tête. Nous n'avons disposé pour cette région spectrale que de deux sortes de documents : de nombreux clichés au Cojan, dont on ne peut tirer que des mesures très imprécises, la dispersion en bout de spectre étant extrêmement faible (200 angströms par millimètre) ;

et un cliché d'ensemble pris dans le 2^e ordre du réseau Bausch et Lomb de 600 traits au millimètre (le 2200 traits est pratiquement, sinon théoriquement inutilisable) ; ce cliché n'est pas parfait, la lentille du spectrographe n'est plus tout à fait achromatique aussi loin dans l'infrarouge, et le réglage indispensable fut trop sommaire. Il en résulte un flou d'un demi cm^{-1} environ, qui probablement efface quelques détails, mais facilite le pointé des têtes, bien contrastées et débarrassées des structures de rotation souvent si gênantes.

On ne réussit à distinguer dans le système A aucune séquence. On ne peut affirmer que les têtes soient doubles : si cependant il y a des têtes Q, ce sont elles que l'on pointe ; les têtes P seraient extrêmement pâles, et d'ailleurs fort proches de la tête Q correspondante.

Le tableau 7 donne les résultats des mesures ; sauf pour les trois premières têtes, mesurées seulement avec beaucoup d'imprécision au spectrographe Cojan, ce sont comme dans tous les spectres de Au Sr les nombres d'ondes qui ont été obtenus d'abord, à quelques dixièmes de cm^{-1} près, par comptage des cannelures ; et à partir desquels on a calculé les longueurs d'onde. Dans la dernière colonne du tableau figurent les différences premières entre nombres d'ondes : il est tout à fait remarquable que leur variation soit aussi faible et aussi régulière. Leur ordre de grandeur, leur lente diminution lorsque n augmente font aussitôt penser à une progression en v' ; on se demande seulement pourquoi toutes les transitions observées aboutissent au même niveau de vibration inférieur. Peut-être s'agit-il d'un état inférieur particulier, qui ne comporterait qu'un niveau de vibration stable ; nous tenterons d'en donner bientôt (p. 70) une autre interprétation.

TABLEAU 7

Longueurs d'onde et nombres d'ondes des têtes du système A de Au Sr.

λ (Å)	n (cm ⁻¹)	Δn	Observations
8 600	11 625	123 ?	Cojan seulement
510	748	124 ?	- id -
421	872	135 ?	- id -
326,2	12 007,0	141,4	Floue
229,3	148,4	141,2	
134,7	289,6	141,6	Nette
042,1	431,2	141,4	
7 951,6	572,6	139,8	
864,2	712,4	139,6	Floue
778,8	852	139,4	Très floue
695,3	991,4	143,3 ?	De nouveau nette
611,3	13 134,7 (?)		Très incertaine

2 - Système B.

Le système B s'étend de 7000 à 7800 Å. C'est le plus développé et le plus facile à classer. Toutes les bandes comportent une branche Q intense. On observe plus de quarante paires de têtes, dont une douzaine particulièrement nettes, ont été agrandies sur papier contraste. La planche IX représente les bandes (1,1) et (0,0) ; la structure de rotation bien visible de la seconde a également été enregistrée, et fera l'objet d'une étude dans le chapitre VIII. Le tableau 8 donne les longueurs d'onde dans l'air (calculées) et les nombres d'ondes (relevés directement sur l'échelle de cannelures) de toutes les têtes Q observées. On peut représenter avec une erreur généralement inférieure à $0,2 \text{ cm}^{-1}$ tant que $v' \leq 6$ et $v'' \leq 8$, l'ensemble de ces mesures par la formule :

$$n = 13829,4 + 146,17 v' - 0,83 v'^2 + 0,06 v'^3 - (153,13 v'' - 0,20 v''^2 - 7.10^{-3} v''^3) \quad (4)$$

Pour les niveaux de vibration plus élevés, la formule ne représente plus les valeurs expérimentales. Il s'agit il est vrai de têtes éloignées et pâles, visibles seulement dans des conditions telles que la structure de rotation n'apparaisse pas : faible dispersion, ou négatif regardé sans loupe et de loin ; et dans ce cas on ne distingue pas non plus les cannelures ; il faut pointer avec une règle à dessin transparente, puis compter à la loupe le nombre de cannelures au millimètre : on comprend que la précision soit fort médiocre. Cependant, l'écart entre valeurs calculées et valeurs mesurées atteint 4 à 5 cm^{-1} , soit plus de 2 mm sur le négatif où les mesures sont faites.

Longueurs d'onde et nombres d'ondes des têtes Q du système B de Au Sr.

v' v''	λ	n	v' v''	λ	n
8 - 5	7 034	14 213	0 - 1	7 309,8	13 676,5
9 - 6	038	205	1 - 2	313,5	669,5
10 - 7	044	197 ?	2 - 3	319,7	661,7
3 - 1	7 086	14 109	0 - 2	7 392,2	13 524,0
4 - 2	091	099	1 - 3	395,8	517,5
5 - 3	095,5	089,5	2 - 4	400,0	509,8
6 - 4	100,0	080,5	3 - 5	404,1	502,4
7 - 5	104,6	071,4	4 - 6	408,3	494,7
8 - 6	109,1	062,5			
9 - 7	113,0	056 ?	1 - 4	7 479,8	13 365,6
10 - 8	117,5	046	2 - 5	483,4	359,2
			3 - 6	487,6	351,8
1 - 0	7 153,7	13 974,8	4 - 7	491,2	345,3
2 - 1	158,2	966,0	5 - 8	495,5	337,6
3 - 2	163,0	956,8	6 - 9	500,1	329,5
4 - 3	167,7	947,5			
5 - 4	172,4	938,5	3 - 7	7 572,3	13 202,5
6 - 5	176,5	930,5	4 - 8	575,8	196,4
			5 - 9	582,0	189,2
0 - 0	7 229,0	13 829,4	6 - 10	585,9	182,4
1 - 1	234,9	821,8	7 - 11	589,9	175,4
.....					
4 - 4	248,5	795,9	3 - 8	7 658,8	13 053,2
5 - 5	250,9	787,5	4 - 9	662,5	047,0
6 - 6	255,2	779,5	5 - 10	668,4	040,6
7 - 7	259,6	770,9	6 - 11	669,8	034,5
			5 - 11	7 754,2	12 892,8
			6 - 12	756,7	888,6 ?
			7 - 13	759,1	884,6 ?

La figure (16) représente en fonction de v les écarts dans chaque progression, la courbe en trait plein d'après la formule (4), les cercles d'après les valeurs expérimentales (moyennes si l'on dispose de plusieurs données) relevées sur la table de Deslandres : on voit que ces dernières ne peuvent se représenter par aucune formule simple unique. Mais on a bien l'impression que pour $v' > 6$, on peut appliquer une nouvelle formule, linéaire, ou parabolique avec un terme de second degré peu élevé : nous sommes sans aucun doute en présence d'un cas de perturbation homogène ; au point où devraient se croiser les courbes de potentiel correspondantes, la molécule passe d'un état électronique à l'autre.

Etudions les conséquences de cette situation sur la formation de têtes de têtes. La courbe en Δn relative à l'état supérieur B présente un minimum et pour trois ou quatre niveaux de vibration, l'ordonnée garde la valeur à peu près constante $142,5 \text{ cm}^{-1}$. Une tête de tête se forme lorsque Δn est le même dans les deux états, supérieur et inférieur ; au minimum relatif à v' (état B) correspond une valeur constante de v'' (état X), ici $v'' = 15$ si l'on admet la courbe extrapolée. Dans ce cas, les têtes de têtes forment donc une progression en v' , et leur distance est égale au minimum de Δn .

Justement, nous venons d'observer que c'est l'aspect présenté par le système A ; on doit donc se demander si ce dernier n'est pas simplement l'ensemble des têtes de têtes du système B, et non un système autonome. La valeur de Δn pour le système A se fixe assez longtemps à $141,4 \text{ cm}^{-1}$; ce n'est pas bien différent de $142,5$, et pourtant il est difficile d'admettre sur chacune de ces mesures une erreur de $0,5 \text{ cm}^{-1}$, qui, se répercutant tout au long des progressions, amènerait pour les niveaux des écarts de 2 à 3 cm^{-1} . Pour les bandes du système A de fréquence plus élevée, la valeur de Δn est $139,6 \text{ cm}^{-1}$ environ, tandis que dans la progression en v' (état B) les quatre valeurs suivantes sont voisines de 141 : l'écart est toujours du même ordre. Dans l'état inférieur, le niveau 10, le dernier observé avec une certaine précision, est à $1506,4 \text{ cm}^{-1}$ au dessus du niveau 0 (fig 17)

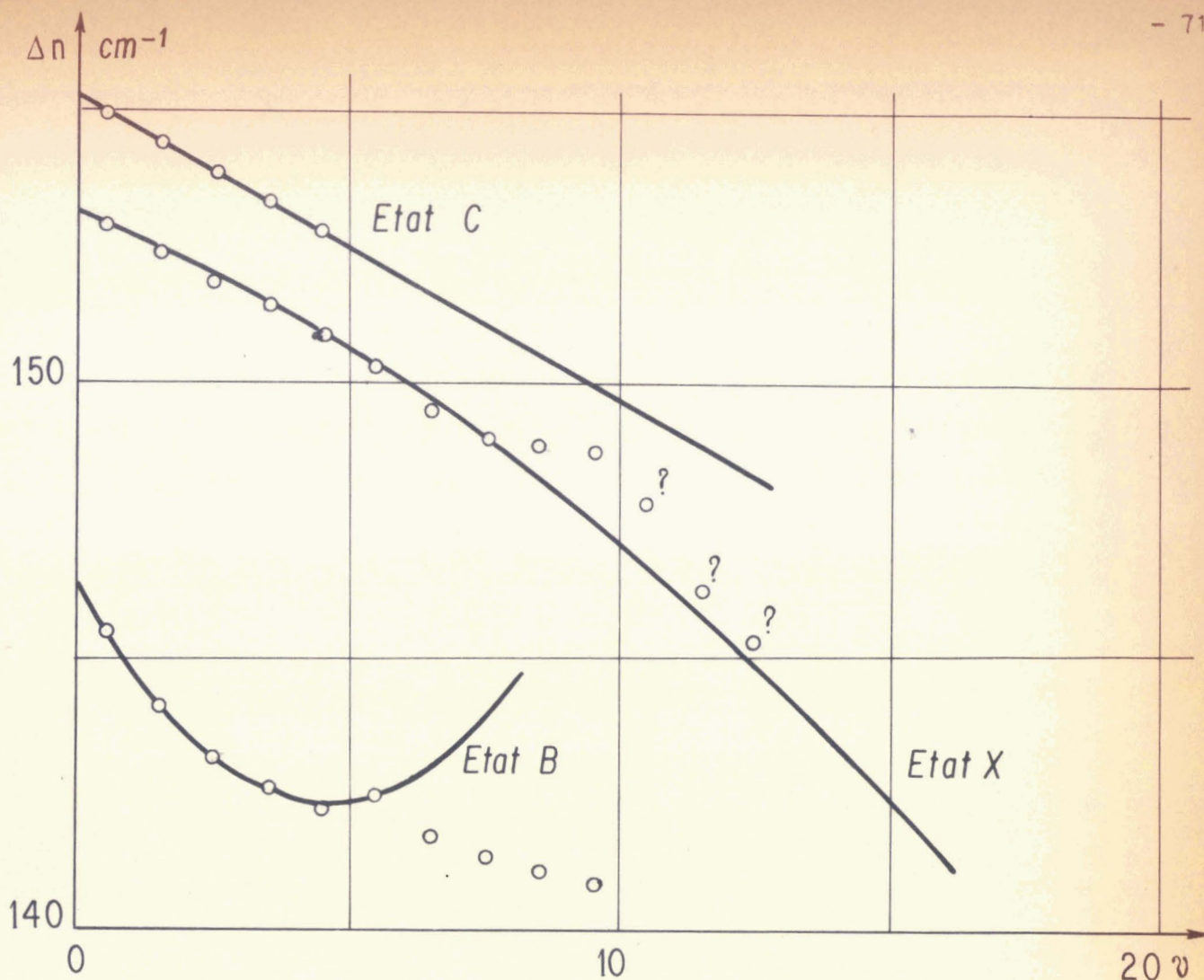


Figure 16

Formation des têtes de têtes dans le spectre de Au Sr.

Pour les trois états de Au Sr et pour chaque valeur demi entière de ν , on a porté en ordonnées la distance Δn des deux niveaux voisins, d'après la table de Deslandres (petits cercles) et d'après la formule qui représente les premiers niveaux (courbe).

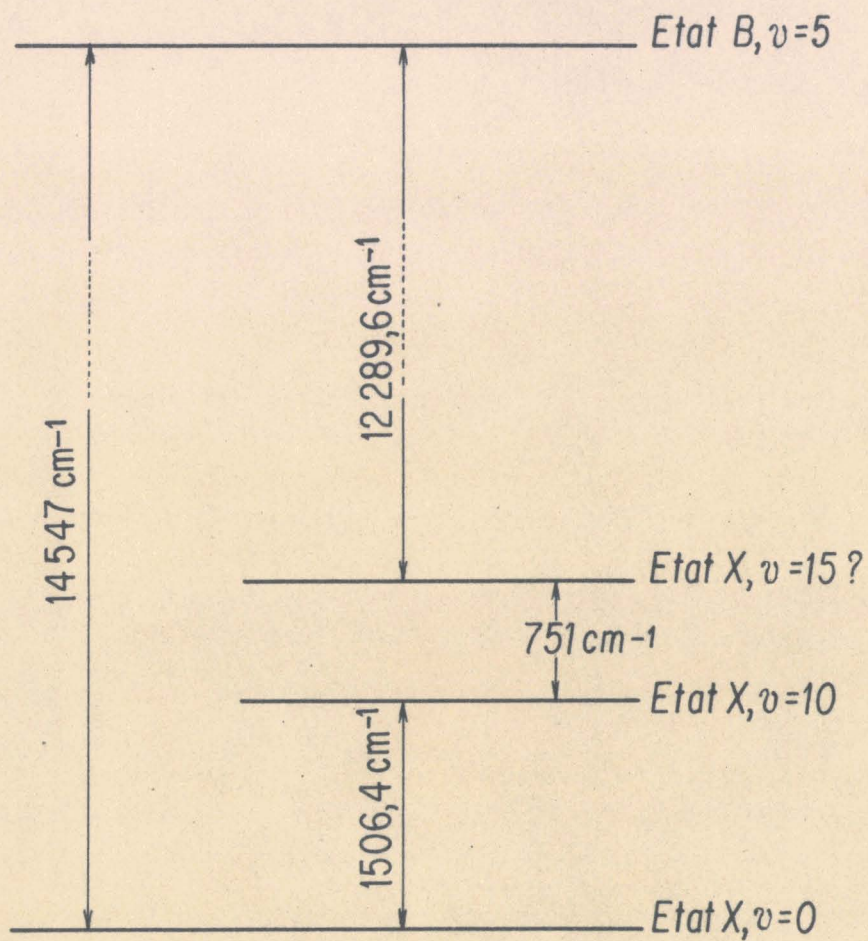


Figure 17

Essai d'interprétation du système A de Au Sr
comme un ensemble de têtes de têtes.

le niveau 5 de l'état supérieur B est à $14\,547\text{ cm}^{-1}$ de ce même niveau 0 inférieur ; si j'ôte le nombre d'ondes d'une tête du système A, par exemple la plus nette $12\,289,6$, cela conduit à un niveau $2\,257,4$ au dessus de l'origine de X, soit 751 cm^{-1} au dessus du niveau 10 : il faudrait admettre 5 intervalles de 150 cm^{-1} environ chacun pour arriver au niveau 15 pour lequel justement se formeraient les têtes de têtes. Mais la courbe de la figure 16 montre aussi qu'entre $v'' = 10$ et $v'' = 15$ (état X), c'est 146 cm^{-1} en moyenne que l'on devrait trouver. Pourtant, la tête que nous avons choisie est celle pour laquelle ces résultats s'accordent le mieux avec les mesures. Si séduisante qu'elle soit, cette hypothèse ne semble donc pas pouvoir être retenue.

Enfin la variation des intensités des bandes dans la séquence principale du système B caractérise (22) par son seul aspect une variation (en valeur absolue) de rayon atomique $|r' - r''|$ de 1 unité ω à 10 % près ; or, pour ce système, la valeur de l'unité ω est 0,06 angströms. L'étude de la structure de rotation (p. 131) nous permettra de contrôler ce résultat.

3 - Système C.

Le système C chevauche légèrement le système B, il s'étend de 6 970 à 7 220 angströms ; on n'en observe dans cet intervalle que quatre séquences, extrêmement serrées ; les bandes ne semblent pas comporter de branches Q. On ne peut cependant rien assurer, car la distance des têtes dans la séquence serait toujours inférieure, ou au plus égale à la distance des deux têtes de chaque bande : il en résulte beaucoup de confusion (voir fig. 20, p. 104). Le tableau (9) donne les longueurs d'onde calculées, d'après les nombres d'ondes relevés directement sur l'échelle de cannelures, des principales têtes observées. Les mesures pour la séquence $\Delta v = + 2$ peu contrastée et noyée dans les raies de rotation du système B, sont assez médiocres. On observe d'autre part entre 6 902 et 6 906 Å une structure très serrée, qu'on pourrait prendre à première vue pour une tête floue recouverte

TABLEAU 9

Longueurs d'onde et nombres d'ondes des têtes du système C de Au Sr.

$v' v''$	λ	n	$v' v''$	λ	n
1 - 0	6 982,3	14 318,1	0 - 1	7 135,5	14 010,5
2 - 1	981,4	319,9	1 - 2	134,2	013,1
3 - 2	980,7	321,3	2 - 3	133,0	015,4
4 - 3	979,9	322,9	3 - 4	131,7	018,1
5 - 4	979,2	324,2	4 - 5	130,4	020,6
			5 - 6	129,1	023,2
0 - 0	7 058,6	14 163,25			
1 - 1	057,5	165,50	3 - 5	7 209,1	13 867,5
2 - 2	056,5	167,48	4 - 6	207,6	870,5
3 - 3	055,5	169,5	5 - 7	206,0	873,5
			6 - 8	204,4	876,6
			7 - 9	202,8	879,7
			8 - 10	201,3	882,7

de raies de rotation ; mais l'extrapolation du tableau montre qu'il s'agit bien de la séquence $\Delta v = - 2$; deux têtes successives ne sont distantes que de $0,9 \text{ cm}^{-1}$ à 1 cm^{-1} , et il est impossible d'assigner à chacune avec certitude sa place dans le tableau. Entre $6\ 832 \text{ Å}$ et $6\ 833 \text{ Å}$, la tête floue dépourvue de structure qui forme le fond représente peut-être la séquence $\Delta v = - 3$, dont les têtes ne seraient distantes que d'un ou deux dixièmes de cm^{-1} .

D'après la table de Deslandres, l'état inférieur est certainement le même que pour le système B, (état X), et on peut à la précision près des mesures, représenter ces nombres d'onde par la formule :

$$n = 14\ 163,3 + 155,35 v' - 0,28 v'^2 - (153,13 v'' - 0,20 v''^2 - 7.10^{-3} v''^3) \quad (5)$$

Les distances Δn entre niveaux de vibration de l'état supérieur C sont reportées figure 16. On voit facilement comment les têtes, à peu près équidistantes dans chaque séquence, se resserrent lorsque Δv diminue en valeur algébrique, et ne sont plus discernables pour $\Delta v = - 3$.

4 - Bandes non classées.

Enfin, il reste du côté des courtes longueurs d'ondes un certain nombre de bandes, floues ou incertaines à quelques exceptions près, qui semblent aussi appartenir à Au Sr. Les premières se superposent aux séquences serrées du système C ; toutes celles qui sont nettes possèdent une branche Q. Le tableau 10 n'en donne que la liste, car, malgré le retour de quelques différences entre nombres d'ondes, on ne peut obtenir de classement avec une suffisante certitude. Les bandes des halogénures de strontium sont nombreuses et denses dans cette région du spectre, une des têtes observées pourrait appartenir par exemple à Sr Br ; mais, outre que le brome est une impureté bien

TABLEAU 10

- 76 -

Longueurs d'onde et nombres d'ondes des têtes Q de bandes non classées appartenant probablement à Au Sr, entre 6 500 et 7 000 angströms.

λ	n	Observations
6 584,2	15 183,7	$\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ (mesure incertaine)
586 (?)	179	Très floue
650,5	032,3	Net
661,4	007,6	Net
701 (?)	14 920	Très floue
720,4	875,9	Incertain
730,8	853,0	Incertain
740,9	830,7	Incertain
754,3	801,3	Incertain
764,3	779,4	Très net
832,3	632,3	sur séquence $\Delta v = - 3$ de (C)
903,9	484,6	sur séquence $\Delta v = - 2$ de (C)

TABLEAU 11

Constantes relatives aux différents états de Au Sr.

Etat	Te	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	D_1	D_2
C ?	14 162,2	155,63	0,28	"	20 900	27 500
B $^2\Pi$	13 832,7	147,04	0,92	$+ 60 \cdot 10^{-3}$	∞	-
A ?	?	140	-	-	?	?
X $^2\Sigma$	0	153,33	0,19	$- 7 \cdot 10^{-3}$	7 600	0

peu probable, on verrait un spectre complet et non une tête isolée ; d'ailleurs les mesures précises sur les bandes nettes éliminent définitivement une telle hypothèse.

5 - Récapitulation des états et discussion.

Le tableau (11) rassemble les renseignements relatifs aux quatre états étudiés de Au Sr. Pour l'état X il semble naturel d'admettre un état $^2\Sigma^+$, puisque les états fondamentaux de l'or et du strontium sont respectivement $^4S_{3/2}$ et 1S_0 : les remarques faites au sujet de Au Ca (p. 60) restent valables.

L'état B serait alors un état $^2\Pi$, dans la mesure où c'est le cas (a) et non le cas (c) de Hund qui s'y applique ; pour les états A et C, on ne peut rien affirmer, puisque l'existence de la branche Q est douteuse.

Il convient de ne pas accorder trop de sens aux énergies de dissociation D_1 et D_2 , obtenues par extrapolation des formules jusqu'à des valeurs de v extrêmement élevées - 300 et 80 respectivement - alors que presque certainement des perturbations plus importantes encore que celle que nous avons observée faussent les calculs. Après MORGAN (12) et ROCHESTER (18), WIELAND et NEWBURGH (27) signalent dans le spectre des halogénures de plomb, très analogue à celui des composés or-alcalinoterreux (le nombre des électrons est le même, et la masse réduite voisine) "des flous importants et quelques fortes perturbations de vibration". J. HUAMPS signale également (20) que dans l'état supérieur A de la molécule Cu Au, les premiers intervalles entre niveaux de vibration sont anormalement faibles. Il est possible aussi que pour Au Sr des prédissociations interviennent, à un niveau trop élevé pour être observable, mais bien avant les limites que nous avons calculées.

V

ANALYSE DE VIBRATION

Au Ba

Les principaux résultats concernant ce spectre ont déjà été publiés (25) et il n'y a que peu à ajouter à cette note. Aucun spectre n'a été pris avec le réseau Bausch et Lomb ; ce sera un travail assez long, puisqu'il faut se livrer d'abord à l'opération délicate de l'élimination du fluorure de baryum par chauffage prolongé ; changer de réseau entre le système A et le système B, le même ne pouvant convenir ; et tirer une vingtaine de positifs, le spectre s'étendant sur plus de mille angströms. Outre une précision plus grande dans la mesure des fréquences, on y gagnera sans doute d'observer de nouvelles bandes. En opérant sous une pression d'argon assez faible, on observera certainement aussi une structure de rotation, qui se devine déjà dans d'assez larges régions des spectres dont je dispose. On peut espérer enfin étendre le système A vers l'infrarouge ; cependant, sur un film de 1959 qui s'étend jusque $8750 \text{ \AA}$, il est beaucoup moins intense que le système A de Ba F, qui le recouvre à partir de $8150 \text{ \AA}$ et rend les pointés pratiquement impossibles.

1 - Classement du système A.

Le tableau 12 donne la liste des longueurs d'onde dans l'air et des nombres d'ondes de toutes les têtes de bandes classées du système A ; la lettre C indique que la tête, bien nette, a été

Longueurs d'onde et nombres d'ondes des têtes du système A de Au Ba.

v' v''	λ	n	v' v''	λ	n
11 - 5	7291,2	13711,4	7 - 5	7630,5	13102
10 - 4	7304,1	687	6 - 4	7644,8	077,2
9 - 3	7317,5	662,1			(1)
8 - 2	7330	638	2 - 0	7710,70	12965,4 C
7 - 1	7343,5	614 ?	8 - 7	7688,0	13003,7
10 - 5	7372,00	13561,1 C			(1)
9 - 4	7386	535	6 - 5	7720	12950 ?
8 - 3	7400,2	509,4	5 - 4	7736	922
7 - 2	7414,35	483,7 C	4 - 3	7753,94	893,2 C
6 - 1	7428,24	458,4 C	3 - 2	7770,5	865,7
5 - 0	7443,0	431,7			
9 - 5	7456,0	407,3 ?	1 - 0	7805,12	808,6 C
.....			6 - 6	7797,2	821,6
7 - 3	7484,5	357,2	5 - 5	7814,5	793 ?
6 - 2	7499,52	330,5 C			
5 - 1	7514,30	304,3 C	2 - 2	7865,5	710,2
4 - 0	7529,42	277,6 C	1 - 1	7884,04	680,4 C
9 - 6	7527,50	281,0 C	0 - 0	7902,1	651,4
8 - 5	7542	256	9 - 10	7823	779
7 - 4	7556	231	8 - 9	7840	751,6
6 - 3	7572	203	7 - 8	7857	724 ?
5 - 2	7588	175			
4 - 1	7602,8	149,5	3 - 4	7927,8	610,3
3 - 0	7618,8	121,8 C	2 - 3	7945,8	581,5
					

(1) L'observation de ces têtes est rendue impossible par la proximité des raies du potassium

(2) La photographie ne se prolonge pas plus loin dans rouge ; mais il est probable qu'il y a encore des bandes au delà.

Suite du tableau 12

$\bar{\nu}' \bar{\nu}''$	λ	n	
0 - 1	7983,4	12522,6	
9 - 11	7900,6	653	
8 - 10	7917,3	626	
7 - 9	7934	600	
.....			
4 - 6	7989,6	513	
4 - 5	8009	483	
.....			
0 - 2	8065,78	394,66	c
10 - 13	7961,6	555,8	
7 - 10	8015	473	
6 - 9	8034	444	
5 - 8	8052	416	
.....			
1 - 4	8129,6	297,3	
0 - 3	8149,75	266,86	c
4 - 8	8160	251	(2)

(1) L'observation de ces têtes est rendue impossible par la proximité des raies du potassium.

(2) La photographie ne se prolonge pas plus loin dans le rouge ; mais il est probable qu'il y a encore des bandes au delà.

pointée sur le négatif avec une précision de quelques centièmes d'angströms à l'aide d'un comparateur à deux microscopes. Les autres mesures sont faites sur positif contraste, à l'échelle d'un angström par millimètre, et la précision n'est donc guère que d'un ou deux dixièmes d'angströms. Un point d'interrogation indique un classement peu satisfaisant. Depuis la publication citée, quelques imprécisions de pointé ou de calcul ont été corrigées.

Ce système ne comporte pas de têtes doubles ; cependant, les constantes de vibration des deux niveaux sont bien distinctes, il n'y a pas de tête de têtes, ni de renversement de sens du dégradé. Il semble donc que, les têtes R étant dans ce cas assez proches des origines, on puisse conclure à l'absence de branches Q ; on serait donc en présence d'une transition $^2 \Sigma - ^2 \Sigma$

A quelques dixièmes de cm^{-1} près en général, on peut représenter les nombres d'ondes des têtes par la formule :

$$n = 12651,0 + 157,8 v' - 0,30 v'^2 - (128,6 v'' - 0,18 v''^2) \quad (6)$$

2 - Système A'.

Entre 6 700 et 7 400 $\text{\AA}$, donc recouvrant partiellement le système A, on distingue un autre système, que nous avons nommé A'. Si quelques têtes, en particulier dans les niveaux de vibration les plus bas, sont bien contrastées et peuvent être pointées avec une précision très satisfaisante, les séquences correspondant aux grandes valeurs de v' sont parfois tout juste visibles, et le classement donné par le tableau 13 n'est pas absolument certain, en ce qui concerne en particulier les têtes de 12-10 à 8-6 .

Longueurs d'ondes et nombres d'ondes des têtes du système A' de Au Ba

v' v''	λ	n	v' v''	λ	n
15 - 7	6 716	14 886	6 - 2	7 045	14 191
14 - 6	6 726	863	5 - 1	7 057	166
13 - 5	6 736	842	4 - 0	7 067	146
12 - 4	6 745	821			
11 - 3	6 763	782	5 - 2	7 121,5	14 038 (?) (1)
9 - 1	6 772	763	4 - 1	7 132,8	015,9
			3 - 0	7 144,6	13 992,7
12 - 5	6 802,0	14 697,5			
11 - 4	6 818,8	676,4	12 - 10	7 100,0	14 080,6
10 - 3	6 821,0	656,5	11 - 9	7 111,3	058,2
9 - 2	6 830,5	636,2	10 - 8	7 122,7	034,8
			9 - 7	7 134,8	011,9
11 - 5	6 870	14 552	8 - 6	7 147	13 988 (?)
10 - 4	6 880	531			
9 - 3	6 890,6	509,0	3 - 1	7 212	13 862
8 - 2	6 901,0	486,6	2 - 0	7 222,6	841,6 0
7 - 1	6 911,5	464,6			
6 - 0	6 921,5	443,7(?)	2 - 1	7 291,2	13 711,4 (2)
			1 - 0	7 303,16	689,0 0
6 - 1	6 983	14 317			
5 - 0	6 993	296	1 - 1	7 372,00	13 561,1 0 (2)
			0 - 1	7 456,0	13 407,3 (2)

(1) Observation rendue très incertaine par la proximité de la raie 7 120,3 de Ba I.

(2) Ces têtes ont été classées deux fois, dans le système A et le système A' ; quoique prenant assez exactement place à la fin des séquences du système A, elles se distinguent des têtes qui les précèdent immédiatement par une intensité et une netteté particulières. C'est ce qui amène à les classer plutôt dans les premiers niveaux du système A'.

Avec une erreur de l'ordre de 1 cm^{-1} , on peut représenter les nombres d'ondes des têtes par la formule :

$$n = 13535 + 153,8 \nu' - 0,35 \nu'^2 - (128,4 \nu'' - 0,44 \nu''^2) \quad (7)$$

On observe enfin dans la même région quelques têtes de bandes dégradées vers le rouge, qui ne figurent pas à l'atlas de Rosen (19b) et ne peuvent appartenir au spectre connu d'aucun halogénure de baryum.

Voici les longueurs d'onde dans l'air et les nombres d'ondes de ces têtes :

λ	n	:	λ	n	:	λ	n
7 103,4	14 073,5	:	7 208,0	13 869,7	:	7 299,0	13 697,3
7 115,2 ⁽¹⁾	14 050,6	:	7 219,3	13 848	:		
		:	7 242,5	13 803,6	:	7 370,1	13 564,6
		:			:		

Ces têtes sont peu intenses et trop peu nombreuses pour qu'on puisse espérer sérieusement les classer ; rien ne prouve d'ailleurs absolument qu'elles appartiennent à Au Ba.

(1) - La tête 7115,2 pourrait être à la rigueur l'une des composantes de la bande (0,0) du système B - X de Ba F, pour laquelle $\lambda = 7116$. Cependant nous n'avons trouvé aucune autre tête de la même séquence ; alors que dans les autres séquences, on observe toujours plusieurs termes, et en particulier les deux têtes de chaque bande.

3 - Classement du système B.

Le système B, dont le tableau 14 donne le classement, s'étend de 4450 à 4770 angströms ; les bandes sont dans l'ensemble dégradées vers le violet. Du côté des courtes longueurs d'onde, on observe une curieuse limitation du spectre : alors que la séquence vers 4500 angströms est à peu près aussi intense que la séquence principale, la séquence suivante vers 4470 angströms se devine à peine, même en poussant le chauffage du four jusque vers 2400° C ; du côté rouge au contraire, le spectre s'étend de plus en plus lorsque la température augmente.

On observe quelques bandes dégradées vers le rouge, et deux bandes très étroites, ressemblant à des raies, à 4501 et 4528 angströms ; à priori, il s'agit plutôt alors de têtes Q, les constantes de rotation B' et B'' étant très voisines. Les nombreuses têtes très pâles qui n'ont pu être classées seraient les têtes P et R anormales (6, p. 174) ; une telle explication semble d'autant plus plausible que les constantes de vibration sont aussi très voisines.

La dispersion de ce spectre étant faible en nombres d'ondes, les mesures sont imprécises (erreur moyenne supérieure à 1 cm⁻¹) et le classement incertain. Si l'on admet que l'état inférieur est le même que celui du système A (état X₁), on obtient la formule :

$$n = 21\,808 + 137\,v' - 0,5\,v'^2 - (128,6\,v'' - 0,18\,v''^2) \quad (8)$$

4 - Récapitulation des états et discussion.

Le tableau 15 rassemble les constantes qui caractérisent les divers états de Au Ba ; il comporte deux états inférieurs X₁ et X₂, quoique fort probablement il n'y ait qu'un, sans doute mieux en

Longueurs d'onde et nombres d'ondes des têtes du système B de Au Ba.

v' v''	λ	n	v' v''	λ	n
6 - 2	4 472	22 355	3 - 5	4 633,5	576,0
			2 - 4	4 635,0	568,9
6 - 3	4 498	22 226	1 - 3	4 637	560
5 - 2	4 499	221 ?	0 - 2	4 638,8	551,2
.....					
3 - 0	4 501	211 (R)	7 - 10	4 656	472 ?
					
5 - 3	4 524	098 ?	4 - 7	4 659,4	456
.....			3 - 6	4 661,0	448
3 - 1	4 526,5	086	2 - 5	4 662,6	441
2 - 0	4 528	078 (R)	1 - 4	4 664,1	434
3 - 2	4 553,5	21 955 ?	7 - 11	4 682,5	21 350
.....					
1 - 0	4 555,63	944,75 C	5 - 9	4 685,5	336 ?
			4 - 8	4 686,6	331
6 - 6	4 578,5	847,5 ?	3 - 7	4 688,5	323
.....			2 - 6	4 690,5	314
0 - 0	4 584,187	808,04 C			
			7 - 12	4 710,1	21 225
6 - 7	4 602,1	21 723 ?	6 - 11	4 711	221 ?
.....			5 - 10	4 712	216 ?
4 - 5	4 605	710	4 - 9	4 714	207 ?
.....		 (1)	3 - 8	4 717	196 (2)
1 - 2	4 609,7	687,4			
0 - 1	4 611,483	678,95 C			

(1) Observation gênée par la raie du strontium 4 607,32 (1000 R)

(2) On observe encore, mais très floues et pâles, les deux séquences suivantes

(R) Désigne les bandes étroites, ressemblant à des raies.

TABLEAU 15

Constantes relatives aux différents états de Au Ba.

Etat	Te	ω_e	$\omega_e x_e$	D_1	D_2
B $^2\Pi (?)$	21 803,7	137,5	0,5	9 400	8 200
A' $^2\Sigma^+$	13 522,3	154,1	0,35	17 000	7 500
A $^2\Sigma^+$	12 636,4	158,1	0,3	20 800	10 400
X ₁ $^2\Sigma^+$	0	128,8	0,18	23 000	0
X ₂ $^2\Sigma^+$	?	128,8	0,44	9 400	?

X₁ est l'état inférieur des transitions $A \rightarrow X_1$ et $B \rightarrow X_1$

X₂ celui de la transition $A' \rightarrow X_2$

représenté par X_1 . Il ne faut pas oublier qu'on n'a pu classer que les têtes de bandes, en ignorant complètement la position des origines; ici, les conditions sont telles (haute température, moment d'inertie élevé de la molécule) qu'on peut observer des têtes très éloignées de l'origine. Admettons par exemple que B' diffère de B'' de 1 % ; si la branche correspondante est parfaitement parabolique, la tête correspond à $J = 100$, valeur pour laquelle les raies de rotation sont très intenses ; sa distance à l'origine est $100 B$, soit plusieurs cm^{-1} . Que B' ou B'' varient tant soit peu, cette distance peut doubler ou diminuer de moitié au long d'une même séquence, les têtes seront toujours aussi contrastées et nettes ; pourtant, si les constantes de vibration sont voisines, leur ordre même dans la séquence peut être perturbé.

Dans les deux dernières colonnes du tableau figurent les énergies de dissociation extrapolées par la formule $D_1 = \omega_0^2 / 4 \omega_0 x_0$, mesurées à partir du niveau d'équilibre de l'état correspondant (colonne D_1) et du niveau de dissociation de l'état X_1 (colonne D_2), en admettant pour l'état A' que les deux états inférieurs X_1 et X_2 ont même niveau d'équilibre.

On est amené naturellement à admettre pour ces états X le même schéma électronique que pour Au Ca ou Au Sr (P. 60). Mais le premier niveau excité du baryum est cette fois un niveau (5 d 6 s ; $^3D_{1,2,3}$), à 9200 cm^{-1} en moyenne du fondamental ; on rencontre ensuite, très proches l'un de l'autre, le singulet correspondant (5 d 6 s ; 1D_2), puis le triplet analogue au premier niveau excité du calcium (6 s 6 p ; $^3P_{0,1,2}^{\text{odd}}$). Chacun de ces états, combiné à l'or dans l'état fondamental, peut donner pour la molécule un état $^2\Sigma^+$ et un état $^2\Pi$; si l'or est au premier niveau excité ($^2D_{3/2,5/2}$) (l'excitation du terme 5/2 ne demande qu'une énergie de 9000 cm^{-1}), on obtient plus de

trente états moléculaires de toutes natures : la combinaison des deux états D mène à elle seule à 15 états, dont trois états Σ^+ (6, p. 318).

Il est bien difficile dans de telles conditions de préciser la nature des produits de dissociation dans les différents états. Toutefois, il est assez remarquable que les deux états A' et B aient même limite de dissociation D_2 à 700 cm^{-1} près, alors que leurs niveaux (0,0) diffèrent de plus de 8000 cm^{-1} ; il y a un état $^2\Sigma^+$ et un état $^2\Pi$, et le premier est bien au-dessous du second. Enfin, la limite commune D_2 est à 8000 cm^{-1} au-dessus de la limite des états X, ce qui n'est pas bien loin de l'énergie minimale d'excitation de l'atome neutre de baryum ou d'or. Il se pourrait par conséquent que pour les états A' et B l'extrapolation de la courbe de potentiel mène à Au ($^2D_{5/2}$) et Ba (3D) ; mais bien avant d'atteindre cette limite, on change de courbe de potentiel par l'effet d'une perturbation homogène, et lorsque la molécule se dissocie l'un des atomes se trouve à l'état fondamental.

VI

S T R U C T U R E D E R O T A T I O N

e t

B R A N C H E S D ' U N E M E M E B A N D E .

Les remarques faites au sujet des états de Au Ca s'étendent à toutes les molécules étudiées : tous les atomes alcalinoterreux ont pour fondamental un niveau 1S_0 , l'or un niveau $^2S_{1/2}$; si on se donne un schéma à atomes séparés, comme il semble légitime avec des couches d'électrons closes aussi nombreuses, on obtient un état résultant $^2\Sigma^+$. Mais la couche extérieure des alcalinoterreux est saturée ; on ne peut donc guère admettre, d'après Heitler et London, une liaison directe avec l'or, qui mènerait d'ailleurs à trois électrons s sur la couche extérieure d'une même molécule. Par analogie avec ce qui se passe pour les hydrures et les halogénures alcalinoterreux, on doit se représenter plutôt un état fondamental issu de $\text{Ca } (^3P) + \text{Au } (^2S)$ et les analogues ; mais dont les produits de dissociation véritables sont tous deux dans l'état S, parcequ'il y a eu perturbation homogène et que la règle de non-croisement des courbes de potentiel s'est appliquée : ceci exige encore que l'état fondamental soit de même nature que le précédent, donc un état $^2\Sigma^+$.

Lorsque nous observons des bandes à double tête, il ne peut être question (si Λ est bien défini), que de transition $^2\Pi - ^2\Sigma$ car $^2\Sigma - ^2\Sigma$ n'a pas de branche Q, et toute autre transition est interdite par les règles de sélection. L'état $^2\Sigma$ appartient

toujours au cas de Hund (b) ; lorsque la molécule totalise un grand nombre d'électrons (il y en a 99 pour Au Ca, 117 pour Au Sr et 135 pour Au Ba), il faut s'attendre à un dédoublement considérable des multiplets électroniques : il n'est pas question alors de découplage du spin dans les états pour lesquels Λ diffère de zéro. Ceux ci appartiendront strictement au cas (a), à part peut-être une correction insignifiante sur la valeur de B_v ; ou bien au cas (c) ou à un cas intermédiaire entre (a) et (c) ; mais toujours le nombre quantique valable sera J, et si on peut négliger le dédoublement Λ (ou Σ), les niveaux de rotation seront donnés par la formule :

$$F'(J) = B'_\Omega J(J+1) - D'_\Omega J^2(J+1)^2 \quad (9)$$

Il est entendu que dans cette formule B'_Ω et D'_Ω dépendent de la composante considérée du multiplet ($^2\Pi_{1/2}$ ou $^2\Pi_{3/2}$ dans le cas qui nous interesse), et, quoique beaucoup plus faiblement, du niveau v' de vibration.

Au contraire, pour l'état $^2\Sigma$, les niveaux de rotation sont

$$F''(K) = B'' K(K+1) - D'' K^2(K+1)^2 \quad (10)$$

chaque valeur de K correspondant, puisque $S = 1/2$, aux deux valeurs de J :

$$J''_1 = K - 1/2 \qquad J''_2 = K + 1/2$$

Si l'on en croit VAN VLECK (26), le dédoublement du niveau pour ces deux valeurs de J est dû principalement à la précession autour de l'axe internucléaire du moment électronique orbital L. Dans l'hypothèse de deux atomes séparés dans l'état S, la valeur de L est nulle (et pas seulement sa projection Λ), et cet effet est nul. Ce n'est plus le cas si l'un des atomes est dans l'état P. Admettons pourtant que pour toutes les bandes nous pouvons négliger en première approximation la constante γ du dédoublement de spin ; B'' et D'' sont alors les mêmes pour J''_1 et J''_2 ; ils dépendent eux aussi du niveau de rotation v'' .

Nous allons essayer de représenter la position et l'intensité des raies de rotation de chaque bande caractérisée par la transition (v' , v''), par des formules aussi simples et aussi universelles que possible. Dans ces formules, nous ne négligerons pas, comme le font MULLIKEN (13) et HERZBERG (6) les termes en D, car les valeurs de J peuvent être considérables.

Contrairement à l'usage, nous numérotions les raies de chaque branche, non d'après la valeur correspondante de J'', mais en posant toujours $|m| = J' + 1/2$; quel que soit le signe de m, F' (J') s'écrit alors non plus :

$$F(J) = B_{\Omega} J(J+1) - D_{\Omega} J^2 (J+1)^2$$

mais :

$$F'(m) = B'_{\Omega} (m^2 - \frac{1}{4}) - D'_{\Omega} (m^4 - \frac{1}{2} m^2 + \frac{1}{16}) \quad (11)$$

la valeur $m = 0$ étant exclue pour les niveaux ${}^2\Pi_{1/2}$, et les valeurs $m = 0, \pm 1$ étant exclues pour les niveaux ${}^2\Pi_{3/2}$.

Pour une valeur donnée de J', quatre valeurs K'' permettent une transition d'après les règles de sélection ; ce sont avec $m > 0$

$$\begin{aligned} J' + 3/2 = m + 1 & \qquad J' + 1/2 = m & \qquad J' - 1/2 = m - 1 \\ J' - 3/2 = m - 2 & \end{aligned}$$

Mais on constate facilement que d'après l'équation (10) :

$$F''(m-1) \equiv F''(-m) \qquad F''(m-2) \equiv F''(-m+1)$$

En utilisant les valeurs négatives de m, il n'existe donc en réalité que deux fonctions F'' pour lesquelles on peut avoir une transition avec F' ; ce sont :

$$F''(m+1) = B''(m^2 + 3m + 2) - D''(m^4 + 6m^3 + 13m^2 + 12m + 4) \quad (12)$$

$$F''(m) = B''(m^2 + m) - D''(m^4 + 2m^3 + m^2) \quad (12 \text{ bis})$$

et il n'y a que deux formes d'équation pour représenter toutes les branches : (étant entendu que B' et D' diffèrent selon la composante du doublet de spin au niveau supérieur)

$$G_1(m) = F'(m) - F''(m) =$$

$$\left(\gamma_0 - \frac{B'}{4} - \frac{D'}{16} \right) - B'' m + \left(B' - B'' + \frac{D'}{2} + D'' \right) m^2 + 2 D'' m^3$$

$$\dots - (D' - D'') m^4 \quad (13)$$

$$G_2(m) = F'(m) - F''(m+1)$$

$$= \left(\gamma_0 - \frac{B'}{4} - \frac{D'}{16} - 2 B'' + 4 D'' \right) - (3 B'' - 12 D'') m$$

$$\dots + \left(B' - B'' + \frac{D'}{2} + 13 D'' \right) m^2 + 6 D'' m^3 - (D' - D'') m^4 \quad (13 \text{ bis})$$

Si on tient compte maintenant de ce que dans tous les spectres étudiés B est inférieur à $0,1 \text{ cm}^{-1}$, tandis que $D = 4 B^3/\omega^2$ est de l'ordre de $10^{-4} B$, on admettra qu'on puisse écrire sans grande erreur :

$$G_1(m) = G_0 - B'' m + (B' - B'') m^2 + 2 D'' m^3 - (D' - D'') m^4 \quad (14)$$

$$G_2(m) = G_0 - 3 B'' m + (B' - B'') m^2 + 6 D'' m^3 - (D' - D'') m^4 \quad (14 \text{ bis})$$

Cependant, si B' était très voisin de B'' , la tête normale ne se formerait que pour une valeur élevée de m , et l'influence de D' et D'' se ferait sentir dans le terme du second degré ; il y aurait lieu d'en tenir compte pour retoucher l'étude qui suit.

Identifions d'abord les douze branches de la bande :

Transition:	${}^2\Pi_{1/2} - {}^2\Sigma$						${}^2\Pi_{3/2} - {}^2\Sigma$					
Branche	F_1	Q_1	R_1	P_{12}	Q_{12}	R_{12}	F_2	Q_2	R_2	P_{21}	Q_{21}	R_{21}
Equation	G_1	G_1	G_2	G_2	G_1	G_1	G_2	G_1	G_1	G_1	G_1	G_2
Valeurs de m	≥ 1	≤ -1	≤ -2	≥ 1	≥ 1	≤ -2	≥ 2	≥ 2	≤ -2	≥ 2	≤ -2	≤ -2

Ce choix de m est préférable à tout autre pour plusieurs raisons : d'abord, il est commode que les raies de rotation portent un numéro entier, plutôt qu'entier plus un demi ; puis, comme pour chacune des

deux bandes correspondant au doublet de spin, l'énergie du niveau supérieur s'exprime très simplement en fonction de m , le facteur de Boltzmann, pour les raies de rotation en émission est de forme unique et très simple ; si m n'est pas trop grand, il se réduit à très peu près à :

$$e^{-b m^2} \quad \text{en posant} \quad b = B'_{\Omega} \frac{hc}{kT}$$

en toute rigueur, c'est simplement

$$e^{-b m^2 + d m^4} \quad \text{avec} \quad b = \frac{hc}{kT} \left(B'_{\Omega} + \frac{1}{2} D'_{\Omega} \right) \quad d = \frac{hc}{kT} D'_{\Omega}$$

Ce choix de m a également pour résultat que dans les formules $G(m)$ les constantes relatives au niveau inférieur figurent seules dans les coefficients des termes de degré impair. Or, la probabilité est très grande pour que dans tous les systèmes observés ce niveau soit le même : le niveau électronique fondamental de la molécule.

Enfin, les facteurs de Hönl-London que donne Mulliken (13) d'après Hill et Van Vleck, pour le cas limite où l'écart de doublet électronique tend vers l'infini, deviennent à une constante multiplicative près :

<u>Transition</u>	:	<u>Branches</u>	:	<u>Facteur</u>
$(a)^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$	:		:	
	:	$P_{12} \quad P_1 \quad R_{12} \quad R_1$	:	$\left \frac{m(m+1)}{2m+1} \right $
	:		:	
	:	$Q_{12} \quad Q_1$	:	$\left \frac{4m^3}{(2m+1)(2m-1)} \right $
$(a)^2\Pi_{3/2} \rightarrow {}^2\Sigma$	:		:	
	:	$P_{21} \quad P_2 \quad R_{21} \quad R_2$	:	$\left \frac{m(m-1)}{2m+1} \right $
	:		:	
	:	$Q_2 \quad Q_{21}$	:	$\left \frac{4m(m^2-1)}{(2m+1)(2m-1)} \right $

Pourvu que son expression soit prise en valeur absolue, le facteur est le même pour les deux branches dans le prolongement l'une de l'autre, sur une même parabole (ou quartique) de Fortrat. Nous allons utiliser d'abord cette remarque, pour l'étude du profil des régions non résolues des bandes, au voisinage des têtes "régulières".

VII

INTENSITE DES BANDES AU VOISINAGE D'UNE TÊTE

DONT LA STRUCTURE DE ROTATION N'EST PAS RESOLUE.

A haute température et lorsque par suite du grand moment d'inertie des molécules étudiées les constantes de rotation B sont petites, l'intensité des raies de rotation n'atteint son maximum que pour une valeur élevée du nombre quantique total J . Par exemple, pour $B' = 0,07$ et $T = 2\,200^\circ \text{ K}$, données correspondant à peu près aux conditions d'obtention du spectre rouge de Au Ca , l'intensité est maximale vers $J = 100$, et atteint encore pour $J = 200$ la moitié du maximum. Quand elle n'est pas recouverte par une autre bande, la structure de rotation peut alors se suivre fort loin de la tête, et sera dans les cas favorables facile à résoudre, la distance entre raies successives pouvant atteindre et dépasser 1 cm^{-1} .

Par contre, pour $B' - B'' = 3.10^{-3}$, comme c'est le cas dans l'exemple choisi, les 40 raies voisines de la tête s'entassent sur un intervalle de $1,2 \text{ cm}^{-1}$ et autour de l'origine il y en a encore 14 par cm^{-1} tandis que le pouvoir de résolution est limité par l'effet Doppler dû à la température : on ne peut espérer résoudre la structure de rotation dans cette région, ni trouver l'origine par la méthode des raies absentes. Nous allons montrer pourtant que l'enregistrement même sommaire des intensités peut permettre de distinguer les têtes P des têtes Q , et dans les cas favorables de trouver l'origine correspondant aux premières.

L'intensité des raies en émission est le produit de quatre facteurs :

- a) le premier, facteur de source, dépend de la tension de vapeur du corps étudié, des dimensions du four, de la géométrie des faisceaux : si la réabsorption des raies émises est négligeable, c'est une constante pour toutes les raies d'un même spectre.
- b) le second, facteur de fréquence, est égal à ν^4 : sa variation est négligeable dans le très petit intervalle de fréquences (une vingtaine de cm^{-1} au maximum) que nous nous proposons d'étudier.
- c) le troisième, facteur de Boltzmann, est de la forme $\exp \left[- B' J' (J' + 1) \frac{hc}{kT} \right]$. Nous allons poser $b = B' \frac{hc}{kT}$; pour l'exemple choisi (système rouge de Au Ca à 2 200° K), $b = 0,45 \cdot 10^{-4}$. On voit que pour $J' = 20$, ce facteur ne diffère de l'unité que de 2 % ; pour $J' = 50$, de 12 %. Ces valeurs seraient analogues pour la plupart des spectres que nous étudions. On peut donc négliger le facteur de Boltzmann pour une première étude d'ensemble ; on retrouvera ensuite les résultats pour en tenir compte.
- d) le quatrième, facteur de Hönl-London S, est le plus variable dans cette région. Il dépend de la nature de la transition ; nous venons de voir dans un cas particulier combien il est avantageux de l'exprimer en fonction d'un numéro de raie m, judicieusement choisi, dont les valeurs positives et négatives permettent de représenter deux branches dans le prolongement l'une de l'autre. Cet avantage est général, au moins pour les transitions courantes : le facteur de Hönl-London a même expression pour les deux branches, à cette réserve près qu'il faut en prendre la valeur absolue. Il s'annule pour les raies absentes.

Les formules que donnent HERZBERG (6) ou MULLIKEN (13) permettent de distinguer nettement dans tous les cas de Hund bien caractérisés, des branches principales, pour lesquelles S est à peu près proportionnel à J' dès que J' n'est plus très petit, et des branches satellites, pour lesquelles S diminue au moins comme $1/J'$.

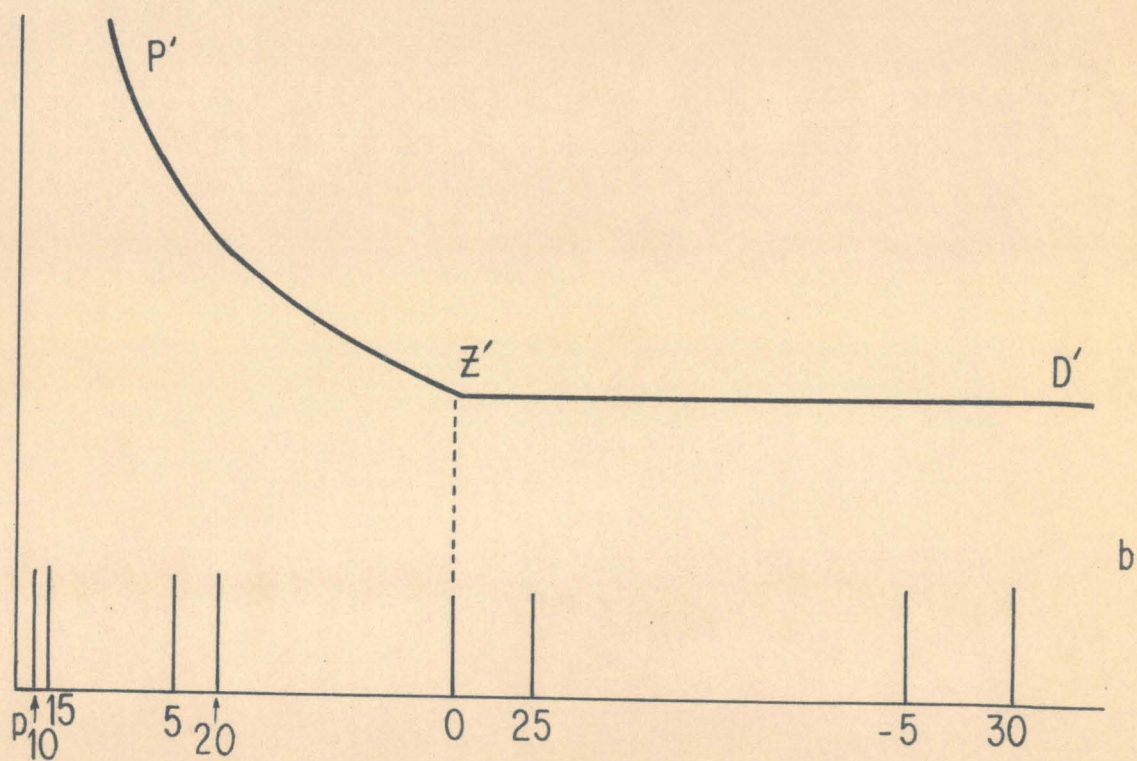
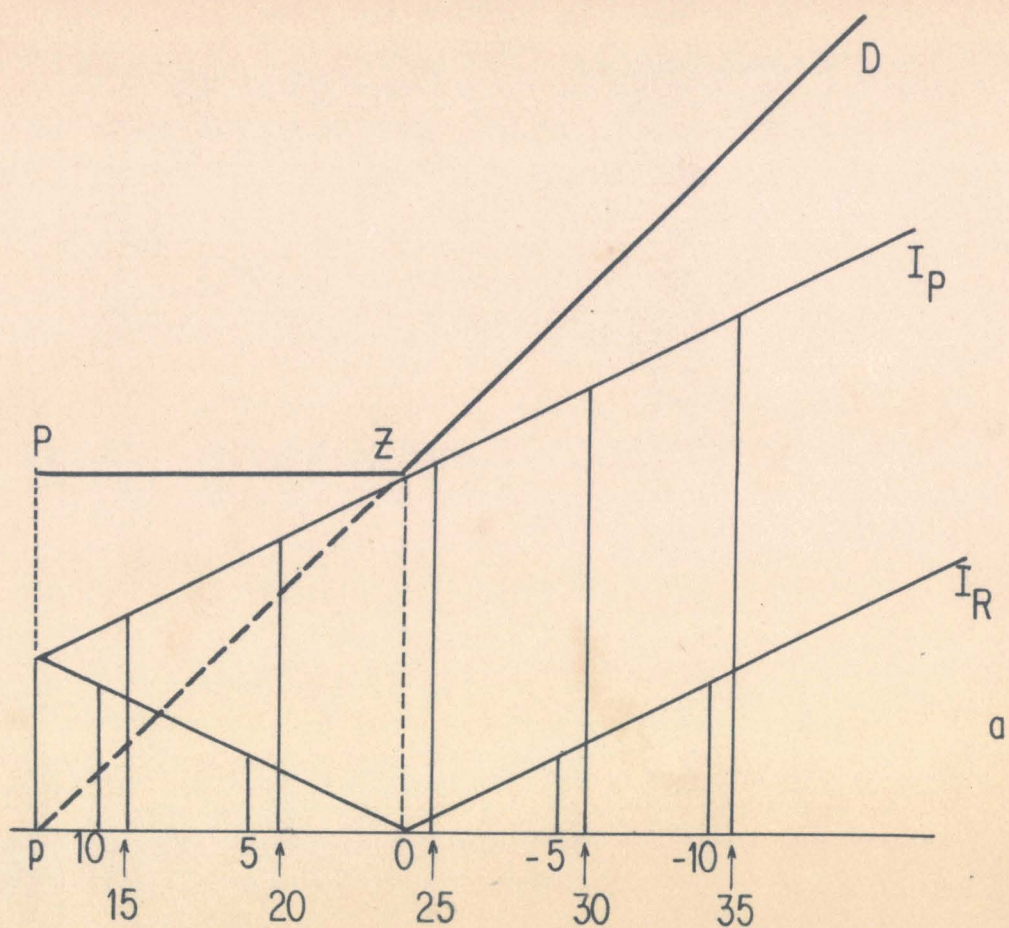
Nous allons étudier d'abord le cas très simple où, dans la région non résolue proche de la tête dont fait en général partie l'origine, on peut écrire en première approximation $I = |m| \times I_0$. Si pour la valeur $m = p$ entière il se forme une tête P, les raies $m' = p + 1$ et $m'' = p - 1$ coïncident ; de même $m' = p + 2$ et $m'' = p - 2$, etc;. Si la tête se forme pour $m = p + \frac{1}{2}$, la coïncidence sera cette fois entre $m' = p + 1$ et $m'' = p$; puis $m' = p + 2$ et $m'' = p - 1$, etc... Si enfin la valeur de m à la tête n'est ni entière, ni demi-entière, ces conclusions sont encore valables pour la valeur entière ou demi-entière la plus proche : certes, la coïncidence des raies n'est plus rigoureuse, mais nous sommes par hypothèse dans une région non résolue, ou leur largeur est beaucoup plus grande que leur espacement. Il sera donc encore légitime d'additionner leurs intensités.

Tant que les deux valeurs de m en coïncidence sont de même signe, c'est à dire entre la tête et l'origine, la somme des intensités de ces deux raies superposées est constante, et égale à $2 I_0 \times p$. Mais de l'autre côté de l'origine, cette somme est proportionnelle à la distance à la tête, comptée en nombre x de raies. C'est ce que montre schématiquement la figure (18 a), ou l'on a porté I en fonction de m , en se contentant de revenir en arrière quand on a atteint la valeur $m = p$ (12 dans le cas de la figure). La somme des intensités des raies superposées est représentée par des points, espacés d'unité en unité, de la ligne brisée PZD.

Introduisons maintenant l'échelle véritable des abscisses, graduée en nombres d'ondes, en prenant pour équation de la parabole de Fortrat

$$\mathcal{V} - \mathcal{V}_p = \frac{\mathcal{V}_0 - \mathcal{V}_p}{p^2} x^2 \quad \text{d'où} \quad d\mathcal{V} = \frac{2(\mathcal{V}_0 - \mathcal{V}_p)}{p^2} x dx \quad (15)$$

ou $\mathcal{V}_p$ représente le nombre d'ondes de la tête P, $\mathcal{V}_0$ le nombre d'ondes de l'origine, x le nombre $|m - p|$ de raies compté à partir de la tête jusqu'à la raie de nombre d'ondes $\mathcal{V}$.



D'autre part, l'intensité totale dans un petit intervalle de nombres d'ondes est la somme des intensités des raies contenues dans cet intervalle

$$I(\nu) d\nu = I(x) dx \quad (16)$$

soit, en tenant compte de (15) :

$$I(\nu) = \frac{p^2}{2(\nu_0 - \nu_p)} \frac{I(x)}{x} ; \quad \frac{dI(\nu)}{d\nu} = \frac{p^4}{4(\nu_0 - \nu_p)^2 x^2} \left[\frac{dI(x)}{dx} - \frac{I(x)}{x} \right] \quad (17)$$

Ces formules conduisent pour $x = 0$ à des valeurs infinies de $I(\nu)$ et de sa dérivée ; la relation (16) est incorrecte en ce point précis. Il faudrait y faire intervenir le profil des raies, et faire la somme des ordonnées pour les diverses valeurs discrètes que peut prendre x . Mais il nous suffit de savoir que l'intensité, très élevée à la tête, décroît rapidement quand on s'en éloigne.

Cette réserve faite, nous obtenons une première ébauche de la courbe représentative de l'intensité $I(\nu)$, en divisant par x les ordonnées de la ligne brisée PZD, puis en faisant sur les abscisses avec P pour origine la transformation $\nu = \nu_0 - \frac{x^2}{p^2}$. L'horizontale PZ devient un arc de la pseudohyperbole P'Z' d'équation $I = \frac{A}{\sqrt{\nu}}$, tandis que ZD, qui passait par l'origine, devient une droite horizontale fig. 18b.

Si la tête coïncide pratiquement avec l'origine, (branches 2), les points P et Z sont confondus, et l'intensité de la portion non résolue de la bande est en première approximation constante.

Introduisons maintenant des facteurs S plus exacts. En voici quelques exemples pour des transitions courantes :

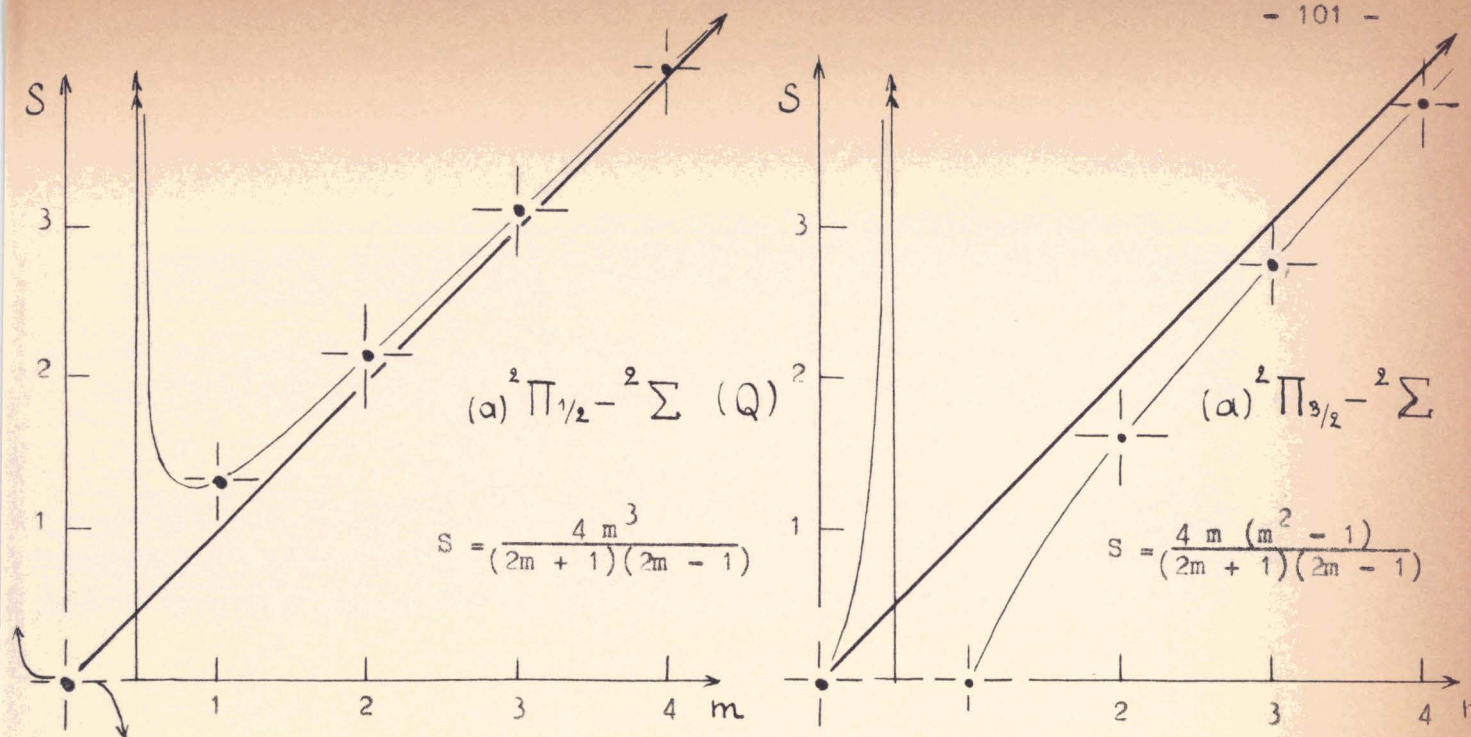
Transition	Branches	S	Transition	Branches	S
$^1\Sigma - ^1\Sigma$	P et R	$ m $	$^2\Pi - ^2\Sigma$	R_1 et P_2	$\left \frac{(m+1)^2}{2m+1} \right \quad (1)$
$^1\Pi - ^1\Sigma$	P et R	$ m $		R_2 et P_1	$\left \frac{m^2-1}{2m-1} \right \quad (1)$
	Q	$ 2m-1 $		Q_1 et Q_2	$\left \frac{(m-1)(2m+1)}{2m-1} \right $
$^2\Sigma - ^2\Sigma$	P et R	$\left \frac{m(m+1)}{2m+1} \right $			
	Q	satellite: $(a)^2\Pi - ^2\Sigma$		Voir p 93	

- (1) - Mulliken (13) donne pour R_1 et R_2 des formules aberrantes :
le facteur S tendrait vers $1/2$ lorsque K croît indéfiniment, et
pour la raie omise $K' = 1$ de la branche R_2 l'intensité ne serait
pas nulle. Les facteurs $K + 1$ (pour R_1) et $K - 1$ (pour R_2) ont
été rétablis au numérateur, dont une erreur typographique les
avait sans doute chassés. Ne pouvant consulter la Review of
Modern Physics que par microfilms, je n'ai pu vérifier si un
erratum ultérieur a été publié à ce sujet.

Tant que S est une fonction linéaire de m , le raisonnement précédent est rigoureux, le terme constant ne fait que déplacer l'origine Z et disparaîtrait d'ailleurs par un choix différent du paramètre m . On constate que lorsque S n'est pas une fonction du premier degré de m , il a toujours une asymptote oblique, et s'en écarte assez peu ; les asymptotes verticales ne doivent pas faire illusion, m ne prend que des valeurs entières, et S reste très petit à leur voisinage.

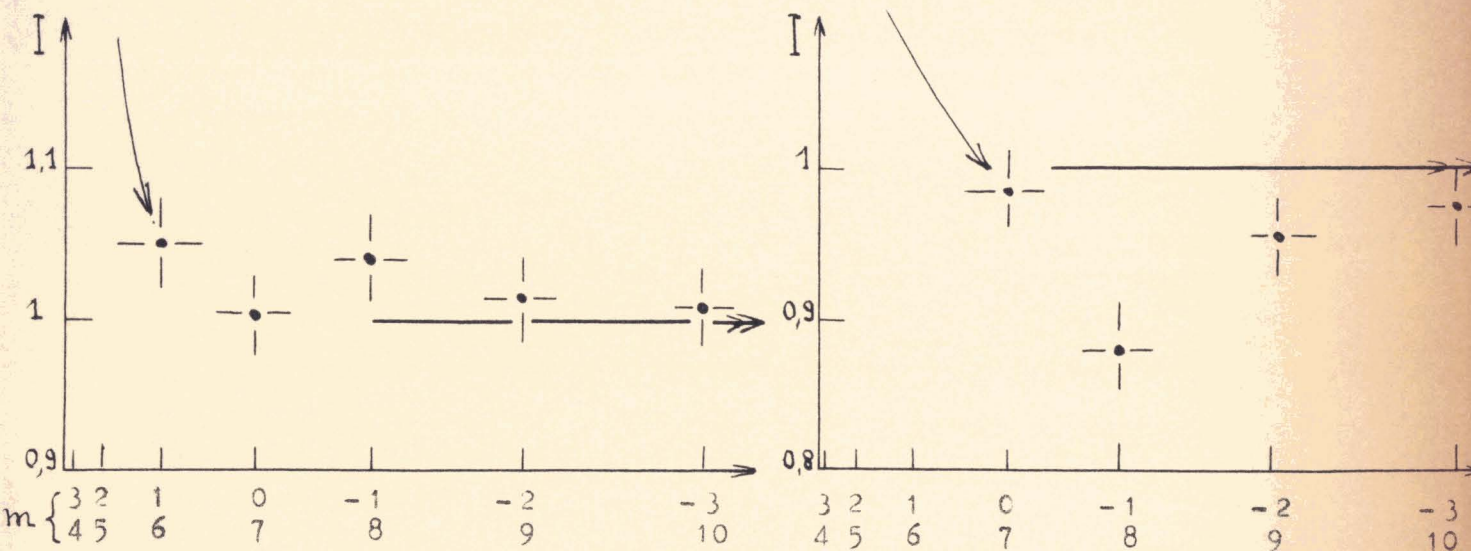
Le profil $P'Z'D'$ ne doit donc recevoir qu'une retouche minime : bien que $P'Z'$ n'ait plus la même équation, son allure générale reste inchangée. Cependant $Z'D'$ n'est plus tout à fait une droite horizontale ; la courbe véritable a une asymptote horizontale, transformée de l'asymptote oblique de S (nous ne tenons pas compte encore du facteur de Boltzmann) ; elle est croissante ou décroissante selon qu'elle est au-dessous ou au-dessus de son asymptote ; or si pour m positif, $S(m)$ est plus petit que la fonction de premier degré que représente son asymptote oblique, c'est encore le cas quand on en prend la valeur absolue pour m négatif ; dans ce cas $Z'D'$ est au-dessous de son asymptote, donc croissant. Il est facile de constater que ceci se produit lorsque $S(m)$ a un nombre impair de zéros après sa dernière asymptote verticale ; dans le cas contraire, $Z'D'$ est décroissant. (fig.18bis).

Introduisons enfin le facteur de Boltzmann, on revenant au nombre quantique total. Quand on passe de la raie $J' - 1$ à la raie J' , ce facteur est multiplié par $e^{-2b J'}$, qui est inférieur à 1. Si pour J' croissant, l'intensité décroissait compte non tenu du facteur de Boltzmann, elle ne peut que décroître plus rapidement encore quand on en introduit l'effet. Si par contre l'intensité était croissante, se rapprochant par valeurs inférieures d'une asymptote horizontale, il est fort possible que désormais elle passe par un maximum. Tout dépend de la valeur de b , c'est à dire finalement de la température.



18a - Facteur de Hönl-London pour les premières raies d'une branche Q

Les valeurs de S pour m entier s'écartent peu de l'asymptote oblique $S = m$.



18b - Valeurs de $I(x)/x \approx I(\gamma)$, en admettant $m_T = 3,5$ et en négligeant l'influence du facteur de Boltzmann. Abscisses proportionnelles à $\Delta\gamma$, graduées en valeurs de m. La raie 0 passée, I ne s'écarte plus beaucoup de sa valeur limite.

Figure 18 bis

Il serait facile d'écrire des équations, de tracer pour une transition et une température données, et pour diverses valeurs de p , des profils théoriques. Il ne faut pas oublier pourtant que le profil obtenu expérimentalement est déformé par l'autoabsorption, l'absorption par les couches froides à l'avant du four, la saturation photographique. A moins de faire un enregistrement direct, d'éliminer les couches froides par un procédé analogue à celui de FLOYD et KING (2) et d'opérer comme eux à diverses densités de la vapeur émettrice pour en déduire la correction d'autoabsorption, on ne peut espérer parvenir à une concordance quantitative satisfaisante.

Par contre, dans l'enregistrement (fig.19) des têtes 13826,8 et 13829,4 de Au Sr, on reconnaît sans hésitation une tête F et une tête Q, malgré le brouillage qu'apportent encore les dernières raies de rotation de la séquence précédente ; tandis que les têtes 14163,2 et 14165,5 (fig.20) ont toutes deux l'allure de têtes F, quoique la seconde, très intense, soit écrasée tant par la saturation photographique que par la distorsion de l'enregistrement ; il est plus difficile de dire si à cette seconde tête est superposée ou non une tête Q de la première branche.

Comme toutes les autres méthodes, celle des profils de bandes se trouve souvent en défaut ; par exemple, lorsque les bandes étudiées font partie d'une séquence trop serrée, ou sont recouvertes par une structure de rotation parasite intense. Dans les cas intermédiaires de HUND, la variation de l'intensité n'est pas aussi simple que nous l'avons admis, puisque des branches, principales pour certaines valeurs de J , peuvent devenir satellites pour d'autres. Enfin, la fonction du second degré par laquelle nous avons représenté les nombres d'ondes des raies est une première approximation souvent insuffisante. Cependant, il n'est pas rare de trouver des enregistrements dont le seul aspect donne de précieuses indications sur la nature exacte d'une bande.



Figure 19

Profil des têtes de Au Sr à 13 826,8 et 13 829,4 cm^{-1} .

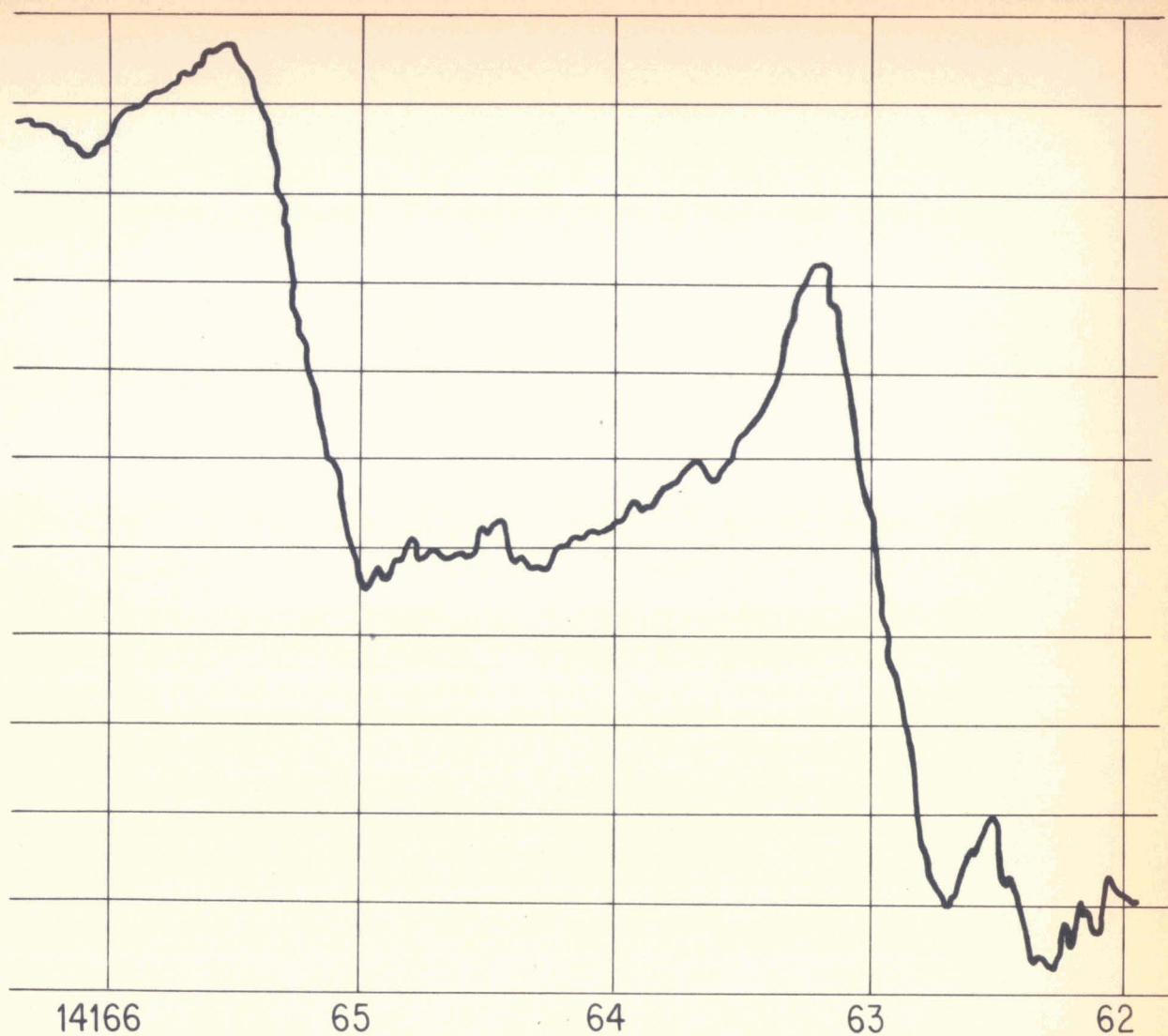


Figure 20

Profil des têtes de Au Sr à 14 163,2 et 14 165,5 cm^{-1} .

VIII

ETUDE DES RAIES DE ROTATION

DANS LES REGIONS OU LA STRUCTURE EST RESOLUE.

1 - Recherche d'une méthode.

L'un des principaux avantages de l'étalonnage par spectre cannelé tel que nous l'avons utilisé est que, grâce à la lecture directe, on peut relever en moins d'une heure les nombres d'onde d'une bonne centaine de raies de rotation. Malgré la rapidité de la mesure, la précision est très convenable ; ayant relevé deux fois, à un an d'intervalle, les quelques 160 raies intenses et nettes de la bande de Au Ca à $17\,228,5\text{ cm}^{-1}$, aucun couple de valeurs ne diffère de plus de $0,1\text{ cm}^{-1}$. La principale incertitude réside dans la poursuite de la numérotation à travers les régions où les raies ne sont pas bien distinctes.

La méthode graphique utilisée par RUAMPS (21 et 22) permet de déterminer avec une bonne précision les constantes de rotation ; il convient toutefois d'adapter avec soin l'échelle de la courbe à la précision des mesures. Si l'on convient de négliger les termes de degré supérieur à 2, dont les coefficients sont très petits, le nombre d'ondes d'une raie s'écrit :

$$\nu = \nu_0 - am + b^2 m^2 \quad \text{avec} \quad b^2 = B' - B''$$

comme on peut en particulier le vérifier sur les équations (14 et 14bis) qui représentent les branches d'une transition $^2\Pi - ^2\Sigma$. Si la tête se forme pour la valeur m_T de m et le nombre d'ondes ν_T , on peut encore écrire cette équation :

$$\nu - \nu_T = b^2 (m - m_T)^2 \quad \text{ou} \quad \sqrt{\nu - \nu_T} = b (m - m_T)$$

Si à une certaine distance de la tête la structure de rotation est résolue, on peut construire la courbe $y = \sqrt{\nu - \nu_T}$ en fonction d'un numérotage arbitraire des raies $x = m - m_T - n$; si l'approximation faite est légitime, on obtiendra une droite de pente b , dont l'intersection avec Ox permet de déterminer n ; $(x + n)$ représentera alors le numéro de la raie compté à partir de la tête. Mais en utilisant brutalement cette méthode, l'échelle de la courbe est toujours insuffisante, en égard à la précision des mesures : les points expérimentaux s'alignent fort correctement, et pourtant en suivant raie par raie la structure de rotation, on a sauté d'une branche à l'autre, voire d'une bande à la voisine de la même séquence, observant en fait dans chaque domaine les raies de rotation les plus intenses ; ou bien on ne remarque pas que l'influence des termes en D , de troisième et quatrième degré en m , se fait nettement sentir : dans les deux cas, il en résulte une erreur appréciable sur les valeurs trouvées pour B' et B'' .

Nous montrerons dans ce chapitre les avantages d'un diagramme plus précis, dans lequel on porte en ordonnées, non $\sqrt{\nu - \nu_T}$ lui-même, mais les écarts entre les valeurs expérimentales et une droite de référence convenablement choisie ; l'échelle doit finalement être telle que la dispersion des mesures apparaisse nettement, sans gêner pour autant le tracé des courbes moyennes.

2 - Bande $17228,5 \text{ cm}^{-1}$ du spectre C de Au Ca.

Nous reprendrons cette bande pour exemple ; nous avons dû renoncer à donner une reproduction photographique, dont la longueur aurait dépassé un demi-mètre.

Dans cette région spectrale, on avait relevé une dizaine de têtes, dont voici les nombres d'ondes :

ν_T			ν_T	
17 223,3	pâle		17 274,9	} en ruban
228,5	intense		277,3	
233,9	} en ruban		289,7	vers le rouge
235,0			321,9	intense (ruban?)
236,6	nette		326,3	intense (ruban?)
245,3	?		493,2	} en ruban
255,0	?		494,0	

La courbe 1 de la figure 19 représente les valeurs de $y_1 = \sqrt{\nu - 17228,5}$, en fonction d'un numéro $(n + x)$ arbitraire des raies ; les valeurs de x croissent vers la gauche, afin de mieux rappeler la disposition photographique des bandes ; le numéro n a été affecté arbitrairement à une première raie, choisie dans la région où elles commencent à devenir bien distinctes. Le tableau 16 contient dans ses colonnes (2) et (3) les mesures de ν et les valeurs de y_1 pour des valeurs de x prises de 5 en 5 ; il a semblé inutile de calculer λ .

A première vue, les points sont alignés de façon très satisfaisante, et on est tenté de conclure qu'une même structure de rotation se poursuit au delà des têtes, d'un bout à l'autre de la région étudiée. On relève sur cette droite d'après le point d'ordonnée nulle que, compté à partir de la tête, $n = 55 \pm 2$; tandis que de sa pente $(5,48 \cdot 10^{-2} \pm 0,5 \%)$ on croit pouvoir déduire $B' - B'' = 30,0 \cdot 10^{-4}$ à 1 % près.

Dans la colonne 4 du tableau 16 figurent les écarts des valeurs expérimentales par rapport à une droite de référence

$$y_2 = y_1 - 3 - 0,05 x$$

la courbe 2 les représente à une échelle 10 fois plus grande que celle de la courbe 1. Bien que la régularité de la courbe soit une garantie de plus de la valeur des pointés, on voit combien on s'écarte, à partir de $x = 60$, de la droite initiale. Forte perturbation ou appartenance à une autre bande ? la seconde solution peut être envisagée pour les valeurs de x comprises entre 130 et 160 ; on peut en effet

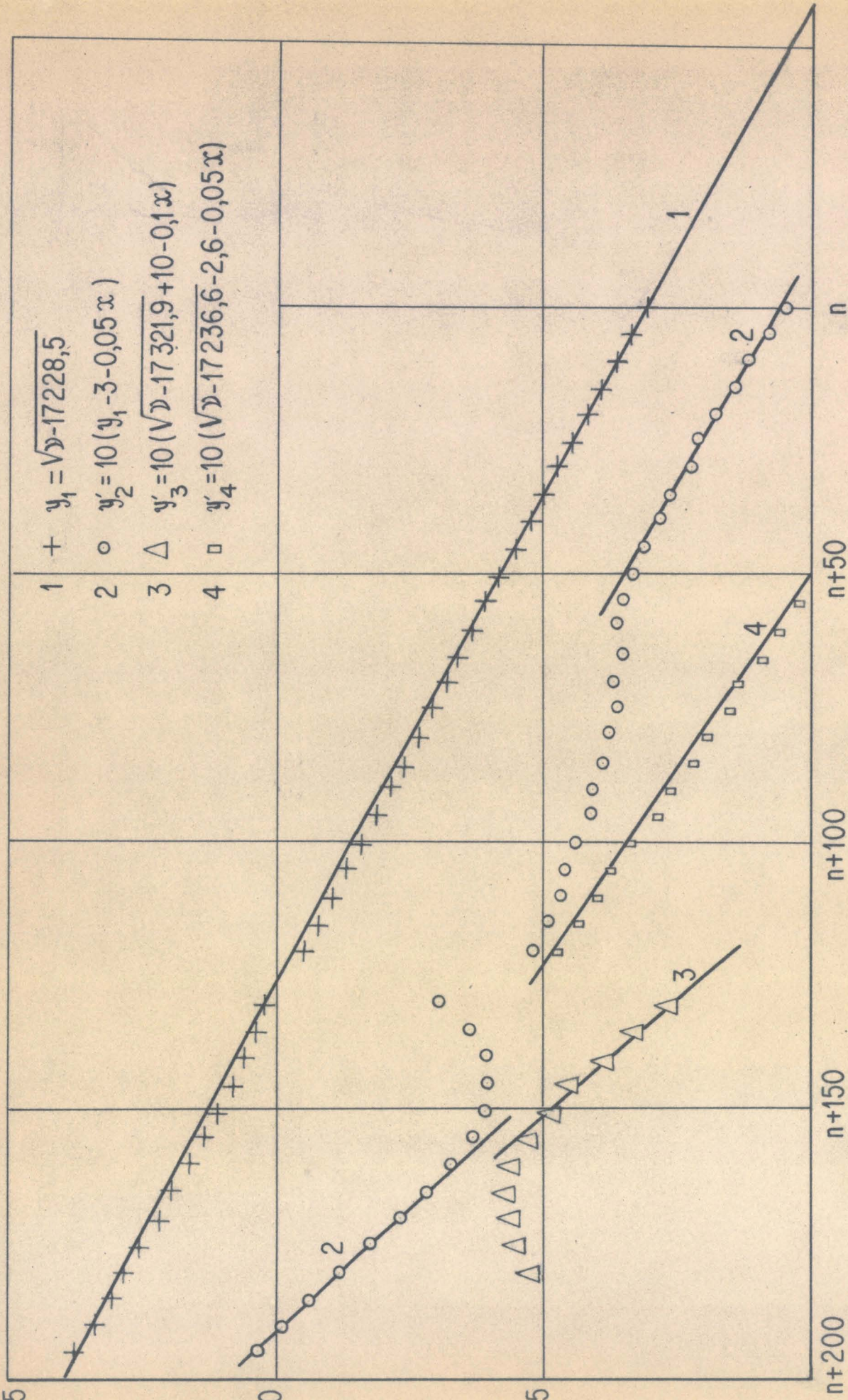


Figure 21

Analyse de la structure de rotation d'une bande du système C de Au Ca.

Analyse de rotation de Au Ca entre 17 220 et 17 520 cm⁻¹.

1	2	3	4	5	6
x	γ	y ₁	y ₂	y'' ₁	y ₄
- 5	17 236,2	2,77		(?)	
0	237,8	3,05	0,05		
5	239,6	3,33	0,08		
10	241,6	3,62	0,12		
15	243,6	3,89	0,14		
20	245,9	4,17	0,17		
25	248,4	4,46	0,21		
30	250,8	4,72	0,22		
35	253,6	5,02	0,27		
40	256,4	5,28	0,28		
45	259,4	5,56	0,31		
50	262,5	5,83	0,33	5,09	- 0,01
55	265,7	6,10	0,35	5,39	+ 0,04
60	268,9	6,36	0,36	5,68	0,08
65	272,1	6,603	0,353	5,958	0,108
70	275,7	6,870	0,370	6,253	0,153
75	279,0	7,106	0,356	6,512	0,162
80	282,9	7,376	0,376	6,804	0,204
85	286,8	7,635	0,385	7,085	0,235
90	291,0	7,906	0,406	7,376	0,276
95	295,1	8,161	0,419	7,649	0,299
100	299,8	8,444	0,444	7,950	0,350
105	304,5	8,718	0,468	8,240	0,390
110	309,1	8,978	0,478	8,515	0,415
115	314,0	9,247	0,497	8,798	0,448
120	319,2	9,524	0,524	9,088	0,488

Suite du Tableau 16^(b)

1	2	3	4	5	6
x	y	y ₁	y ₂	y' ₁	y ₃
125	?	?	?		
130	17 332,6	10,198	0,698	3,256	0,256
135	336,6	10,397	0,647	3,834	0,334
140	341,1	10,611	0,611	4,382	0,382
145	346,4	10,858	0,608	4,950	0,450
150	352,0	11,113	0,613	5,486	0,486
155	358,2	11,388	0,638	6,025	0,525
160	364,8	11,675	0,675	6,550	0,550
165	371,8	11,971	0,721	7,064	0,564
170	379,0	12,268	0,768	7,556	0,556
175	386,6	12,574	0,824	8,044	0,544
180	394,5	12,884	0,884	8,521	0,521
185	402,5	13,191	0,941	8,978	0,478
190	410,6	13,494	0,994	9,418	0,418
195	418,5	13,784	1,034	9,829	0,329
200	?	?	?		
205	435,1	14,374	1,124		
210	443,8	14,673	1,173		
215	453,0	14,983	1,233		
220	462,9	15,310	1,310		
225					
230					
235	491,7	16,223	1,473		
240	502,1	16,541	1,541		
245	514,3	16,906	1,656		

essayer la même méthode, en rapportant les raies à d'autres têtes intenses de la liste ci-dessus. La colonne 5 du tableau 16^b donne par exemple dans cette région les valeurs de $y'_1 = \sqrt{\nu - 17321,9}$; la colonne 6 celles de $y_3 = y'_1 + 10 - 0,1 x$, que la courbe 3 représente à l'échelle 10. Les premiers points s'alignent bien, mais vers $x = 160$ on doit repasser insensiblement, grâce à une région de coïncidences, sur une branche dont la tête est aux environs de 17230. Entre $x = 50$ et $x = 120$, on obtiendra aussi une droite très satisfaisante en rapportant les raies à la tête 17236,6, bien nette et même relativement intense ; les valeurs numériques qui figurent aussi aux colonnes 5 et 6 du tableau 16a sont celles de $y''_1 = \sqrt{\nu - 17236,6}$ et $y_4 = y''_1 - 2,6 - 0,05 x$, et la courbe 4 représente y_4 à l'échelle 10.

Les équations des droites 2, 3 et 4 vont nous permettre maintenant de calculer pour chacune de ces bandes, avec un risque d'erreur d'attribution réduit et une précision honorable, la valeur de n rapportée à la tête, et surtout, d'après la pente, la valeur de $B' - B''$. Ces divers calculs sont rassemblés dans le tableau 17. Cependant, il est temps de faire une étude plus serrée des critères du choix entre deux têtes proches, et de sa répercussion sur ces résultats : ce sera l'objet du paragraphe suivant.

3 - Hésitation sur la position de la tête.

Lorsque plusieurs têtes sont très rapprochées, qu'elles soient formées par les diverses branches d'une même bande, ou par des bandes différentes d'une séquence serrée, on ne sait à laquelle rapporter une structure de rotation que l'on a observée. Or, il est très instructif, comme nous allons le voir dans les pages suivantes, de faire pour toutes les raies les calculs que nous avons présentés dans le tableau 16 pour les raies prises de 5 en 5 ; comme ce travail est long et fastidieux, il est utile de se demander à quel résultat il conduirait en admettant une autre valeur pour le nombre d'ondes de la tête. Nous admettrons d'abord que les termes en D sont négligeables.

Valeurs de $B' - B''$ entre 17 220 et 17 520 cm^{-1} (système C de Au Ca)

Région étudiée		Nb d'ondes admis pr la tête	Pente b	$b^2 = B' - B''$ $\times 10^4$	u $\times 10^4$	Observations
N° de raie	Nb ondes cm^{-1}					
x = 20	17 245	17 228,5	0,0557	31,02	1,9	
70	17 276	(- id -	0,0505	25,50	0,53	(a)
		(17 236,6		29,80		Calculé d'après (a)
105	17 305	17 228,5	0,0540	29,16	0,382	Branche intense (b)
			0,0526	27,67	0,364	Branche pâle (c)
- id -	- id -	17 236,6		32,25		Calculé branche (b)
				30,61		Calculé branche (c)
150	17 352	17 321,9	0,1106	122,3	4,08	Intense (d)
			0,119	141,6	4,72	Pâle
			0,105(?)	110,2	3,67	Douteux
- id -	- id -	17 326,3		140		Calculé branche (d)
185	17 400	17 228,5	0,0610	37,21	0,22	Branche intense
			0,0588	34,57	0,20	Branche pâle

TABLEAU 17 bis

Valeurs de $B' - B''$ pour deux autres bandes C de Au Ca

Région étudiée		Nb ondes admis pr la tête	Pente b	$b^2 = B' - B''$ $\times 10^4$	u $\times 10^4$	Observations
N° de raie n (à par- tir de tête)	Nb ondes cm^{-1}					
(118	17 049,68	17 009,48	0,0538	29 $\pm$ 0,5	0,65	Cf branche (b) ci- dessus
(à	à					
(132	17 059,72					
(43	17 551,35	17 544,53	0,0608	37 $\pm$ 0,8	2,3	Cf ci-dessus branche intense vers 17 400 cm^{-1}
(à	à					
(87	17 572,40					

Supposons donc que nous avons donné aux raies de rotation, comme nous venons de le faire, le numéro x , à partir d'une raie arbitrairement choisie, qui se trouve être la $n^{\text{ème}}$ depuis la tête, de nombre d'ondes ν_T ; d'autre part, pour cette bande, la différence des constantes de rotation est $B' - B'' = b^2$. L'équation qui donne le nombre d'ondes ν de la raie x est alors :

$$\nu - \nu_T = b^2 (n + x)^2 \quad (18)$$

Essayons de rapporter ces mêmes raies à la tête $\nu'_T = \nu_T + \epsilon$; cela veut dire que nous essayons de poser :

$$y = \nu - \nu_T - \epsilon = b^2 (n + x)^2 - \epsilon \simeq b'^2 (n' + x)^2 \quad (19)$$

Cela n'entraîne pas d'erreur appréciable tant que x n'est pas trop grand, si les termes indépendants de x et ceux de premier degré en x sont égaux, ce qui nous mène à :

$$n' = n \left(1 - \frac{\epsilon}{b^2 n^2} \right) \quad b' = b \left(1 - \frac{\epsilon}{b^2 n^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (20)$$

D'après ces valeurs de n' et b' , on peut calculer la valeur "théorique" y' de y , et l'écart $y' - y$ par rapport à la valeur "expérimentale". Cet écart est

$$\eta = \epsilon \frac{x^2}{n^2} \quad (21)$$

Note - b est la pente de la droite $y = \sqrt{\nu - \nu_T}$, où ν_T est le nombre d'ondes admis pour la tête ; elle a été déterminée en réalité par des diagrammes analogues à ceux employés pour le système B (p. 119) mais qui n'ont pu trouver place ici.

La dernière décimale de $b^2 = B' - B''$ est en général illusoire ; la précision sur ce terme est 0,5 % dans les cas les plus favorables.

u est la quantité dont il faut augmenter b^2 quand on augmente ν_T de 1 cm^{-1} (voir page 114).

Par exemple, si $n = 100$ et $x = 30$ (on suit les raies de la 70e à la 130e à partir de la tête), $\eta = \varepsilon/9$: on ne se rendra compte d'une erreur de 1 cm^{-1} sur la position de la tête, par la courbure de la représentation graphique de $y = \sqrt{\nu - \nu_T}$, que si les raies de rotation sont pointées à $0,1 \text{ cm}^{-1}$ près.

Or, une telle confusion entraîne sur la valeur de $b^2 = B' - B''$ une erreur considérable. De la seconde équation (20) on déduit en effet, en nommant ν_1 , le nombre d'ondes de la raie n :

$$b'^2(\nu_1 - \nu'_T) = b^2(\nu_1 - \nu_T) \quad \text{d'où} \quad u = \frac{d(b^2)}{d\nu_T} = \frac{b^2}{\nu_1 - \nu_T} = \frac{1}{n^2} \quad (22)$$

Dans l'exemple précédent, l'erreur absolue sur $B' - B''$ serait donc 10^{-4} , soit plus de 3 % pour la plupart des valeurs rassemblées dans le tableau 17, où figure d'ailleurs pour chaque mesure de $(B' - B'')$ la valeur correspondante de u ; elle a été utilisée pour les changements de tête.

Par cette méthode, nous constatons que les deux séries de raies relevées vers $17\,352 \text{ cm}^{-1}$ appartiennent peut-être aux branches Q et R d'une même bande, dont les têtes seraient à $17\,322,0$ et $17\,326,3 \text{ cm}^{-1}$: la différence $B' - B''$ est en effet dans les deux cas à très peu près égale à $141 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. L'intensité de la branche Q décroît beaucoup vers $17\,350 \text{ cm}^{-1}$, alors que l'autre branche, représentée seulement jusque là par quelques raies pâles et douteuses, s'affirme de plus en plus.

Cependant, de ces données on déduirait $B' = 0,190$ et $B'' = 0,162$, tandis que toutes les autres bandes étudiées, en particulier les bandes très nettes du système B, mènent comme nous allons le voir à des valeurs comprises entre 0,07 et 0,08.

On peut se demander si ces deux têtes appartiennent vraiment au spectre de Au Ca. Pourtant, la fréquence $17\,326,3$ se classait fort bien, au tableau 5, parmi les bandes en ruban, et on relève dans ce tableau la fréquence 218, caractéristique de Au Ca. D'ailleurs, chacune

des deux têtes est appuyée effectivement par un ruban étroit et intense.

Nous concluons qu'entre $17\,220\text{ cm}^{-1}$ et $17\,520\text{ cm}^{-1}$, nous avons observé la superposition de deux types de distributions. Les premières, qu'on pourrait appeler régulières, se rapportent à des têtes voisines de $17\,228,5\text{ cm}^{-1}$; le choix est difficile en raison de la complication du spectre, mais le calcul mène toujours à des valeurs de $B' - B''$ de l'ordre de $30 \cdot 10^{-4}$. Les autres, anormales, se rapportent à des têtes classées parmi les rubans, vers $17\,321,9\text{ cm}^{-1}$; en les représentant par des formules du second degré en m on trouve pour B' et B'' des valeurs inadmissibles. La raison est sans doute tout simplement que les termes en D , de troisième et quatrième degré en m , jouent dans leur formation un rôle trop important pour qu'il soit possible de les négliger.

4 - Mesures sommaires sur d'autres bandes C de Au Ca.

Nous avons indiqué (p. 54) que deux autres bande C de Au Ca ont une structure de rotation très étendue. Mais elles sont plus recouvertes et un peu plus compliquées encore : une étude aussi détaillée demanderait d'en faire un enregistrement, et serait probablement fort longue. Nous avons cependant pour chacune de ces bandes pointé quelques raies dans une région où elles sont particulièrement nettes, et les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 17 bis.

Pour la bande $17\,009,5$, il suffira de remarquer que la valeur de $B' - B''$ ($29 \cdot 10^{-4}$) figurait déjà, à l'erreur près, dans le tableau 17. Mais il était inattendu de devoir choisir pour tête de l'autre bande la fréquence $17\,544,53$, bord rouge d'une bande en ruban assez étroit ; or, on est dans le cas justement où $\frac{x}{n} = \frac{1}{3}$, et la formule 21 page 113 montre que si D est inférieur à $0,1\text{ cm}^{-1}$ (ce qui est certain), ce choix est exact à 1 cm^{-1} près. On en vient

à se demander si certaines bandes en ruban ne sont pas une simple apparence, provenant de la superposition de deux bandes ordinaires dégradées en sens contraire. Notons que la valeur de $B' - B''$ (37.10^{-4}) figurait également déjà (à l'erreur près) pour une branche intense, dans les premières lignes du tableau 17.

Malheureusement, pour aucune des trois bandes étudiées du système C, on ne peut relever de têtes P et Q incontestables. Les quelques hypothèses plus que douteuses que l'on peut faire à ce sujet mènent à des valeurs individuelles de B' et B'' comprises entre 0,085 et 0,09, incompatibles avec celles que va nous fournir le système B ; il est plus simple et plus vraisemblable d'admettre que ces bandes appartiennent à des transitions $^2\Sigma - ^2\Sigma$.

5 - Bande 0-0 du système B de Au Ca (planche II)

Nous admettrons qu'il s'agit d'une transition $^4\Pi_{3/2}(\alpha) \rightarrow ^2\Sigma(b)$

La valeur de Ω n'a d'ailleurs d'importance que pour la nomenclature des branches, les équations (14) et (14bis) page 92 étant les mêmes pour les niveaux $1/2$ et $3/2$.

Les nombres d'ondes de toutes les raies distinctes de cette bande ont été relevés sur un agrandissement, puis sur un enregistrement qui a fourni des renseignements supplémentaires, mais non une précision plus grande, le dispositif utilisé ne permettant pas d'enregistrer les cannelures en même temps que le spectre. En se référant à l'étude que nous venons de faire, le profil des têtes (fig 20) indique sans aucun doute possible une tête P et une tête Q (origine confondue avec la tête, ou au moins très proche).

Les têtes observées appartiennent donc aux branches P_2 et Q_2 représentées respectivement par les équations $G_2(m)$ et $G_1(m)$. Si on admet qu'à cette distance de l'origine les termes en D sont encore

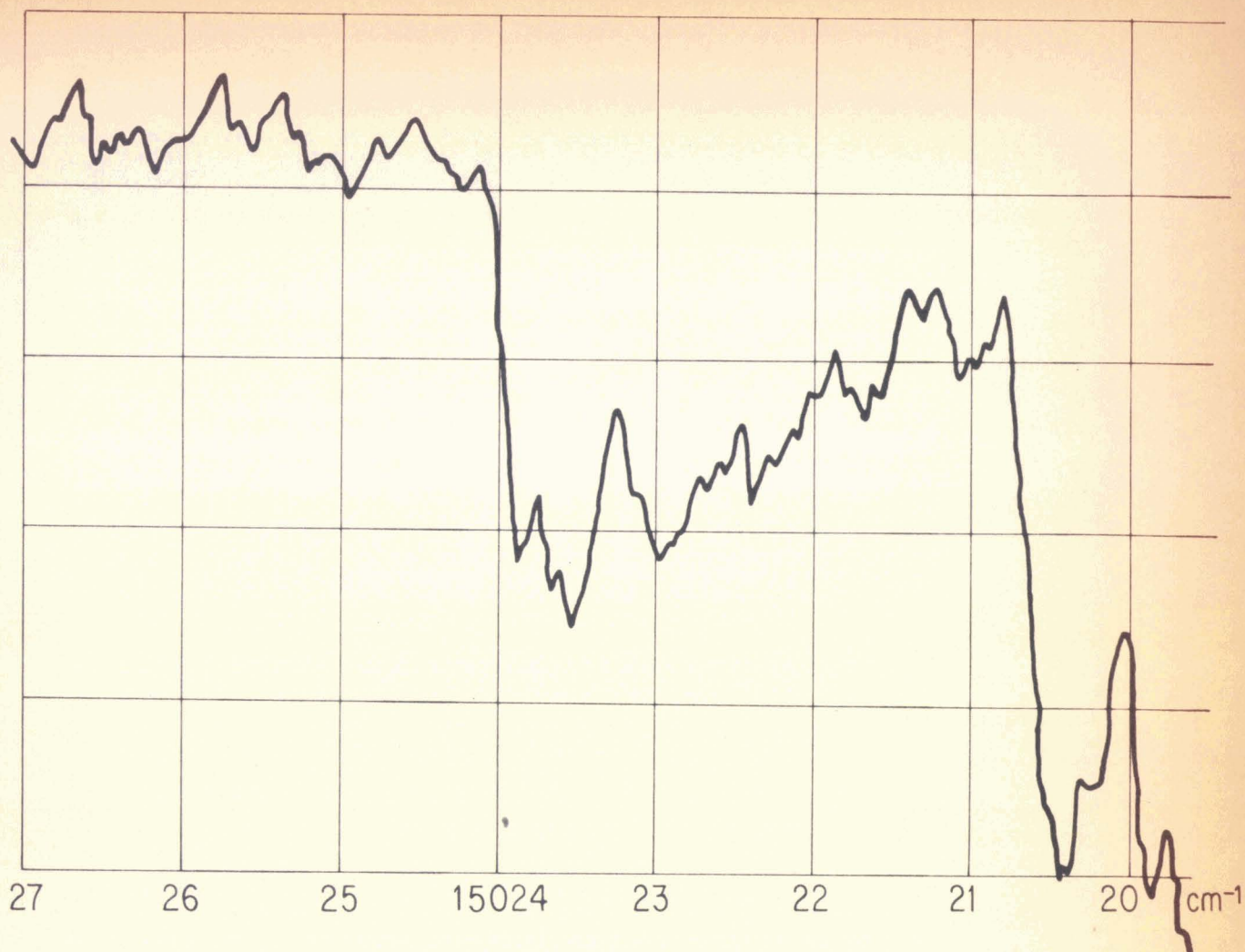


Figure 22

Profil des têtes de la bande O-O du système B de Au Ca à 15024,05 et 15020,80 cm^{-1} .

négligeables, on trouve pour le numéro de raie et le nombre d'ondes des têtes :

$$m_P = \frac{3 B''}{2 (B' - B'')} \quad \mathcal{V}_P = G_0 - 2 B'' - \frac{9 B''^2}{4 (B' - B'')} \quad (23)$$

$$m_Q = \frac{B''}{2 (B' - B'')} \quad \mathcal{V}_Q = G_0 - \frac{B''^2}{4 (B' - B'')} \quad (24)$$

$$\text{donc} \quad \mathcal{V}_P - \mathcal{V}_Q = \frac{2 B' B''}{B' - B''} \quad (25)$$

L'origine est donc très proche de la tête Q, un huitième à peu près de la distance des deux têtes, ici $0,4 \text{ cm}^{-1}$; c'est deux ou trois fois la largeur d'une raie, et la tête Q ne présente pas de pic. Cependant, la formule qui relie la distance des deux têtes aux constantes de rotation n'est pas du tout la même que si les deux états appartenaient au même cas de Hund ; $(\mathcal{V}_Q - \mathcal{V}_P)$ serait alors deux fois plus petit environ.

Un examen attentif du spectre montre qu'à une certaine distance de la tête, une branche est beaucoup plus intense que toutes les autres ; le dédoublement de ses raies se manifeste vers 15060 cm^{-1} , et l'intensité des deux composantes restera toujours comparable. Leur écartement se met à augmenter très vite ; à 15085 cm^{-1} , elles sont décapitées l'une après l'autre par une structure très serrée. On suit toutefois encore grossièrement les raies de rotation, jusqu'au point où, à $15113,8 \text{ cm}^{-1}$, elles sont définitivement effacées par une bande non classée, mais qui pourrait être la première de la séquence $\Delta v = + 3$ du système A.

A part cette branche, on n'observe que des raies peu nombreuses, très peu intenses, parfois floues, parfois extrêmement fines. On ne réussit pas à les classer en suite régulière, et il est peu probable qu'il s'agisse d'une autre branche de la même bande, dont les raies alternativement coïncideraient avec celles de la première et s'en sépareraient. La variation des intensités suggérerait plutôt une série de perturbations.

Pour déterminer les constantes de rotation, on peut rapporter les raies intenses à une tête ou à l'autre ; nous allons étudier successivement les conséquences de ces deux hypothèses afin de déterminer quelle est la plus probable :

a) Si l'on choisit la tête P, la pente de la droite représentant $y = \sqrt{\lambda - 15\,020,81}$ en fonction du numéro x de la raie est voisine de 0,053, ce qui amène, pour obtenir une précision graphique comparable à celle des mesures, à représenter $y_1 = y - 0,053 x$ (figure 23). Le diagramme obtenu est périodique, on peut à volonté augmenter x d'une unité et diminuer y_1 de 0,053. Toutes les raies observées sont représentées, certaines peuvent ne pas appartenir à la bande étudiée. L'erreur sur y_1 correspondant à un écart de $0,1 \text{ cm}^{-1}$ sur les nombres d'onde, qui varie de 0,013 ($x = 70$) à 0,005 ($x = 170$) est représentée par un segment de droite.

On constate que la plupart des points expérimentaux se groupent autour de courbes régulières, mais qu'on ne peut absolument pas tracer une droite unique. Entre $x = 105$ et $x = 115$, il y a certainement une anomalie, et on croit reconnaître la courbe qui caractérise les perturbations de rotation ; l'intensité des raies perturbées décroît d'ailleurs régulièrement, tandis qu'elles s'écartent de leur position normale.

Mais pour $x = 95$, on doit admettre un brusque changement de pente, accompagné de dédoublement. Pour x inférieur à 95, la valeur de b est 0,058, et donc $b^2 = B' - B'' = 25,8 \cdot 10^{-4}$; pour x supérieur à 110, les valeurs de b sont respectivement pour les deux composantes 0,0526 et 0,0532 ; soit $B' - B'' = 27,7 \cdot 10^{-4}$ et $28,3 \cdot 10^{-4}$. Si l'on admet que le coude correspond à $n = 100$, l'équation (22) donne $u = 10^{-4}$ et $d \lambda_{\text{P}} = \frac{1}{u} \cdot d(b^2) = 2,2 \text{ cm}^{-1}$, avec une erreur certainement inférieure à 25 %. Si on voulait rapporter les deux parties de la courbe à deux têtes différentes, ce ne pourrait donc être les têtes P et Q distantes de $3,24 \text{ cm}^{-1}$; cette solution était pourtant trop alléchante et cette hypothèse a été essayée : on a constaté que le changement

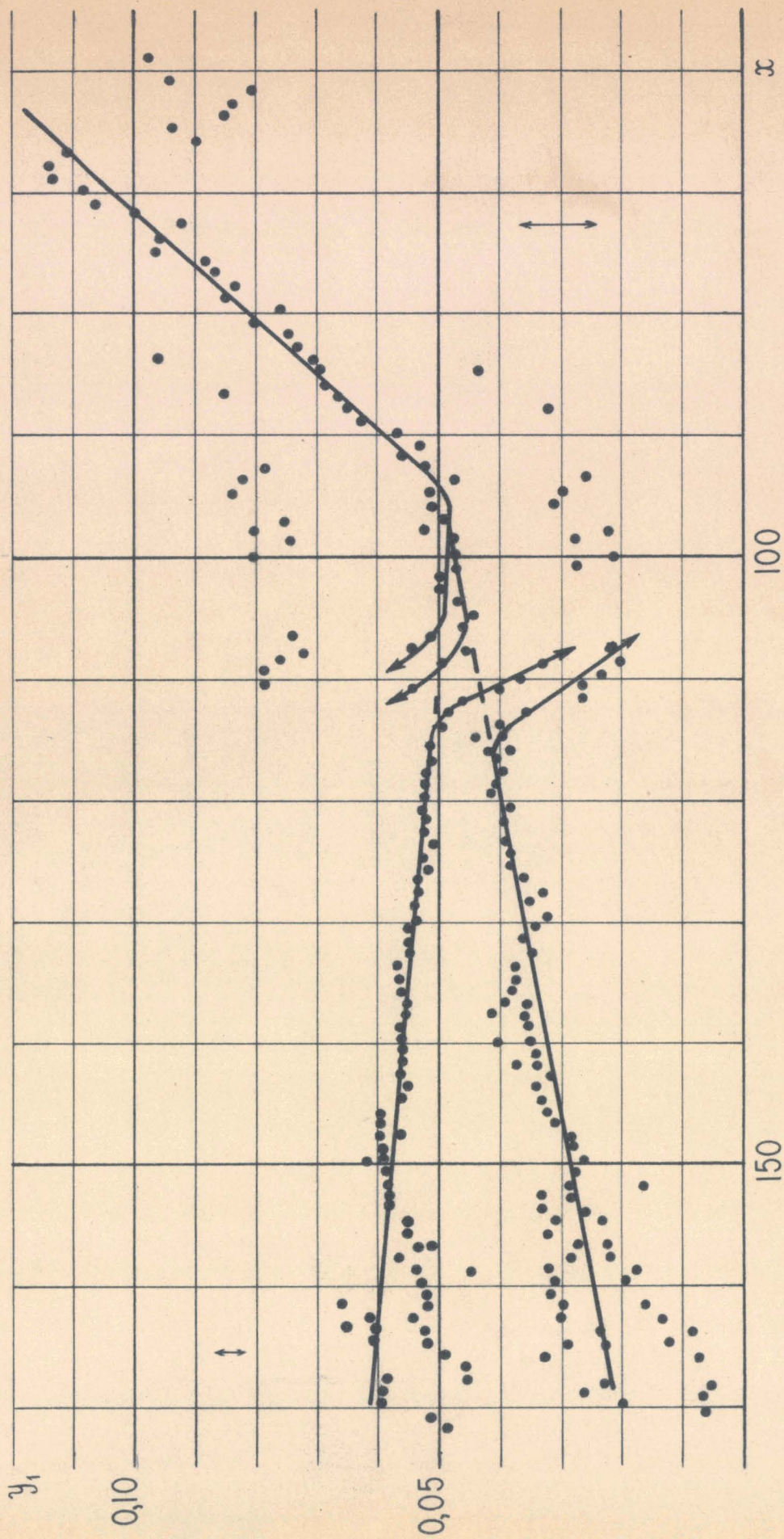


Figure 23

Analyse de rotation de la bande O-O du système B de Au Ca, rapportée à la tête P.

de pente subsiste, presque aussi important, et bien entendu de sens contraire (pour x petit, la valeur de $B' - B''$ est supérieure à 30.10^{-4} comme nous l'indiquons un peu plus loin).

De $B' - B'' = 25,8.10^{-4}$ et de $\nu_Q - \nu_P = 3,24 \text{ cm}^{-1}$, l'équation (25) permet de tirer : $B' = 0,0660$ et $B'' = 0,0634$. Mais le même calcul aurait-il un sens à partir des valeurs de $B' - B''$ trouvées pour les valeurs élevées de J , si elles ne se rapportent pas aux têtes observées ? En admettant que B'' ne change pas, B' prend les deux valeurs $0,06619$ et $0,06625$ ⁽¹⁾ : sa variation est minime, mais on ne voit pas quelle interprétation on pourrait en donner. Peut être passe-t-on sur une autre branche de la même bande, correspondant à une structure fine de l'un des deux niveaux, négligée par nos équations (14) et (14 bis) ; peut être un autre état électronique inférieur, de niveau d'équilibre $J = 0$ un peu plus élevé, mais de niveaux de rotation un peu plus serrés, se substitue-t-il au premier dès la valeur de J pour laquelle ses niveaux sont les plus bas (alors B' ne changerait pas, B'' prendrait les deux valeurs $0,06321$ et $0,06315$ ⁽¹⁾) ; il faut encore admettre qu'une règle de sélection les dispense de se perturber l'un l'autre ; ce nous sont là qu'hypothèses gratuites.

b) Si l'on choisit la tête Q, donc $y' = \sqrt{\nu - 15\,024,05}$ on est conduit à représenter $y'_1 = y' - 0,055 x$ (fig 24). Le point anguleux ne s'impose plus, on peut à la rigueur tracer de $x = 60$ à $x = 120$ une droite, dont la pente mène à $B' - B'' = 30,9.10^{-4}$; et, en tenant compte de l'écart entre les têtes :

$$B'_{\text{eff}} = 0,0722 \quad B'' = 0,0691 \quad m_Q = 11$$

et par conséquent $m = 11 \pm x$

le signe étant positif ou négatif selon que les raies intenses étudiées appartiennent aux branches (Q_2, P_{21}) ou (R_2, Q_{21}) .

(1) La dernière décimale est illusoire et l'avant dernière incertaine ; mais la différence entre ces deux valeurs est significative.

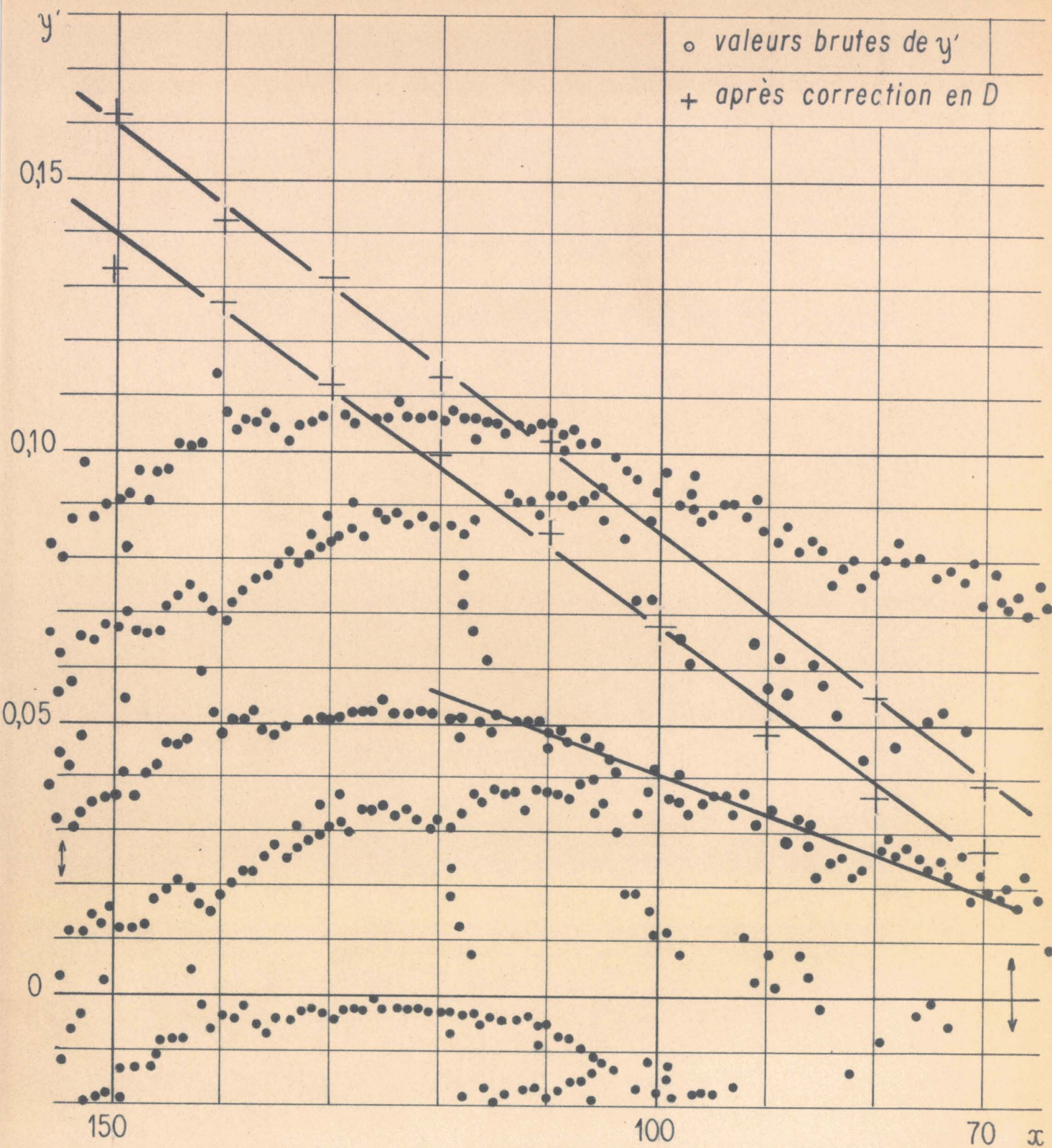


Figure 24

Bande O-O du système B de Au Ca, rapportée à la tête Q. Correction en D.

Mais pour x supérieur à 120, les points s'écartent de plus en plus de la droite ; on peut correctement en rendre compte par l'intervention des termes de degré supérieur (termes en D) de l'équation (14) page 92.

Pour obtenir un ordre de grandeur de ces termes, nous avons admis dans la formule

$$D = 4 B^3 / \omega^2 \quad (26)$$

les valeurs numériques $\omega' = \omega'' = 220 \text{ cm}^{-1}$, $B' = B'_{\text{eff}} = 0,072$
 $B'' = 0,069$, $B' - B'' = 30,9 \cdot 10^{-4}$. On trouve ainsi

$$D'' = 2,8 \cdot 10^{-8} \quad D' - D'' = 0,40 \cdot 10^{-8}$$

Nous avons alors corrigé les nombres d'onde relevés expérimentalement, en admettant pour le calcul de m que la composante basse fréquence des raies dédoublées appartenait à (Q_2, P_{21}) et l'autre composante à (R_2, Q_{21}) . Pour chacune on a calculé

$$\gamma' = \gamma - 2 D'' m^3 + (D' - D'') m^4$$

puis on a refait sur γ' les mêmes opérations que sur γ , et reporté (figure 24) le nouveau point obtenu. Afin de ne pas surcharger le graphique, on s'est limité aux valeurs rondes de m , prises de 10 en 10.

Les points obtenus sont à peu près alignés, sur des droites à peu près parallèles, ce qui signifie un dédoublement résiduel proportionnel à x , ou à J'' (la précision est insuffisante pour distinguer l'un de l'autre). Ce peut être le dédoublement de spin de l'état inférieur $^2 \Sigma$; mais même si l'on retient cette hypothèse, notre étude ne permettrait que de laisser le choix entre plusieurs valeurs, la position des droites trouvées n'étant définie qu'à une période près. Par contre, leur pente assez bien définie (0,0564) diffère de celle que l'on avait provisoirement admise, et mène aux nouvelles valeurs

$$B' - B'' = 32 \pm 0,5 \cdot 10^{-4} \quad B'_{\text{eff}} = 0,0736$$

$$B''_{\gamma} = 0,0704$$

6 - Bande 0-1 du système B de Au Ca (planche III)

Cette bande est moins claire que 0-0, et probablement recouverte par d'autres. Cependant, les diagrammes plus compliqués auxquels elle mène sont très analogues.

a) Si l'on rapporte la structure de rotation à la tête P ($\nu_P = 14\,801,1\text{ cm}^{-1}$) on représente $y_1 = \sqrt{\nu - \nu_P} - 0,055 x$ (fig 25). On ne peut tracer que deux lignes brisées, avec point anguleux respectivement vers $x = 100$ et $x = 110$ (au lieu de $x = 95$ pour la bande 0-0). Du côté des têtes, les pentes mesurées, associées à la distance des têtes $\nu_P - \nu_Q = 3,10\text{ cm}^{-1}$, mènent à

$$\begin{array}{lll} B' - B'' = 29,4 \cdot 10^{-4} & B' = 0,0679 & B'' = 0,0649 \\ B' - B'' = 30,1 \cdot 10^{-4} & B' = 0,0687 & B'' = 0,0657 \end{array}$$

Mais dans ce calcul la distance des têtes peut fort bien être surévaluée, une raie intense de la bande précédente recouvrant la tête P. On peut aller jusque $\nu_P - \nu_Q = 2,80\text{ cm}^{-1}$, ce qui diminuerait chaque valeur donnée pour B' et B'' de $2 \cdot 10^{-3}$ environ.

Après le coude, $B' - B''$ passeraient respectivement à $30,6 \cdot 10^{-4}$ et $31,2 \cdot 10^{-4}$: leur variation ne dépasserait donc guère une unité (en dix millièmes de cm^{-1}), au lieu de 2 pour la bande précédente.

b) Si l'on choisit la tête Q, ($\nu_Q = 14\,804,2\text{ cm}^{-1}$), on représente $y'_1 = \sqrt{\nu - \nu_Q} - 0,058 x$ (fig 26); les coudes disparaissent, et les pentes initiales mènent respectivement à $B' - B'' = 33,5 \cdot 10^{-4}$ et $B' - B'' = 33,8 \cdot 10^{-4}$. Si l'on admet que de tenir compte des termes en D conduira à apporter la même correction que dans le cas de la bande 0-0, on retiendra (avec d'autre part $\nu_P - \nu_Q = 3,00\text{ cm}^{-1}$)

$$B' - B'' = 34,7 \cdot 10^{-4} \quad B'_{\text{eff}} = 0,0737 \quad B''_v = 0,0702$$

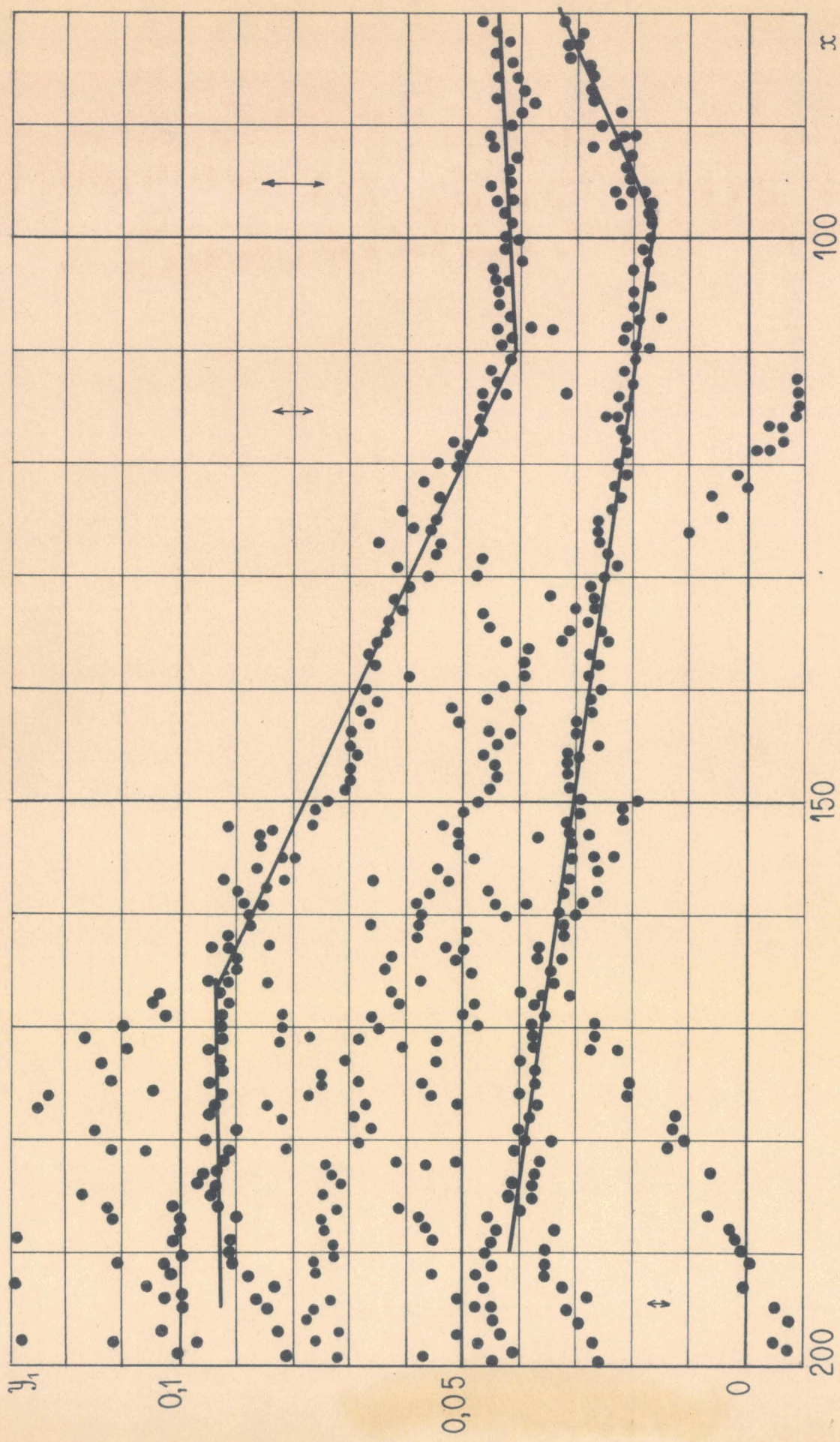


Figure 25

Analyse de rotation de la bande 0-1 du système B de Au Ca, rapportée à la tête P.

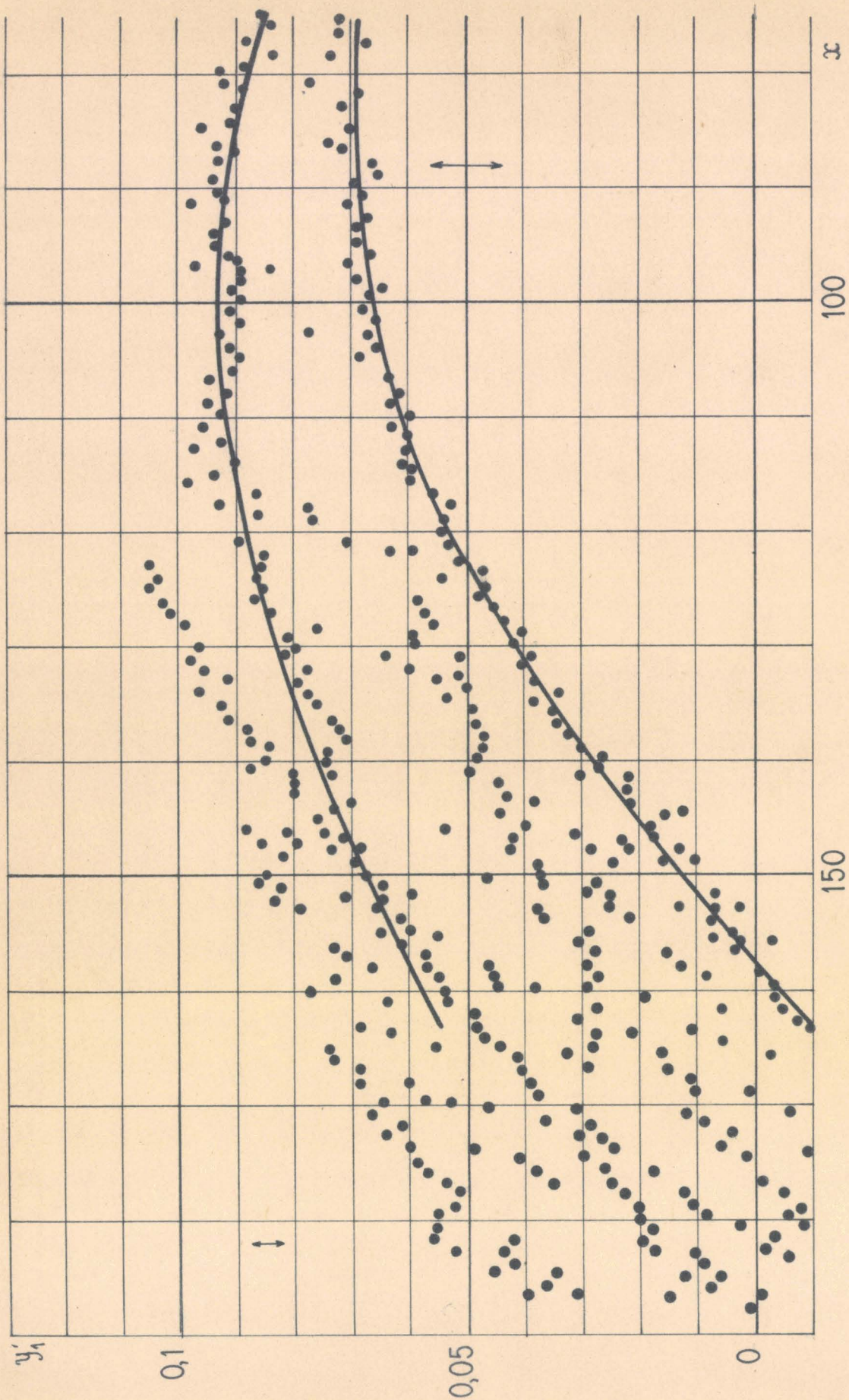


Figure 26

Analyse de rotation de la bande 0-1 du système B de Au Ca, rapportée à la tête Q.

7 - Discussion et conclusions concernant Au Ca.

L'étude des structures de rotation d'une région du système C, qui fait l'objet des paragraphes 2 à 4 du présent chapitre ne peut soutenir la comparaison avec celle des deux bandes B qui la suit ; nous n'avions pointé les raies que de 5 en 5 ; surtout, une moindre précision en nombres d'ondes dans cette région spectrale, la complication introduite par la superposition de plusieurs bandes, pour certaines desquelles les termes en D sont beaucoup plus que des termes correctifs, avaient limité l'échelle du graphique à 10 cm par $\text{cm}^{-1/2}$, au lieu de 100 cm pour les bandes plus claires et plus simples du système B.

Il faut donc choisir entre les méthodes (a) et (b) pour les deux dernières bandes étudiées ; les résultats obtenus montrent seulement que, comme il est naturel, ce choix doit être le même pour les deux bandes.

En faveur de la branche P, on peut citer le précédent de Au Mg étudié par RUAMIS (21) ; pourtant en reprenant par la méthode utilisée ici, les mesures qu'il publie, on trouve une courbure très marquée, preuve que l'influence des termes en D se fait certainement sentir ; et rien de comparable à un point anguleux. Tout en répondant à l'hypothèse (a) la courbe est donc de type (b). On tirerait un autre argument, plus convaincant, des nombreux alignements de points manifestes de la figure (25).

Cependant, il faudrait trouver pour le brusque coude de la courbe une explication satisfaisante ; d'autre part, les branches de type P, contrairement aux branches Q, ne manifestent pas de dédoublement dans les transitions $^2\Pi - ^2\Sigma$, et s'il s'agissait d'une superposition de deux branches différentes, comme J différerait d'une soixantaine d'unités au moins, les intensités des deux composantes seraient visiblement inégales. Enfin, la distorsion centrifuge existe pour toutes les structures de rotation, et c'est une raison suffisante pour donner la préférence à la méthode (b) qui permet d'en tenir compte.

Si l'on admet notre analyse de vibration, B' est le même pour les deux bandes, et B'' diminue de $2,7 \cdot 10^{-4}$ environ quand on passe de l'une à l'autre ; c'est la valeur de α_e dans la formule

$$B_v = B_e - \alpha_e (v + 1/2)$$

On en déduit d'autre part $B_e = 0,0705$ (mais ce résultat ne peut être garanti qu'à 1% près au mieux); α_e est petit, l'anharmonicité de l'état X_2 étant faible; on vérifie bien que α_e/B_e est du même ordre de grandeur que $\frac{\omega_e x_e}{\omega_e}$.

B diminue comme il se doit lorsque v augmente ; mais d'autres analyses de vibration mèneraient au même résultat, et cette constatation ne suffit donc pas à confirmer la nôtre. Mais pour les grandes bandes du système C, où l'état inférieur est probablement aussi l'état X_1 cette variation, qui devrait être la même, est inversée ; il est vrai que l'analyse de rotation y est plus douteuse, les bandes étant très recouvertes ; et moins précise, car, ne connaissant pas l'origine, nous n'avons pu introduire les termes en D . Or, si on admet pour l'état C :

$$\omega'_e = 290$$

$$B'_e = 0,074$$

valeurs exactes probablement à quelques centièmes près, on en déduit $D' = 1,9 \cdot 10^{-8}$; et $D' - D'' = - 0,9 \cdot 10^{-8}$. Pour les bandes C, ce terme est donc négatif, et deux fois plus grand au moins que pour les bandes B. Ceci rend compte de l'importante augmentation apparente de $(B' - B'')$ dans les régions très écartées de la tête, et de la tendance à la formation de bandes en ruban. Les vraies valeurs de $(B' - B'')$ seraient pour ce spectre (en moyenne et avec 10% d'écart) voisines de $26 \cdot 10^{-4}$. Finalement :

Etat B	$B_{\text{eff}} = 0,0737$	$r = 2,62 \text{ \AA} \text{ (?)}$
Etat C	$B_{\text{eff}} = 0,0730$	$r = 2,63 \text{ \AA} \text{ (?)}$
Etat X	$B_e = 0,0705$	$r_e = 2,67 \text{ \AA}$

Les valeurs de la distance internucléaire r pour les états B et C est douteuse : on a en effet employé à son calcul B_{eff} (effectif) qui peut différer assez largement de B_e (équilibre).

8 - Bande 0-0 du système B de Au Sr.

Les méthodes sont analogues aux précédentes, et la figure (27) représente le diagramme rapporté à la tête Q. Nous disposons d'un enregistrement d'une finesse remarquable, qui aurait permis de relever plus de mille raies, dont un bon nombre sans doute appartiennent à la bande (1-1) : nous avons pris un peu au hasard les plus intenses. Dans le diagramme assez embrouillé qui en résulte, on suit tout de même correctement les deux composantes du doublet.

La fonction représentée est $y(x) = \sqrt{\nu - \nu_Q} - 0,038 x$ ($\nu_Q = 13\,829,36 \text{ cm}^{-1}$).

Une première mesure de pente entre $x = 50$ et $x = 100$ conduit avec $\nu_Q - \nu_P = 2,48 \text{ cm}^{-1}$, aux valeurs :

$$B' - B'' = 15,0 \cdot 10^{-4} \quad B' = 0,0438 \quad B'' = 0,0423$$

La valeur de m correspondant à la tête Q est $m_Q = 14$.

Sachant que $\omega' = 147$ et $\omega'' = 153,3$ d'après l'analyse de vibration, on calcule

$$D' = 1,56 \cdot 10^{-8} \quad D'' = 1,29 \cdot 10^{-8} \quad D' - D'' = 0,27 \cdot 10^{-8}$$

La correction pour les termes en D , négligeable pour $m = \pm 50$ atteint pour $m = -150$ ($x = 136$) la valeur $1,4 \text{ cm}^{-1}$. En ajoutant cette correction à la mesure correspondante, on trouve que y doit être augmenté de 0,12. La nouvelle pente mène alors à

$$B' - B'' = 15,5 \cdot 10^{-4} \quad B' = 0,0446 \quad B'' = 0,0430$$

valeurs sur lesquelles l'erreur ne doit pas dépasser un à deux pour cent.

Les têtes de la bande 0-1 sont assez nettes pour qu'on puisse mesurer leur distance avec une certaine précision : c'est $2,25 \text{ cm}^{-1}$ ($\pm 0,05$). Comme B' n'a pas varié et B'' fort peu, la valeur de $B'B''$

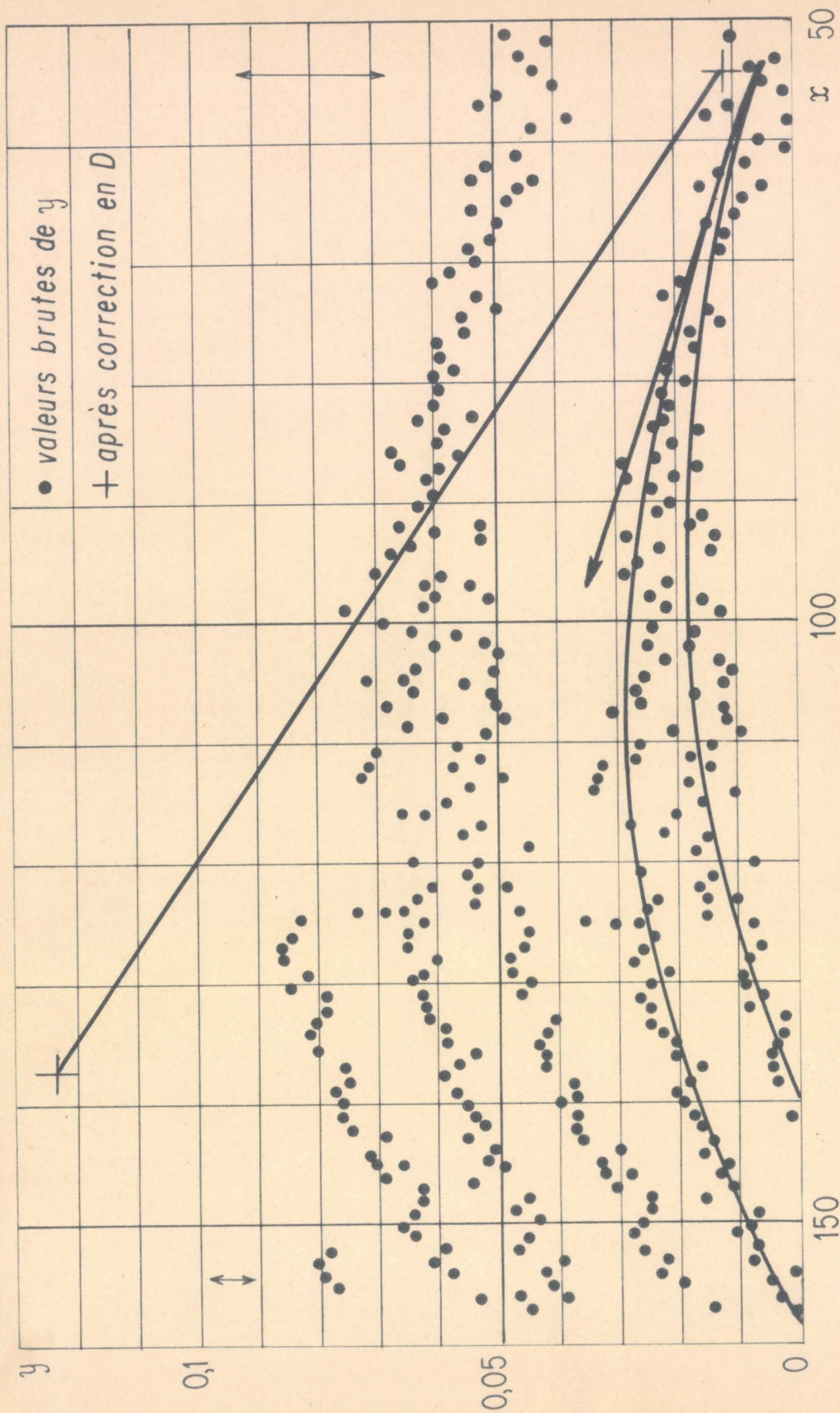


Figure 27

Analyse de rotation de la bande O-O du système B de Au Sr, rapportée à la tête Q. Correction en D.

est la même, et le même calcul fait en sens inverse nous permet de déterminer :

$$(B' - B'')_{(0-1)} = 17.10^{-4} \quad \alpha_e = 1,5.10^{-4}$$

$$B''_e = 0,0431$$

La valeur de α_e est peu précise ; mais surtout la correction apportée à B''_v pour trouver B''_e est assez illusoire, puisqu'elle est inférieure à l'erreur probable.

Déduites de ces valeurs, les distances internucléaires sont :

$$\text{Etat B : } r = 2,49 \text{ \AA}$$

$$\text{Etat X : } r_e = 2,54 \text{ \AA}$$

Elles sont plus petites que pour Au Ca. Ce résultat inattendu semble absolument certain ; l'erreur sur les diverses constantes de rotation B ne peut en effet dépasser 4 %, ce qui ne mènerait qu'à 2 % d'erreur sur les valeurs de r. Or, la différence trouvée est de 5 %.

Il est possible d'autre part de préciser la valeur de

$$\Delta r = r_B - r_X, \text{ à partir de } \Delta B = B' - B''. \text{ Nous avons trouvé}$$

$\Delta B_{(0,0)} = 15,5.10^{-4}$. Comme α_e est de même signe pour les deux états, et sans doute plus grand dans l'état B où $\omega_e x_e$ est nettement plus élevé, nous admettrons $\Delta B_e = 16.10^{-4} \pm 5 \%$.

$$\text{Comme } \frac{\Delta r}{r} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta B}{B}, \text{ il en résulte que } \Delta r = 0,046 \text{ \AA} \pm 5 \%$$

La répartition des intensités dans la séquence principale (page 73) nous avait menés à $\Delta r = 0,06 \text{ \AA} \pm 10 \%$: la concordance n'est donc pas tout à fait satisfaisante. Mais on obtient bien le même ordre de grandeur.

IX

F O R M A T I O N D E S B A N D E S E N R U B A N .

Peut-on expliquer la formation des bandes en ruban par l'intervention des termes en D dans les équations (14) et (14bis) p 92 sans être conduit à des hypothèses trop absurdes ?

Nous nous contenterons pour répondre à cette question d'un essai numérique. Cherchons les conditions pour que G_1 présente deux extrémales pour les valeurs $m' = 50$ et $m'' = 100$, et les valeurs $G(m')$ et $G(m'')$ de ces extrémales. Les valeurs de B'' et D'' sont connues : ce sont celles que nous avons trouvées pour l'état K de Au Ca

$$B'' = 7,05.10^{-2} \qquad D'' = 2,8.10^{-8}$$

On trouve comme résultats de ce calcul :

$$\begin{aligned} B' - B'' &= \frac{7}{5} \cdot 10^{-2} & B'' - 100 D'' &= 8,2.10^{-4} & \text{donc} & B' = 7,13.10^{-2} \\ D' - D'' &= \frac{1}{3} \cdot 10^{-6} & B'' + 10^{-2} D'' &= 2,38.10^{-8} & & D' = 5,18.10^{-8} \end{aligned}$$

Ce groupe de valeurs ne convient pas parfaitement, puisqu'il supposerait des fréquences de vibration ω' de l'ordre de 170 ; mais nous avons fait remarquer déjà que la valeur effective de B, après correction pour les divers dédoublements de niveaux, peut être assez différente de sa valeur d'équilibre.

D'autre part

$$G(m') = - \frac{11}{48} 10^2 \cdot B'' - \frac{1}{16} 10^6 D'' = - 1,61 \text{ cm}^{-1}$$

$$G(m'') = - \frac{1}{5} 10^2 B'' = - 1,17 \text{ cm}^{-1}$$

Nous trouvons bien une bande en ruban très étroite (moins de $0,5 \text{ cm}^{-1}$), très brillante (il s'accumule dans cet étroit intervalle spectral 50 raies de rotation parmi les plus intenses), et classable (l'origine reste proche, sa distance ne doit varier d'une bande à l'autre que de quelques dixièmes de cm^{-1}).

Il faudrait faire un calcul plus complet, avec des couples de valeurs différentes de m' et m'' . Un programme a été établi, et une première ébauche de solution élaborée sur une calculatrice électronique, mais avec des données trop vagues sur les coefficients de l'équation. Il faudrait aussi avoir une idée plus précise des dédoublements (de spin pour les états $^2\Sigma$, de type Λ pour les états $^2\Pi$) afin d'en déduire quelles valeurs de D' sont admissibles ou non. Il semble pourtant qu'une interprétation des bandes en ruban puisse être trouvée dans cette voie.

Rappelons que nous en avons déjà donné deux autres (dimère aligné, ou superposition fortuite de deux bandes aux dégradés de sens contraire). Loin de s'exclure, elles peuvent coexister : dans le dimère, la structure de rotation très serrée due au moment d'inertie élevé et l'importance de la distorsion centrifuge D en relation avec une liaison fort lâche, contribuent ensemble à la formation de bandes en ruban étroites et intenses.

Mais il se peut aussi que selon les cas rencontrés des explications différentes soient valables, et c'est sans doute la présence dans la même région spectrale de rubans d'origines diverses qui rend l'interprétation du spectre C si difficile.

X

R E C A P I T U L A T I O N D E S R E S U L T A T S

E T C O N C L U S I O N .

I - Comparaison à des molécules analogues.

1 - Monohalogénures de plomb.

Ces molécules forment avec celles que nous étudions une série isoélectronique : le plomb a trois électrons de plus que l'or, et chaque halogène trois de moins que l'alcalinoterreux correspondant. Mais pour les halogénures de plomb, l'état fondamental est un état $^2\Pi$ et l'état $^2\Sigma$ est l'un des premiers états excités.

Il est intéressant de noter que les valeurs de ω_e sont très voisines si l'on compare entre eux, non les états fondamentaux, mais les états $^2\Sigma$. Pour Au Ca, nous trouvons en moyenne 221 ; MORGAN (12) indique 228,6 pour Pb Cl³⁵ et 223,3 pour Pb Cl³⁷, dont la masse réduite (31,5) est plus voisine de celle de Au Ca (33,25). Pour Au Sr, la valeur de ω_e dans l'état fondamental $^2\Sigma$ est 153,3 ; tandis que MORGAN indique pour l'état $^2\Sigma$ de Pb Br⁷⁹ la valeur 152,5, et pour Pb Br⁸¹ la valeur 151,1.

Les seules données que nous possédions sur Pb I sont dues à WIELAND et NEWBURGH (27). Pour l'état A correspondant d'après eux à celui de Pb Cl, et qui serait donc l'état $^2\Sigma$ le plus bas, ils indiquent $\omega_e = 142,0$. Cette valeur diffère aussi bien de 128,8 que nous trouvons pour l'état fondamental, que de 154,1 et 158,1, relatives aux premiers états $^2\Sigma$ excités de Au Ba.

L'analyse de rotation pour les halogénures de plomb n'a malheureusement pas été faite ; elle ne doit pas être impossible.

MORGAN indique que, sauf pour le fluorure, les deux têtes sont si proches qu'on ne peut guère les distinguer, avec une dispersion de $2,72 \text{ Å/mm}$: pour une distance internucléaire sans doute peu différente de celle que nous avons déterminée pour Au Ca et Au Sr, cela signifie, comme MORGAN le conclut lui-même, que la parabole de Fortrat est plus ouverte, $B' - B''$ étant plus grand : les raies de rotation sont plus écartées.

2 - Monohalogénures alcalinoterreux. (diatomiques)

KRASNOV et MAKSIMOV ont publié (10) une formule empirique reliant, pour les diverses molécules diatomiques du même type, la constante de vibration ω_e du niveau fondamental à la masse réduite :

$$\omega_e = \frac{A}{\mu} + B$$

L'inconvénient d'une telle formule est que ses auteurs n'en fournissent pas l'ombre d'une justification théorique ; il était cependant curieux de voir si elle s'appliquerait à Au Hg, Au Ca, Au Sr, Au Ba.

Non seulement le résultat obtenu est très satisfaisant avec $A = 5220$ et $B = 65$; mais les coefficients empiriques relatifs aux monohalogénures alcalinoterreux (fluorures exceptés) peuvent être choisis tels que A soit toujours 5220 ; les valeurs de B varient régulièrement en sens inverse des masses moléculaires, mais on ne peut trouver pour elles de loi simple. La concordance avec les valeurs expérimentales est au moins aussi satisfaisante qu'en utilisant les coefficients indiqués par KRASNOV. Cette discussion est résumée dans le tableau 18 . Les valeurs expérimentales de ω_e sont tirées en majeure partie de la table 39 de Herzberg (6).

3 - Autres molécules lourdes : analyse de rotation.

Nous avons surtout cherché, parmi les rares données disponibles sur les constantes de rotation et les distances internucléaires,

TABLEAU 18

Recherche de coefficients pour la formule empirique de KRASNOV.

Molécule	Masse réduite μ	ω_e expéri.	Proposé par Krasnov			Semble préférable		
			Formule	ω_e cal	Diff°/°	Formule	ω_e calc	Diff°/°
Be ⁹ Cl ³⁵	7,168	846,6		863,1	+ 1,9		820,2	- 3,2
Mg Cl	14,23	465,4	$\frac{5685}{\mu}$	469,5	+ 0,9	$\frac{5220}{\mu}$	458,8	- 1,4
Ca Cl	18,68	369,8	+ 70	374,3	+ 0,9	+ 92	371,4	+ 0,5
Sr Cl	25,00	302,3		297,4	- 1,6		300,8	- 0,5
Ba Cl	27,90	279,3		273,8	- 2,0		279,1	- 0,1
Mg Br ⁷⁹	18,40	373,8		379,1	+ 1,4		373,7	- 0,0
Ca Br	26,59	285,3	$\frac{5559}{\mu}$	286,1	+ 0,3	$\frac{5220}{\mu}$	286,3	+ 0,4
Sr Br	41,53	216,5	+ 77	210,8	- 2,6	+ 90	215,7	- 0,4
Ba Br	50,13	193,8		187,9	- 3,0		194,1	+ 0,2
Mg I ¹²⁷	20,41	(312)?		313,4	+ 0,4?		327,7	+ 4,9(?)
Ca I	30,47	242	$\frac{4765}{\mu}$	236,4	- 2,4	$\frac{5220}{\mu}$	243,3	+ 0,5
Sr I	51,85	173,9	+ 80	171,9	- 1,2	+ 72	172,7	- 0,7
Ba I	65,98	?		152,2	?		151,1	?
Mg Au	21,40	308					309,0	+ 0,3
Ca Au	33,25	221				$\frac{5220}{\mu}$	222,0	+ 0,4
Sr Au	60,83	153,2				+ 65	150,8	- 1,6
Ba Au	81,16	128,8					129,3	+ 0,4

des exemples de diminution de r_e pour des masses atomiques croissantes, dans une série de corps homologues. Ils sont rares. Citons pourtant Ca F ($r_e = 2,02$) et Ca Cl ($r_e = 1,86$). Mais ces valeurs elles-mêmes sont incertaines.

Les mesures par microondes de HONIG et MANDEL (7) sur les halogénures alcalins fournissent par contre des valeurs de r_e qui croissent régulièrement quand on avance, soit dans la série des halogènes, soit dans celle des alcalins. Il en est de même de toutes les mesures par diffraction électronique que cite HERZBERG.

Il serait donc particulièrement intéressant d'essayer une étude d'une autre bande de Au Sr et d'une bande de Au Ba ; surtout de vérifier par une autre méthode -par microondes par exemple- les valeurs de B_e que nous avons trouvées.

Pour Au Mg, J. RUAMPS (21) indique $2,12 \text{ \AA}$; mais je ne suis pas d'accord sur la formule qu'il utilise pour la distance des têtes. Correction faite, on obtient $r_e = 2,52 \text{ \AA}$, valeur cette fois un peu forte puisqu'il n'a pas été tenu compte des termes en D dans l'analyse. Le résultat est donc finalement inférieur à celui que nous obtenons pour Au Sr, et à fortiori pour Au Ca.

On tirerait aussi d'intéressants renseignements du spectre de Au Be, qui très probablement existe. Mais la toxicité du beryllium est telle qu'on ne peut envisager de l'utiliser sans protections appropriées dans un laboratoire que fréquentent des étudiants encore inexpérimentés.

II - Conclusion

Les difficultés rencontrées au cours de cette étude m'ont amené à consacrer une grande partie de mon temps à l'amélioration des appareils et des méthodes, du double point de vue de la précision et de la commodité. Des progrès substantiels ont été accomplis, mais il reste encore beaucoup à faire, en particulier pour prolonger les spectres dans l'ultraviolet et surtout dans le proche infrarouge ; dans cette région, ils sont sans doute très riches pour les molécules lourdes, et, même avec une faible dispersion, on atteint une précision convenable, les mesures une fois traduites en nombres d'ondes. Même dans le visible, on peut encore avec profit doubler ou tripler le pouvoir de résolution.

Beaucoup de questions soulevées par ces trois spectres restent obscures ; les études de molécules diatomiques lourdes auxquelles on aimerait se référer sont rares, et pour la plupart datent d'une trentaine d'années. On peut penser que dans ces molécules les atomes gardent en grande partie leur individualité ; en particulier le nombre quantique atomique J_a doit rester défini pour chacun d'eux, menant aux couplages de HUND (c) et (e), dont on ne connaît que peu d'exemples. Il serait donc utile d'accumuler d'abondantes données expérimentales en recherchant de nouvelles molécules, et en reprenant même par des moyens modernes comme l'ont fait RICE et KLEMPERER (17) certaines des études de l'époque héroïque de la spectroscopie moléculaire.

Il conviendrait aussi de procéder à une étude systématique du four de King en tant que source ; un simple examen des spectres ou de leurs enregistrements semble bien montrer que de deux branches superposées, l'une s'efface au profit de l'autre : celle qui correspond à la transition entre les niveaux les plus bas n'élimine-t-elle pas sa concurrente ? et dans ce cas le rôle des couches froides à l'extrémité du four n'est-il pas primordial ? Si paradoxal que cela puisse paraître, la répartition des intensités est peut-être moins

conforme aux lois théoriques de l'équilibre thermique dans un four de King que dans une source entretenue par décharge électrique. L'emploi de toute méthode photométrique est subordonné à cette étude préalable, déjà amorcée par les travaux de FLOYD et KING (2).

En comparaison de ces questions, les résultats numériques eux-mêmes n'ont qu'une importance secondaire. Malgré les multiples incertitudes et sans doute aussi les quelques erreurs que nous n'avons pu écarter, ils doivent cerner d'assez près la réalité. Les décimales illusoires ont été systématiquement supprimées, les marges d'erreur indiquées sont pessimistes. Nous avons insisté sur les quelques anomalies ; mais il faut noter aussi que de nombreux contrôles par recoupement ont fourni des résultats très satisfaisants.

PLANCHES HORS TEXTE.

Légendes des planches hors-texte.

I - Première séquence floue du système B de Au Ca.

La structure très serrée et bien nette du côté des hautes fréquences montre que, bien qu'il soit fort difficile de préciser la position de têtes trop peu contrastées, certains niveaux de rotation n'en sont pas moins définis avec beaucoup de précision.

A droite, la raie de résonance du calcium :

Mesure : $15\,210,13\text{ cm}^{-1}$ soit $6\,572,76\text{ \AA}$

Longueur d'onde exacte : $6\,572,78\text{ \AA}$.

II - Bande O-O du système B de Au Ca.

On n'observe qu'une paire de têtes, P et Q d'après les profils photométriques (fig 20). Cependant, à $15\,045\text{ cm}^{-1}$, la valeur de $B' - B''$ change subitement, si on rapporte la structure de rotation à la tête P. A $15\,054\text{ cm}^{-1}$, on observe les raies supplémentaires introduites par une perturbation de rotation.

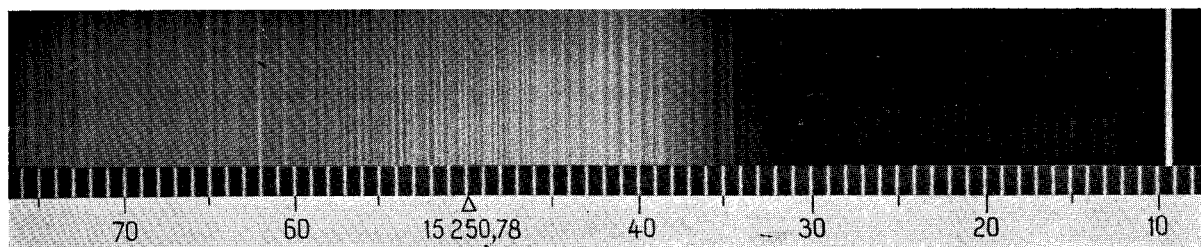
III - Bande O-1 du système B de Au Ca.

On n'observe les têtes d'aucune autre bande de la séquence, et il est même difficile de déterminer la position exacte de la tête P de celle-ci. Mais l'analyse de rotation (p 106) mène à des conclusions étonnantes : de nombreuses bandes sans tête se superposent à la bande O-1.

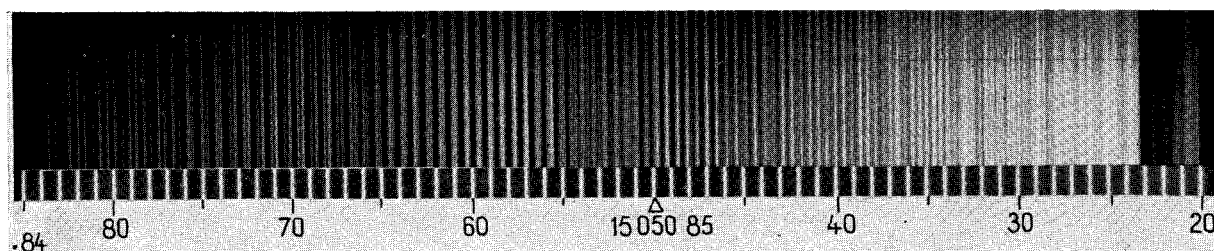
IV - Une bande A' de Au Ca (?)

Là où le spectre à moyenne dispersion montrait une augmentation légère de l'intensité, on constate que des raies de rotation serrées remplacent très provisoirement la structure large, correspondant aux niveaux élevés des bandes précédentes. Est-ce bien une bande ? Il est difficile en tous cas d'en trouver la tête.

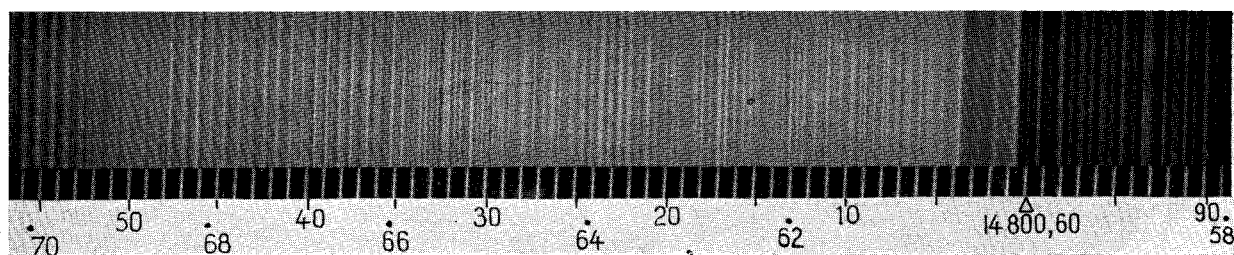
PLANCHE I



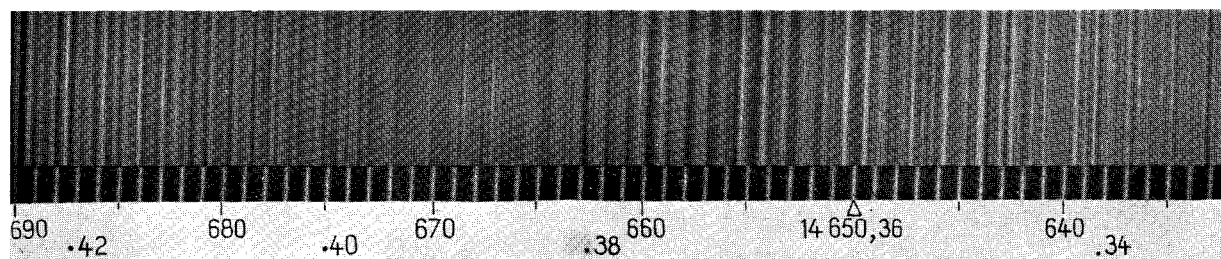
I. — Première séquence floue du système B de AuCa.



II. — Bande 0 — 0 du système B de AuCa.

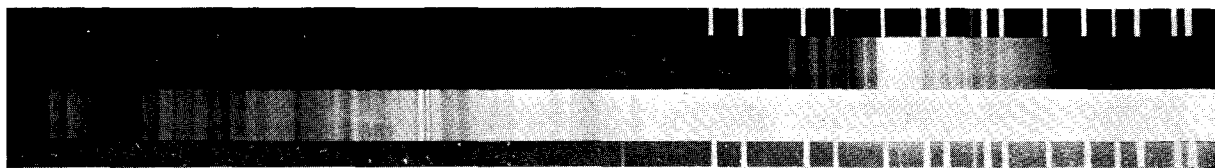


III. — Bande 0 — 1 du système B de AuCa.

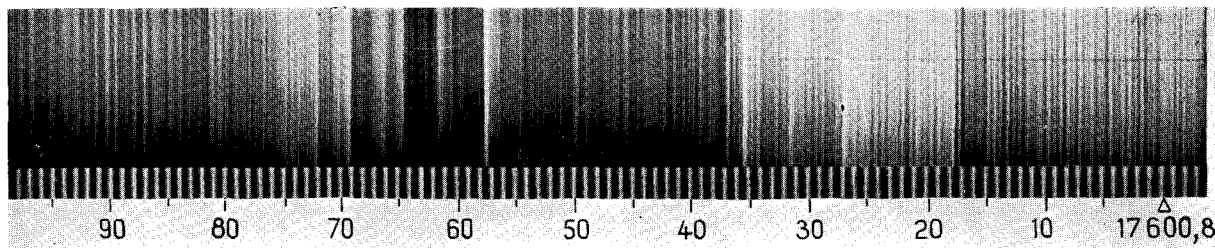


IV. — Une bande A' (douteuse) de AuCa à forte dispersion.

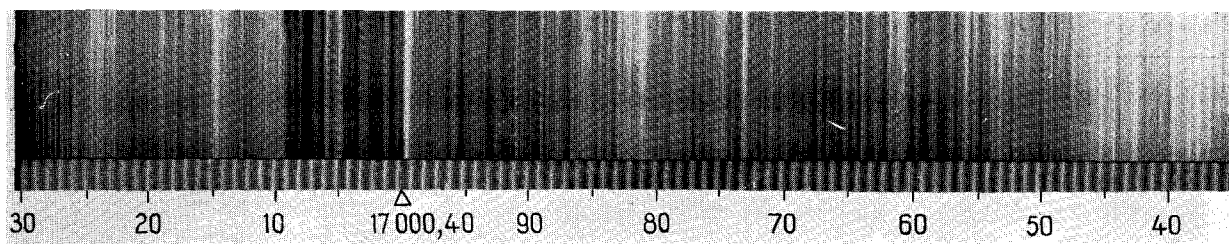
PLANCHE II



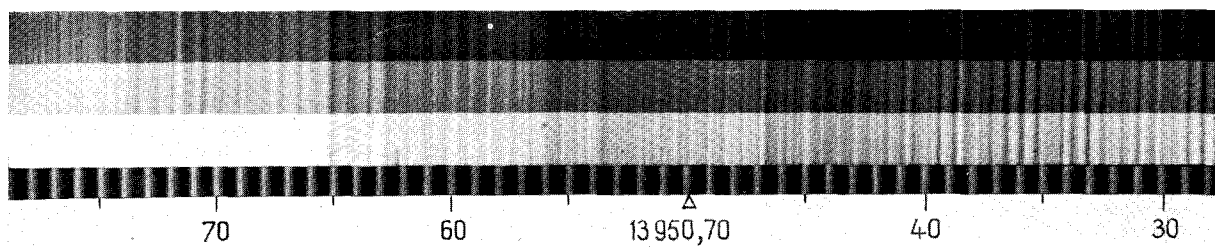
V. — Ensemble du système C de AuCa (Cojan).



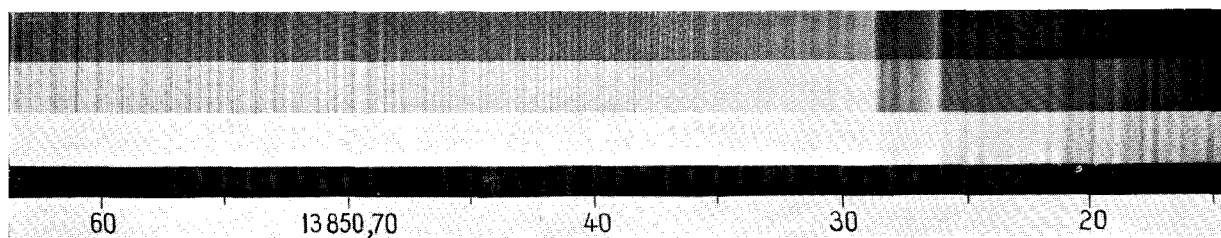
VI. — Fragment du spectre C de AuCa.



VII. — Autre fragment du spectre C de AuCa.



VIII. — Séquence du système B de AuSr vers $7\,170\text{ Å}$.



IX. — Bandes $0-0$ et $1-1$ du système B de AuSr.

Légendes des planches hors-texte (Suite)

V - Ensemble du système C de Au Ca (Cojan)

Faisant suite aux bandes de Au_2 (7), que l'on reconnaît à gauche du 3e cliché, voici à 1800° C et 2200° C environ le système C de Au Ca. Remarquer les bandes en ruban (une en particulier très intense dès 1800° C) et les bandes à allure de raies.

Etalonnage : lampe au néon. Le rouge est à droite.

VI - Fragment du spectre C de Au Ca

Un fond de raies de rotation peu serrées dont la tête semble être à $17\,541,7\text{ cm}^{-1}$, une bande en ruban large, d'autres étroites, des groupes de têtes très proches ; on suit peut-être dans celui de gauche une inversion du sens du dégradé ; mais peut-être aussi s'agit-il du spectre de $(Au\,Ca)_2$.

VII - Autre fragment du spectre C de Au Ca

La tête à $17\,009,5\text{ cm}^{-1}$ marque le début d'une structure de rotation qui se prolonge pendant plus de 100 cm^{-1} ; on observe aussi plusieurs bandes à allure de raies, en particulier à $16\,999,7\text{ cm}^{-1}$.

Les raies de résonance du sodium, à $16\,973,4$ et $16\,956,2\text{ cm}^{-1}$, sont assez peu intenses pour ne gêner en rien l'observation du spectre.

VIII - Séquence du système B de Au Sr vers 7170 Å

Trois poses différentes lors de l'agrandissement permettent de ne perdre aucun détail, ni dans les parties claires, ni dans les parties sombres du spectre.

IX - Bandes 0-0 et 1-1 du système B de Au Sr

La méthode d'agrandissement est la même que pour VIII. L'enregistrement de la bande (0-0) révèle une structure de rotation incroyablement détaillée et compliquée.

REFERENCES

- 1 - J. FACHE, Diplôme d'Etudes Supérieures, Lille 1960
- 2 - A. FLOYD et R. KING, Journ. Opt. Soc. of America 45, p. 249 (1955)
- 3 - H. GIROZ, Bulletin Soc. Franc. Electriciens, 6e série, IX (1949)
- 4 - C. HABUSLER, Y. CORNET, P. BARCHIEWITZ, J. Phys. Rad. 21, p 809(1960)
- 5 - G. HARRISON, M.I.T. Wavelength Tables (NY 1952)
- 6 - G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure (1950)
- 7 - A. HONIG, M. MANDEL, M. STITCH, Ch. TOWNES, Phys. Rev. 96, p 629 (1954)
- 8 - B. KLEMAN, S. LINDKVIST, L.E. SELIN, Arkiv för Fysik, 8, p. 505 (1954)
- 9 - W. KLEMPERER, S. RICE, Journal of Chem. Physics, 26, p 618 (1957)
- 10 - K. KRASNOV, A. MAKSIMOV, Optika i Spektrosk. 8, n° 3, p 403 (1960)
- 11 - LANDOLT-BÖRNSTEIN, Atome und ionen (Springer 1950)
- 12 - F. MORGAN, Physical Review, 49, p 47 (1936)
- 13 - R. MULLIKEN, Rev. of Modern Physics, 3, p 89 (1931)
- 14 - A. PARKER, Physical Review 46, p 301 (1934)
- 15 - D.H. RANK, Advances in Spectroscopy I (New York 1959), p. 76
- 16 - G. RASIGNY et P. ROUARD, Journ. Phys. et Radium 23, p 211 (1962)
- 17 - S. RICE, W. KLEMPERER, Journ. of Chem. Physics 27, p 573 (1957)
- 18 - G.D. ROCHESTER, Proc. of the Royal Soc. of London 167, p 567 (1938)
- 19^b - B. ROSEN, Atlas des longueurs d'ondes des bandes des molécules diatomiques (Hermann, 1952)
- 20 - J. RUAMPS, Comptes Rendus Acad. Sciences 239, p 1200 (1954)
- 21 - J. RUAMPS, Thèse, Annales Physique, 4, p 1111 (1959)
- 22 - J. RUAMPS, Thèse, Lille 1957, Documents annexes
- 23 - J. SCHILTZ, Comptes Rendus Acad. Sciences 251, p 682 (1960)
- 24 - J. SCHILTZ, Comptes Rendus Acad. Sciences 252, p 1750 (1961)
- 25 - J. SCHILTZ, Comptes Rendus Acad. Sciences 253, p 1777 (1961)
- 26 - J.H. VAN VLECK, Physical Review 33, p 467 (1929)
- 27 - K. WIELAND, R. NEWBURGH, Helvetica Physica Acta, 22, p 590 (1949)
- 19 - J. ROIG, L. BOURDELET, J. ROUSSEAU, Rev. Opt. 31, p. 286, (1952)

T A B L E D E S M A T I È R E S

	Pages
I INTRODUCTION	1
II APPAREILLAGE	5
Le four de King	5
L'alimentation électrique	11
Le montage optique. Les spectrographes	15
L'étalonnage des spectres	24
Le tirage des agrandissements	41
III ANALYSE DE VIBRATION : Au Ca.....	44
Description d'ensemble des systèmes A et B	44
Classement du système A	48
Classement du système B	52
Système C	54
Récapitulation des états et discussion	60
IV ANALYSE DE VIBRATION : Au Sr	65
Système A	65
Système B	68
Système C	73
Bandes non classées	75
Récapitulation des états et discussion	77
V ANALYSE DE VIBRATION : Au Ba	78
Classement du système A	78
Système A'	81
Classement du système B	84
Récapitulation des états et discussion	84
VI STRUCTURE DE ROTATION ET BRANCHES D'UNE MÊME BANDE ..	89
VII INTENSITÉ DES BANDES AU VOISINAGE D'UNE TÊTE DONT LA STRUCTURE DE ROTATION N'EST PAS RÉSOLUE	94
VIII ÉTUDE DES RAIES DE ROTATION DANS LES RÉGIONS OU LA STRUCTURE EST RÉSOLUE	105
Recherche d'une méthode	105
Bande $17\ 228,5\ \text{cm}^{-1}$ du spectre C de Au Ca	106
Hésitation sur la position de la tête	111
Mesures sommaires sur d'autres bandes C de Au Ca	115
Bande 0-0 du système B de Au Ca	116
Bande 0-1 du système B de Au Ca	124
Discussion et conclusions concernant Au Ca	127
Bande 0-0 du système B de Au Sr	129

IX	FORMATION DES BANDES EN RUBAN	132
X	RECAPITULATION DES RESULTATS ET CONCLUSION	134
	Comparaison à des molécules analogues	134
	Conclusion	138
	Planches hors texte	140
	Références	144
	Table des matières	145

S E C O N D E T H E S E

Propositions données par la Faculté

LA SPECTROMETRIE DE MASSE.

Vu et approuvé

Lille, le 19 Septembre 1962

Le Doyen de la Faculté des Sciences de
Lille

PARREAU

Vu et permis d'imprimer
Lille, le 22 septembre 1962
Le Recteur de l'Académie de Lille

DEBEYRE

