FACULTE DES SCIENCES DE LILLE

50376

it have been been and the

DIPLOME D'ETUDES SUPERIEURES DE SCIENCES PHYSIQUES

Michel COLLETTE

ETUDE DU SPECTRE D'EMISSION DE LA MOLECULE Au- Sn.



50376

5

55

soutenu le 27 Juin 1963

DEVANT LA COMMISSION D'EX /MEN : M.WERTHEIMER

M.BECART M.SCHILTZ. Je remercie tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont aidé dans mon travail et ont bien voulu discuter des difficultés que je rencontrais au cours de cette initiation à la recherche expérimentale.

Je remercie en particulier M. SCHILTZ qui a dirigé ce travail et qui m'a toujours prodigué avec beaucoup de patience et de gentillesse, ses conseils et ses explications, ainsi que Messieurs WERTHEIMER et BECART qui ont bien voulu avec lui constituer le Jury.

#### INTRODUCTION

Le but de ce travail a été de mettre en évidence l'es systèmes de bandes de la molécule Au-Sn dont l'existence a été révélée il y a quelques années au spectrographe de masse (9)

Nous passerons d'abord en revue le matériel utilisé, les méthodes employées (nous avons essoyé d'insister en particulier sur l'étalonnage des spectres ) et les difficultés inévitables, rencontrées au cours de la phase de recherche . Puis, nous rendons compte de 2 séries d'expériences :

- étude "grossière" au spectrographe Cojan faiblement dispersif qui permettra de classer 3 systèmes dont deux sont attribuables avec certitude à Au - Sn ,

- étude "fine" de l'un des systèmes au spectrographe à réseau BAUSCH et LOMB , beaucoup plus dispersif.

Enfin nous donnons l'analyse de vibration des bandes obtenues et la formule qui en représente le mieux les principaux termes.

Les numéros entre parenthèse renvoient aux références situées en dernière page, avant les planches des agrandissements. Les notations employées sont classiques.

#### CHAPITRE I

#### APPAREILLAGE ET METHODES EXPERIMENTALES

#### A - LES APPAREILS

Nous avons utilisé les appareils décrits dans la thèse de M.SCHILTZ (1) qui a amélioré le matériel utilisé déjà par M.RUALPS(2).

Donnons-en brièvement la liste.

I°) Le four de King

Alimenté par un circuit électrique qui peut fournir des puissances allant jusqu'à 15 kilowatts (avec des courants de l'ordre de 1000 ampères ), le four est refroidi par une circulation d'eau -C'est le refroidissement qui limite la puissance que l'on désire utiliser ; en fait nous n'avons pas dépassé 8,5 kilowatts .

Il communique avec une installation à vide d'une part et avec une bouteille d'argon d'autre part. Ce dispositif, par un jeu de robinetspermet de doser à volonté la pression d'argon à l'intérieur du four.

Nous avons utilisé le four de carbone dit court, de 80 millimètres de longueur et de 7 millimètres de diamètre intérieur, dimensions qui ont bien convenu à notre étude. A température donnée (vers 2500°C) et en particulier sous une faible pression d'argon (3 ou 4 cm de mercure), la densité de vapeur est suffisamment importante pour permettre des poses de l'ordre de 2 minutes.

Un système de miroirs, placé à l'arrière du four, permet d'observer pendant la pose le comportement du globule, en particulier sa vitesse de volatilisation, et d'envoyer un faisceau lumineux sur un spectrographe à prismes de très faible dispersion, destiné à surveiller l'apparition ou la disparition du spectre de bandes.

#### 2°) Un spectrographe Cojan .

Il permet une étude préliminaire des spectres à faible dispersion et sous une pression relativement forte de l'ordre de 1 kilogramme per cm<sup>2</sup>. La dispersion moyenne sur toute l'étendue du spectre est de l'ordre de 30 Å / mm pour une longueur utile de film de 12 cm. environ.

-1-

3°) <u>Un réseau à échelette Bausch et Lomb</u> (2160 traits par millimètre sur une longueur de 65mm.)

-2-

Il permet une étude plus précise des spectres. Du fait du grand pouvoir dispersif de ce réseau (2 Å /mm dans l'infra-rouge ) il est nécessaire d'abaisser la pression d'argon entre 2 et 6 cm de mercure afin d'obtenir des raies suffisamment fines. Inversement , l'augmentation de pression élargit les raies et ceci justifie l'emploi de pressions plus élevées (1kg/cm<sup>2</sup>) avec le spectrographe COJAN dont la dispersion est 15 fois plus faible en moyenne .

Dans la région infra-rouge que nous evons étudiée, un film de 25 cm permet d'explorer 400  $\mathring{\lambda}$  à peine .

#### 4°) Un pyromètre optique -

Cet instrument de mesure des hautes températures nous a permis d'établir une correspondance entre la puissance électrique fournie et la température du four.

## 5°) Un étalon de Pérot et Fabry.

De 0,5 millimètre d'ópaisseur, cet étalon fournit des cannelures distantes de 1 cm<sup>-1</sup> dans l'échelle des nombres d'ondes pour l'étalonnage des spectres à grande dispersion. La source utilisée est un arc au charbon. La lampe à ruban , nécessaire pour régler la mise au point et l'axe du système par autocollimation nous obligeait à poser pendant 30 minutes. L'emploi de l'arc au charbon a permis de ramener ce temps à 5 minutes.

## 6°) Le montage optique extérieur au spectrographe -

La figure 1 représente le dispositif optique utilisé pour éclairer la fente du spectrographe, dispositif décrit par M.SCHILTZ(1): "La lentille de four L<sub>1</sub>, portée par l'enceinte aussi près que possible de la glace de sortie, donne une image de l'extrémité éloignée A du four sur le diaphragme à vis  $D_2$  accolé à  $L_2$ . La lentille  $L_2$  forme l'image de l'extrémité proche B sur la fente  $F_2$  du spectrographe. La lentille  $L_3$  forme sur L<sub>4</sub> une image de  $D_2$  qui doit couvrir le réseau aussi exactement que possible , afin de ne perdre ni clarté, ni pouvoir de résolution "....

Lorsqu'on veut étalonner un film , on utilise une lampe spectrale qu'on place devant le four, le plus près possible de celui-ci



.

devant la lentille de sortie du faisceau L1

A ce moment, d'une part, la partie du montage située à droite de zz' sur la figure 1 doit rester inamovible : tout déplacement de la lentille  $L_2$  en particulier entraînerait un déplacement des raies pouvant aller jusqu'à 0,4 Å . D'autre part, la lentille  $L_2$  doit être couverte de la même façon que par le faisceau lumineux qui sortait du four : en effet, la lentille  $L_4$  étant conjuguée de  $L_2$  par rapport à  $L_3$ , si  $L_2$  est couverte,  $L_3$  le sora également. Or il n'en est plus ainsi lorsqu' on a placé la lampe spectrale qui, théoriquement, devrait se trouver exactement à l'endroit de la source émettrice, le four. Un tel décalage (de l'ordre de 8 à 10 cm), pouvait conduire à un déplacement des raies de référence (Hacusler, Cornet, Barchewitz - 3 ).

Par conséquent, pour remédier à cet inconvénient, nous avons monté, sur une suggestion de M.SCHILTZ, <u>une lentille devant la</u> <u>lampe spectrale, solidaire de celle-ci mais règlable</u> – comme l'indique la figure 1 bis – qui permet de mettre l'image virtuelle de la lampe à l'emplacement du four.

On pourrait songer à déplacer la four et à mettre la lampe spectrale à sa place. Notons d'abord que le four est très lourd, qu'il ne pout être déplacé de façon suffisante car il est tenu en avant et arrière par de grosses tresses de cuivre qui apportent le courant. D'autre part, même en supposant un tel déplacement con**r**emable, il faudrait , à chaque fois, règler l'alignement du faisceau sortant du four avec les différentes lentilles afin que le réseau soit bien éclairé ! c'est une opération longue et délicate.

N tons enfin que pour les perties visibles et ultra-violettes nous avons utilisé le film Kodak Tri-X – le film Plus-X s'étant révélé insuffisamment sensible – , et dans les parties infra-rouges le film Kodak infra-rouge qui permet d'explorer jusqu'à la limite de 9000  $\mathring{\lambda}$  environ.

#### B - LES METHODES

I°) Le tirage des agrandissements.

Le tirage des agrandissements a été effectué sur papier extra-dur. Afin de ne pas être gêné par le grain photographique, nous avons appliqué la méthode de Zeeman décrite par M.SCHILTZ : il s'agit de la translation du papier photographique pendant la pose parallèlement aux têtes de bandes que l'on veut obtenir.

-3-

Malheureusement , les têtes étudiées n'étaient pes en général suffisamment intenses et fines pour qu'on puisse obtenir une translation parfaite et nous ne pouvions nous fier aux cannelures, un peu obliques pour la moindre imprécision de centrage.L'aspect des agrandissements (cf. planches ) est moins satisfaisant que lorsque des raies de rotation nettes et fines permettent de régler la translation avec une grande précision.

2°) Etalonnage des spectres à faible dispersion (Spectrographe Cojan )

Nous avons utilisé la lampeZinc - Mercure - Cadmium pour les parties visibles et ultra-violettes et les lampes à Néon et à Krypton dans l'infra-rouge.

Sur le film, le comparateur à deux microscopes permet de pointer à 5 microns près les abscisses x des raies et des têtes de bandes. On essaie alors à l'aide des raies de référence de traver la courbe  $\lambda = f(x)$ . On procède de façon empirique, On connaît, d'une part, la longueur d'onde exacte de quelques raies **a**u début de la région à explorer et on sait, d'autre part, que la courbe à l'allure d'une branche d'hyperbole. A partir des quelques raies connues, on trace donc un morceau de la courbe que l'on prolonge un peu dans la direction prévue

Sur ce dernier fragment, à l'abscisse des raies suivantes, on lit les longueurs d'ondes supposées. Si elles correspondent à une réalité, on peut d'une part connaître leurs longueurs d'ondes exactes dans les tables (4) et préciser la courbe, d'autre part on est sûr du tracé de la courbe.

On procède ainsi par tâtonnements et, de proche en proche, on construit la courbe entière (cf. figure 2 ).

Cette courbe  $\lambda = f(x)$  ne donnerait qu'une précision médiocre si on y lisait directement les longueurs d'ondes des têtes de bandes. On utilise alors un graphique différentiel. sur la courbe  $\lambda = f(x)$ , dans la région où se trouvent les têtes, on trace la tangente à la courbe et on relève sa pente a (cf. fig.2). On construit alors la courbe Y =  $\lambda$  - ax = f(x), (cf. figure 3) à grande échelle, sur laquelle, connaissant l'abscisse de la courbe, on lira la quantité y; on déduira ainsi la longueur d'onde cherchée  $\lambda = Y + ax$ 





Dans les cas les plus défavorables , la tête étant pointée à 5 microns près environ ; l'erreur sur la longueur d'onde peut atteindre 5  $\Lambda$  (soit 10 cm<sup>-1</sup> dans l'infra-rouge vors 7000  $\Lambda$ ). Cette erreur est supérieure à celle que l'on supposait antérieurement (0,75  $\Lambda$  pour 5 microns ). Le graphique ci-dessous représente schématiquement une tête et au-dessous son profil dans l'échelle des intensités.





-5-

Une tête a donc une certaine épaisseur , elle est mal définie et se pointe beaucoup moins facilement qu'une raie . La planche I représentant le spectre à faible dispersion 10 fois plus grand que sur le film et la figure 6 sont aussi très instructives à cet égard.

3°) Etalonnage des spectres à grande dispersion (spectrographe Bausch et Lomb).

Nous n'avons étudié qu'une région dans l'infra-rouge. Nous avons utilisé le néon (pose de 1 à 2 secondes) et l'argon car les raies du Krypton se sont montrées rétives malgré une pose de 10mn.

La méthode d'étalonnage est sensiblement différente ici. On connaît les longueur d'ondes, donc les nombres d'ondes rapportés au vide, des raies de référence par l'étude préalable à faible dispersion. Par ailleurs, le cache-fente du spectrographe est conçu de telle façon que les raies débordent à moitié sur les cannelures . Au comparateur à deux microscopes, on mesure alors les abscisses de chaque raie, des trois cannelures qui la précèdent et des trois cannelures qui la suivent (dans le but d'avoir le plus de précision possible). Sachant que les cannelures sont équidistantes de 1cm<sup>-1</sup> (à très peu de chose près : il faudrait tenir compte de la pression dans la pièce et des conditions particulières de chaque règlage de l'étalon ) -



on trage alors un graphique donnant l'abscisse x en fonction de 6 divisions équidistantes représentant les 6 cannelures (cf. figure 4 ). Connaissant l'abscisse de la raie, on en déduit sa position dans l'échelle des nombres d'ondes et on peut déterminer exactement les nombres d'ondes des cannelures voisines et leur excédent fractionnaire commur. E.

En traitant de même toutes les raies de référence, on peut tracer un graphique donnant l'excédent fractionnaire E en fonction du nombre d'ondes des cannalures (cf. fig.5).

Ayant repéré alors sur les agrandissements les numéros des cannelures en nombres d'ondes (cf les différents agrandissements à la fin ), on peut attribuer dans une assez grande région (de 50 à 70 cm<sup>-1</sup> ) le même excédent fractionnaire . On peut alors lire le nombre d'ondes d'une tôte en interpolant linéairement entre deux cannelures : on atteint aisément pour les têtes nettes une précision d'un dixième de cm<sup>-1</sup> . Dans les tableaux de mesure, le chiffre des centièmes sera indiqué quand il ne paraître pas totalement illusoire ; mais il restera toujours douteux.

-6-

#### CHAPITRE II

LES CONDITIONS EXPERIMENTALES (ou les imprévus expérimentaux )

#### I°) Stabilité du globule dans le four de carbone.

-7-

Pour étudier le spectre de la molécule d'or et d'étain, on introduit dans le four un petit parallélépipède rectangle de 5 à 6 mm de long, fabriqué avec une feuille d'or enveloppant un grain d'étain . Sous l'action de la chaleur, il se forme un globule de métal rougeoyant qui, après refroidissement, conserve sa forme solide, brillante, argentée, de deux à trois millimètres de diamètre. Un tel globule dura plusieurs mois lors de l'étude à faible dispersion, sous une pression de l'ordre de 1 à 1,8 kg/cm<sup>2</sup> et à des températures variant de 2000° à 3000°, sans avoir besoin de recharger le four .

Au bout de trois meis , nous avons dû démonter le four afin de le nettoyer. Lorsque nous avons recommencé les expériences nous avons constaté que, arrivée sous sa forme liquide, le <u>alobule ne restait</u> <u>pas en place mais s'écoulait dans le fond du four, légèrement incliné :</u> l'axe <sup>du</sup> système optique n'est pas parfaitement horizontal . Ce phénomène se reproduisit plusieurs fois : <u>peut-être, sous l'action</u> <u>d'expériences répétées à hautes températures, le carbone s'était-il</u> <u>transformé en graphite , plus dur, dont la surface moins rugueuse ne</u> <u>retenait plus suffisamment le globule liquide.</u>

Deux solutions s'offraient alors :

a) La première, déjà employée par M.SCHILTZ, consiste à creuser, à l'aide d'une fraise de dentiste, <u>une cavité dans la paroi</u> <u>du four</u> afin d'y loger le globule. Ce travail est très délicat : la paroi n'a qu'un ou deux millimètres d'épaisseur et tout faux mouvement risque de briser le four, très fragile ; d'autre part, le diamètre trop petit du four ne permet pas de voir ce que l'on fait. Nous avons essayé cette solution mais sans succès. D'ailleurs, la présence de cette cavité est un point de faiblesse : par la possibilité de percement du four (cf. paragraphe suivant ), - au point de vue électrique (cet endroit est moins chauffé, le courant l'évite ) et répartition de la chaleur.

-8-

b) l<u>a seconde solution</u>, pour laquelle nous avons opté, consiste à <u>coïncer la bulle de métal liquide entre deux morceaux de carbone</u> semi-cylindriques 5mm. de longueur et de 1 mm d'épaisseur environ, ayant une surface plane d'un côté , et, l'autre côté, épousant la forme circulaire du four.



les Nous avons découpés dans des morceaux de charbon d'arc ramenés au diamètre voulu, fendus en deux à la scie, puis usés sur une meule ou une lime pour diminuer leur épaisseur. Enfin, ils sont portés, avant usage, à 2000° (puissance de 4 à 5 kw ) pendant 5 minutes dans le four, sous pression d'argon réduite afin d'effectuer une distillation énergique de toutes les impuretés.

Cette solution assure sans doute un meilleur contact électrique et une meilleure répartition de la chaleur mais elle oblige à diaphragmer avec soin la lumière sortant du four et provenant de ces morceaux de carbone. Cependant, dans la mesure où ils sont bien plus petits que le globule cet inconvénient est mineur.

2°) Percement du four.

Un peu plus tard, nous nous sommes aperçus, en chauffant dans les mêmes conditions de température et de pression, que le globule émettait des filaments incandescents dans toutes les directions et remuait fortement sur place.

<u>L'examen du four montra qu'il était percé</u>; un léger sillon sur sa surface intérieure marquait lesendroits occupés **surc**essivement par le globule lorsque le four avait été démonté et remis dans une autre position autour de son axe.

<u>Il semble donc que l'alliage or-étain attaque lentement le carbone</u> à haute température.

3°) Les spectres parasites.

Parfois, pendant la pose, on entend un bruit sec et rapide :

un arc a jailli , dû à de mauvais contacts Sur le film apparaît alors le spectre de bandes de la molécule de carbone (bandes de Swon (5) qui s'imbriquent dans les têtes que l'on veut étudier rendant ainsi le spectre indéchiffrable .

Le globule d'or-étain, sous pression-réduite d'argon, se volatilise rapidement ; au bout de deux minutes, il n'en reste plus qu'un grain de un demi-millimètre de diamètre environ, accompagné d'une poudre fine et grisâtre de carbone, d'or et d'étain sans doute. Cette poudre vient se loger dans le joint d'isolement, créant ainsi un mauvais contact, et un nettoyage complet (long et fastidieux) s'avère alors indispensable.

Notons qu'il nous fallut pratiquement recharger le four après chaque pose de deux minutes.

### 4°) Remplissage du four

Pour introduire les morceaux de carbone et le parallélépipède d'or renfermant l'étain, les pinces ne sont plus suffisamment pratiques. Nous evons fabriqué une petite pelle avec un morceau de clinquant au bout d'un fil de bronze très rigide ; un autre fil de bronza aplati et recourbé à une extrémité permet de pousser dans le four charbons et parallélipipède ou de les en retirer.

5°) Mise au point des raies.

Dans l'infra-rouge (vers 7000 Å ) la mise au point visuelle par la méthode de Foucault n'est plus possible. La lentille  $L_4$  qui couvre le réseau est achromatique pour le jaune ; sa distance focale augmente vers le rouge ; la courbure du film n'est donc plus régulière . Il est nécessaire de faire un film comportant une pose pour chaque position de la lentille puis d'agir sur les vis du chassis qui donnent plus ou moins de courbure au film.

## 6°) Emploi de l'arc au Fer.

Nous avons utilisé le spectre du fer obtenu avec l'arc au fer, se bien que les raies du fer qui déplacent de façon assez importante ne nous servent que de vérification dans notre étalonnage à forte dispersion dans l'Infra-rouge. Sans compter la difficulté d'emploi de cet arc dont la flamme est très peu stable , il ne faut pas oublier :

- d'une part de vérifier que l'intensité du courant qui alimente l'arc ne dépasse pas 5 ampères ,

-9-

- d'autre part, de mettre un filtre rouge de façon à éliminer le spectre du second ordre qui comporte un nombre de raies beaucoup plus important vers 3500 Å .

## 7°) Sensibilité d'ouverture de la fente du spectrographe

Notons enfin qu'il faut agir avec précaution sur l'obturateur et que le bouton molleté qui commande l'ouverture de la fente est très sensible au moindre contact; la fente peut se refermer d'elle-même sous l'effet de légères secousses provoquées, par exemple, par la marche de la pompe à vide ou la circulation d'un poids lourd dans la rue de Valmy.

### CHAPITRE III

Etude à faible dispersion (Spectrogr phe Cojan)

## 1°) Classification des spectres obtenus

Le four contenant un globule d'or et d'étain, et porté à une température variant entre 2000 et 3000° (nous préciserons les conditions expérimentales en détails dans le paragraphe suivant ), nous avons obtenu au spectrographe Cojan , trois systèmes distincts. Nous nous proposons de les appeler :

- a) système A : très ramassé , situé dans l'infra-rouge extrême entre 8600 et 9000  $\mathring{A}$  .
- b) <u>système B</u> : très ramassé également, dans l'infra-rouge entre 6900 et 7400 Å .
- c) système C : très large, il s'étend de 3500 à 4000 A environ dans l'ultra violet proche .

Toutes les têtes sont dégradées vers les grandes longueurs d'ondes.

En réalité, nous avons observé un quatrième système, très large, dans le visible, entre 5000 et 6000  $\stackrel{\circ}{\Lambda}$ ; nous essaierons d'expliquer son origine un peu plus loin.

### 2°) Les conditions expérimentales

Les deux derniers systèmes ont été obtenus sur film I.R. Kodak avec, en référence, les raies du néon et du krypton , le troisième et le quatrième sur film Tri - X avec les raies du zinc, du mercure, du cadmium .(Les deux derniers systèmes apparaissent aussi, surtout à haute température, sur film infra-rouge mais moins nettement ).

Pour étudier <u>l'influence de le température</u> sur l'apparition de ces spectres, nous avons été amenés à tirer 4 films (deux Tri X et deux I.R.)comportant 6 poses . L'augmentation de température obtenue par l'augmentation de la puissance électrique, oblige à <u>diminuer</u> <u>les temps de pose selon une progression géométrique</u> afin de rester dans des expositions correctes. Nous disposions à cet effet d'un

-11-

obturateur muni de vitesses, allant de la seconde au centième de seconde .

La pression était de l'ordre de  $1 \text{kg/cm}^2$ . Il est très difficile de la maintenir rigoureusement constante quand la température augmente : elle varie en effet dans le même sens que celle-ci . La puissance convenable et l'état d'équilibre atteints, il faudrait laisser échapper la quantité d'argon... à chaque pose . De toute façon , au cours des mesures, la pression a varié entre 1 kg/cm<sup>2</sup> et 1,5 kg/cm<sup>2</sup> ( ce qui correspond à un écart de l'ordre de 20 à 30° sur la lecture d'une température ).

En principe, le pyromètre optique permet <u>des mesures de</u> <u>température</u> à cinq degrés près. En fait, la température n'est pas uniforme d'un bout à l'autre du four et varie suivant les pointés. On peut estimer par conséquent que les températures sont connues à 20° près . Donc, sous une pression de l'ordre de 1kg/cm<sup>2</sup>, nous avons pu dresser le tableau 1.

Tableau 1	<u>Puissance</u> : en kW	Température en degr <i>í</i> s celsius	temps de pose pour les 2 séries de		
				1 - 1110	
	3,5	2 030			
	Д,	2 150	10 <sup>mn</sup> 25 s		
	4,5	2 300	2 <sup>mn</sup> 5 s		
	5	2 370	25 s		
	5,5	2 450	5 <b>s</b>	10 <sup>\$</sup>	
	6	2 500	1 s	15	
	6,5	2 560	1/5 s.	1/10s.	
	7	2 620		1/10s /	
	8	2 710		1/100s	
		1.	/ avec diaph	ragmo	

L'obturateur ne donnant pas des temps inférieurs au centième de seconde, les deux cornières poses étaient très surexposées. Nous avons donc mis, sur la lentille projetant l'image du four sur la fente, un diaphragme cent fois plus petit que le diamètre de cette lentille, ce qui permettait, en principe, d'augmenter le temps de pose dans la même proportion. L'amélioration fut légère. Pourtant, le rapport

-12-

entre le premier temps de pose et le dernier était de 6 000 000 . Sans doute n'avons nous pas été suffisamment audacieux et faudrait-il atteindre 100 millions ou même un milliord.

-13-

- Entre ces 6 poses sont intercalées cinq poses comportant les raies de références

. pour le visible et l'ultra-violet : Hg - Zn Cd : 1/10 et 1/25 s

• pour l'infra-rouge : Ne (1/2 s) et Kr (t s) •

3°) Etude du système situé dans le visible

- Il comprend plus de vingt têtes s'étendant de part et d'autre d'une tête centrale située vers 5200 Å ; les séquences semblent s'élargir vers le violet , se rétrécir vers le rouge. Elles sont assez intenses . La température a peu d'influence sur leur apparition ; dès le température la plus basse2000° (correspondant à une puissance électrique de 4kW ) leur structure est déjà nette, mais elle se précise avec l'élévation de température ; les séquences se font plus contrastées.

Ce système se trouvant dans la région occupée par les bandes de la molécule d'or, il était naturel de chercher si on ne pouvait pas effectivement l'attribuer à ladite molécule . Dans ce but , nous avons déterminé les nombres d'ondes de quelques-unes des tôtes les plus intenses et les avons comparés aux nombres d'ondes donnés par les tables de Kleman, Lindkvist et Selin (6) . Nous avons consigné les résultats dans le tableau 2 -

			a lani yi yana ani ya dani shukara sani yani yani yani ya ka ya		
$^{\lambda}$ Å (air)	λ vide	$V = \frac{1}{\lambda}$ vide	$\mathcal{V}$ tables	v. v"	diffé- rence
5453	5454,5	18334	18341 <b>,1</b>	4.10	7,1
5440	5441	18378	18385,2	3.9	7,2 DU
5427	5428,5	18421	18428,8	2.8	7,8
5385	5386,5	18565	18567;9	3.8	2,9
5371	5373	18612	18612,6	2.7	0,6
5359	5361	19654	18656,9	1.6	2,9
5317	5319	18801	18798 <u>,</u> C	2.6	ç
5305	5306	18846	4 م 18843	1.5	2,6
5292	5293	18892	188 <u>07</u> ,8	0.4	4.2
5253	5254,5	19,031	19029,7	1.4	1,3
5243	5242	19078	19075,8	<b>U</b> .3	2,2
5 <b>19</b> 3	5194	19248	19264,3	0,2	15,3
5165	5167	19354	19357 <b>,</b> 7	2,3	3,7
5140	5141	19448	19453,9	0,1	5
5104	5105	19587	19595 <b>,</b> 0	1.1	8
5059	5060	19 762	5 و 19785	1.0	23,5
5019	5020	19919	1992 5 <sub>2</sub> 8	2.0	6,8
4973	4974	20103	20065;3	5.1	37;7
			: • •		5 - <b>11 - 14 - 1</b>
1					ŧ

Tableau 2 : Nombres d'ondes des principales têtes du système visible.

-14-

- Pour calculer les longueurs d'ondes dans le vide nous avons appliqué un coefficient correctif n uniforme :

Ce coefficient varie très peu (pour les longueurs d'ondes dans l'air prises à 15°C ) dans la région étudiée ;les tables donnent en effet

λ	=	5500	o A	n = 1,000 277
		5400	o A	· 27 <b>7</b> 3
		5300	o A	277, 5
		5200	° A	_ 27 <b>7 · 7</b>
		51 00	o A	277 9
		5000	o A	-278 1

Comme on peut le constater, l'accord est en général bon ; la précision de  $10^{\text{cm}-1}$ , très pessimiste, avancée plus haut est certainement inférieure. Les mesures des têtes 1.0 et 0.2, un peu trop imprécises, ont été faites dans une région où le nombre de raies de référence était restreint (il y avait 7 raies en tout ) ; la forme parabolique du graphique différentiel était mal définie sur les branches loin du sommet et il en résulte une moins bonne précision. La dernière mesure est certainement aberrante.

En conclusion, nous <sub>bo</sub>uvons, en toute hypothèse, attribuer de système à la molécule d'or.

4°) Etude du système A -

Il est très ramassé et s'étend sur 300  $\AA$  environ ; il comprend 3 ou 4 têtes, la quatrième étant extrêmement douteuse ; peutêtre en contient-il plus, mais il se trouve à la limite de sensibilité du film vers le rouge ; il est donc impossible de le savoir .

Il est bien plus intense que le système précédent et s'étend de part et d'autre d'une tête centrale avec une tête ou deux de chaque côté de celle-ci . Quand la température s'élève les têtes les plus pâles se précisent, la molécule étant de plus en plus excitée ; mais dès 4 kW , on aperçoit déjà trois têtes certaines. Nous avons mesuré celles-ci en rapportant les longueurs d'ondes et les nombres d'ondes au vide , en appliquant le coefficient  $n = 1,000 \ 275$  (cf· tableau 3).

Caractéristique	λa	λv	$\gamma v = 1/\lambda v.$	difîć <b>rence</b> , moyenne
flome	8 992 8 980	8 996 8 983	11 118 11 132	222
nette	8 812 8 808	8 814 8 810	11 345 11 350	177
floue	(3) 8 677	8 679	11 525	

TABLEAU 3.

La troisième tête est très floue . Les deux nombres d'ondes donnés pour chacune des autres têtes correspondent à l'abscisse maxima et minima trouvées au comparateur à deux microscopes pour une série de 5 mesures. A partir de la tête la plus intense la largeur des bandes (vu le peu de mesures disponibles ) diminue ce qui correspond à la réalité .

Une étude plus complète nécessitera l'emploi d'une cellule photo-électrique au sulfure de plomb.

5°) Etude du système B.-

Il q une intensité plus forte que le précédent, lus forte que le premier (système visible ) et le suivant(ultra-violet proche ). Sa structure est identique à celle du système A : la tête centrale est cependant plus nette . On aperçoit 6 têtes :

la première (située vers le violet ) et la dernière(vers le rouge ) sont douteuses ,

L'augmentation de température de (2000° à 3000°C) ne fait pas apparaître de têtes nouvelles mais précise celle déjà existantes.

Les séquences, dégradées vers le rouge, s'amincissent vers les grandes longueurs d'ondes. Nous avons dressé le tableau 4 en rapportant longueurs d'ondes et nombres d'ondes au vide avec n = 1,000 275.

-17-

Caractóristiques	$\lambda_{\mathbf{a}}^{\prime}$	· ۲ ،	V v	différences moyennes
douteuse	(1) 7438	7440	13 440	210
sure mais floue	(2) 7307,5 7308	7309 <b>,</b> 5 7310	13 680,5 13 679	
la plus intense	(3 71 9 <b>9</b> (3 71 99 <b>, 5</b>	7 201	13 887	207
sure mais floue	(4) 7112 7108	7 114 7 110	14 057 14 065	166
sure très floue	(5) <sup>7028</sup> 7026,5	7 030 7 228,5	14 225 14 228	
douteuse	(6)6962,5	6 964,5	14 359	155

TABLEAU 4

-- Les deux valeurs données pour certaines têtes, suffisamment nettes, correspondent encore à deux mesures extrêmes au comparateur à deux microscopes.

6°) Etude du système C.

Une dizaine de têtes de séquences très larges, peu intenses, s'étendent dans l'ultra-violet proche (3500 - 4500 Å ) formant le système  $\varpi$  .

Sans doute s'étend-il plus loin dans l'ultra-violet mais la sensibilité du film qui s'arrête vers 3500  $\stackrel{\circ}{A}$  ne permet pos de le constater.

Il ne commence à devenir vraiment visible que pour des températures assez élevées (2600°) soit une puissance électrique de 6,5 à 7 kW ).

Lorsqu'il apparaît avec les bandes de Swan

(bandes de  $C_2$ ), très nombreuses dans cette région, il est très difficile à distinguer. La molécule d'or et d'étain est très lourde (masse atomique de l'or : 197, de l'étain : 120). Ceci expliquerait que la structure de vibration n'apparaisse qu'aux hautes températures nécessaires pour exciter suffisamment la molécule.

Nous n'avons pas eu le temps de nous consacrer à l'étude de ce système. Une optique de quartz serait de toute façon nécessaire à une étude pprofondie.

7°) <u>CONCLUSION</u> : Le système B semblait le plus intéressant a priori : têtes assez intendes, différences entre séquences (cf. tableau 4) qui diminuent régulièrement ... donc structure de vibration assez nette. C'est donc sur ce système que nous avons décidé de porter tous nos efforts en entreprenant son étude à grande dispersion à l'aide du spectrographe Bausch et Lomb .

-18-

#### CHAPITRE IV

ETUDE A GRANDE DISPERSION DU SYSTEME B DE Au-S $_{\mathbf{n}}$ 

(Spectrographe Bausch et Lomb )

#### 1 - Conditions expérimentales.

Nous avons opéré dans des conditions que nous avons déjà précisées (notamment en ce qui concerne la pression ):

- pression de 2 à 6 cm de mercure,

- température de l'ordre de 2250° (puissance électrique : 5  $_{\rm kw}$  ),

-19-

- temps de pose : 2 minutes, durée au bout de laquelle le globule est pratiquement volatilisé, ce qui explique que nous étions obligés de recharger le four avant chaque pose,

- ouverture de la fente du spectrographe 3/100° de mm.

Quatre séquences ont pu ainsi être mises en évidence, du violet au rouge : 1-0, 0-0, 0-1 et 0-2, appellations que nous justifierons par la suit

Rappelons que le four employé était neuf.

Le peu de temps pendant lequel nous avons disposé de l'ancien four avant percement, nous a permis d'observer une cinquième séquence 2-0, notamment lors d'une pose où la température atteignait 2500° (puissance 4,5 kilowatts ).

Malheureusement, d'une part cette séquence était **très** p**a**le et d'autre part nous étions au début de notre recherche ; nous disposions de très peu de raies de références, les cannelures n'étaient pas au point; le f**ilm** est donc inutilisable pour des mesures précises. Nous n'avons pas eu le temps deréditer une telle expérience avec le nouveau four dont nous connaissions moins bien les possibilités.

2- Description des séquences.

L'aspect général des quatre séquences est moins net que l'étude au Cojan le laissait supposer La séquence O-O est la plus nette (cf. planche I et II). Elle comprend 6 têtes doubles, R et Q, très épaisses · qui s'élargissent à mesure que l'on s'avance vers le rouge ; la dernière tête est floue et se noie dans une structure de rotation serrée, située loin des têtes, qui sera inutilisable dans les calculs ultérieurs. La tête O - O à 13893,2cm<sup>-1</sup> a un profil très net (cf fig.6).

-20-

Les autres séquences sont pôles (cf. pl II et VII ) . En allant du violet au rouge, elles commencent en général par deux ou trois têtes "certaines mais floues ", puis une série de têtes plus nettes qui s'estompent peut à peu pour terminer très floues .

La séquence 1 - 0 comprend 10 têtes mais aux deux extrêmités deux ou trois sont floues. Au centre, dans les bandes les plus nettes, on aperçoit des têtes doubles et même triples (cf. planche II et III ), mettant déjà en évidence l'existence d'effet isotopiques dus aux isotopes de l'étain .Cette constatation se précise surtout dans <u>la séquence 1 -0</u> qui, avec 11 bandes présentant la même structure au point de vue de l'intensité et de la netteté, met bien plus en relief cet têtes multiples (cf. planche IV).

Enfin, la séquence O-2 (11 bandes ), la plus pâle, est difficile à suivre dans l'ensemble (c2. planche V et VI ) : de plus, du fait de déplacements isotopiques plus importants, les têtes y sont très nombreuses et se roient dans une structure de rotation très floue.

Par conséquent, dans l'ensemble, seule apparaît la structure de vibration qui nous permettra d'entreprendre un classement de ce système. La structure de rotation n'est pratiquement jamais résolue même loin des têtes, où les spectres des divers isotopes se superposent.

#### 3 - Etalonnage.

- Ces quatre séquences ont été photographiées sur deux films , correspondant à deux positions angulaires du réseau : 48°,2 et 51°. Sur chacun d'eux la dispersion moyenne est de 1,5 Å /mm (le calcul exact donne 1,4 6 Å /mm et 1,38 Å /mm).

- Les raies du Krypton nécessitant une pose trop longue (alors qu'elles étaient très utilisables avec le spectrographe Cojan ) nous avons été amenés à choisir l'argon. Avec les raies du néon, nous disposions de cinq raies sur chaque film. Nous avons alors décidé d'émployer l'arc au fer ce qui nous permettait ,au total, de disposer de 8 et 10 raies d'étalonnage. Les nombres d'ondes des raies du fer ne sont pas parfaitement stables . Pour un arc au fer employé dans l'air, les nombres d'ondes rapportés au vide vorient, de quelques contièmes par rapport aux nombres d'ondes du même arc dans le vide.

A la précision des mesures, cette variation est négligeable. Ainsi les raies du fer, sans leur accorder une confiance totale, nous ont servi de vérification dans notre étalonnage. Sur la figure 5 on voit que ce sont elles qui s'écartent le plus de la courbe: moyenne : l'écart ne dépasse jamais 2,5 centième® de cm<sup>-1</sup>. Cependant, il est d'une fraction de centième de cm<sup>-1</sup> pour les raies du néon

ct de l'argon (au maximum, il atteint 1,5 centième de cm-1 pour des raies très peu intenses et difficiles à pointer avec précision ).

On peut donc estimer que les excédents fractionnaires sont déterminés à un centième de cm<sup>-1 près</sup> les cas les plus défavorables. Les mesures pourront donc être faites avec certitude à un diximèe de cm<sup>-1</sup> près.

Nous avons rapporté comme auparavant les nombres d'ondes au vide en appliquant une correction à chaque raie (cf. tableau 5).

4 - Classement du système B de la molécule la plus lourde -

a - Les hypothèses

- Du fait des effets isotopiques, l'établissement d'une table de Deslandres devait se révéler difficile.

L'or n'a pas d'isotope naturel. Par contre, l'étain (numéro atomique : 50 ) possède trois isotopes relativement abondants (cf. tableau 6 ).

Les bandes sont d'autant plus intenses que l'isotope est plus abondant.

En négligeant les termes de degrés supérieurs à deux ,

ト	$\lambda$ Å (air)	V cm <sup>−1</sup> (Air)	correc V vide
A Ne A Ne A A	6965, 430 7032, 4127 7067, 217 7245, 167 7272, 936 7383, 980 7503, 867	<ol> <li>13 356, 615</li> <li>14 219, 871</li> <li>14 149, 841</li> <li>13 802, 304</li> <li>13 749, 605</li> <li>13 542, 832</li> <li>13 326, 462</li> </ol>	- 3,96 14 352,65 - 3,91 (5) 14 215,96 - 3,89 14 145,95 - 3,80 13 798,50 - 3,78(5)13 745,82 - 3,73 13 539,10 - 3,66(5) 13 322,80
A	7514, 651	13 307, 338	- 3,66 13 303,68

Tableau 5 - Nombre d'ondes des raies de l'argon et du krypton rapportés  $\cdot$  au vide

Fableau 6 🗕	Isotopes	les	plus	abondants	de	l'étain
	par ordre	e d'a	abonda	ance		

Isotope	Abondance	Masse atomique
Sn <sup>120</sup> Sn <sup>118</sup> Sn <sup>116</sup> Sn <sup>119</sup> Sn <sup>117</sup> Sn <sup>124</sup> Sn <sup>122</sup>	32,75 % 23,84 % 14,28 % 8,6E % 7,67 % 6,04 % 4,74 %	119,930 117,940 115,943 ? ? 123,945 121,946

-22-

le nombre d'ondes d'une tête de bande de la molécule "normale " d'une part, et le nombre d'ondes d'une tête de la molécule isotopique d'autre part sont donnés par les formules (cf.Herzborg (8) page 162 ).

$$V = Ve + w_e^2 \left( v' + \frac{1}{2} \right) - w_e^2 n_e^2 \left( v' + \frac{1}{2} \right)^2 - \left[ w_e''' \left( v'' + \frac{1}{2} \right) - w_e'''' n_e''' \left( v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right]$$
(1)

$$V_{i} = V_{e} + e \omega_{e}^{2} \left( v' + \frac{1}{2} \right) - e^{2} \omega_{e}^{2} x_{e}^{2} \left( v' + \frac{1}{2} \right)^{2} - \left[ e \omega_{e}^{2} \left( v'' + \frac{1}{2} \right) - e^{2} \omega_{e}^{2} x_{e}^{2} \left( v'' + \frac{1}{2} \right)^{2} \right]$$
(2)

e est la racine carrée du rapport des masses réduites des deux molécules :  $e = \sqrt{\frac{\mu}{\mu_i}}$  On prend en général $\mu_i$ <sup>pour</sup> l'isotope le plus lourd si bien que e est plus petit que 1 mais en diffère très peu (6) -

- Las formules (1) et (2) montrent alors que l<u>e système de</u> bandes de la molécule la plus lourde est plus contracté que celui de la plus légère de part et d'autre de la tête O-O . Et, réciproquement, le système de cette dernière est d'autant plus étalé, par rapport au premier, qu'elle est plus légère.

Il paraît légitime de ne tenir compte que des 3 premiers isotopes les plus abondants et les plus lourds dans l'ensemble . La molécule formée par l'or et l'isotope 120 de l'étain devait en particulier avoir le système le plus net.

b) Les résultats.

Le tableau 7 donne le classement très probable des têtes R et Q du système B de cette molécule : Au =  $\mathrm{Sn}^{120}$  . "

Avec une erreur inférieure à  $0,3 \text{ cm}^{-1}$  (0,1 cm<sup>-1</sup> pour la séquence principale o-o ), on peut représenter les nombres d'ondes par la formule empirique :

 $V = 13 \ 893,2 + (177,6 \ v' - 1,4 \ v'^2 + 0,03 \ v'^3 ) - (189,2 \ v'' - 1,2 \ v''^2 + 0,04 \ v''^3 ) .$ (3)

valable pour v' et v" inférieurs à 5. Au delà, par suite, sans doute , de perturbations, les distances entre les niveaux sont moins régulières et la formule ne les représente plus qu'à 2 ou 3cm<sup>-1</sup> près.

La formule (3) mise sous la forme (1) jusqu'au terme

-23-

de degré 3 permet de calculer les constantes de vibration :

$$V_e = 13899,0 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega_{e}^{2} = 179,0$$
 $\omega_{e}^{"} = 190,4$ 
 $\omega_{e}^{"} \times e^{-} = 1,44$ 
 $\omega_{e}^{"} \times e^{-} = 1,26$ 
 $\omega_{e}^{"} y_{e}^{"} = 0,03$ 
 $\omega_{e}^{"} y_{e}^{"} = 0,04$ 

 $\mathcal{V} = 13899,0 + 179,0 (v' + 1/2) - 1,44 (v' + 1/2)^{2} + 0,03 (v' + 1/2)^{3} - [190,4 (v'' + 1/2) - 1,26 (v'' + 1/2)^{2} + 0,04 (v'' + 1/2)^{3}]$ 

Chacun des niveaux supérieur et inférieur ne présente pas de maximum quand v augmente. L'extrapolation de la formule conduit à une énergie de dissociation infinie . Cela correspond au fait qu'elle est très élevée, de l'ordre de 60 kilocalories par mole.

-24-

		-	
1	R	IJ	N
	LII	ũ	:/

Tableau 7 : Nombres d'ondes des têtes R et Q du système B de Au-Sn pour l'isotope le plus lourd

		9 • 8	8.7	7.6	ំ ហ	ت 4	4 •3	3 •2	N.1	1.0	٨į
		13946,7 945,3	13963 <b>,</b> 1 961,4	13978,9 976,8	13995,1 993,7	14010,4 009,3	13025,3 23,8	13040,4 38,9	14055 ?	14069,3 066,4	séquence 1 -C
<b></b>		0 <b>,</b> 41	0,47	0,52	0,58	0,64	0,70	0,74	0.81	0,86	A V 18
			1		ហ ហ	4 4	ယ ယိ	2 2		0,0	$\checkmark : \checkmark^{\mu}$
					13330	13843,3 841,5	13856,5 854	13869,2 866,5	13881,4 878,6	13893,2 890,3	séquence 0-0
					0,32	0,25	2,21	0 <sub>;</sub> 14	0,09	0,03	A Y ng
	9.10	6°8	7.8	6.7	9 <b>.</b> 6	4°2	3 4	N 3	-1 2	0.1	V ! V"
13583,1 580,2	13597 <b>,</b> 3 595,7	13611,2 609 <b>,</b> 6	13624,5 622,9	13637,5 633,8	13650,1 648,8	13662,2 659,7	13674,0 671,7	13685,5 681,2	13696 <b>,</b> 2 ?	13705,4 703	séquence 0-1
	1,50	-1 •,43	 ເມ	1 <b>,</b> 32	1,27	1,21	1,16	1,09	1 <b>,</b> 04	86°0	DV18
	13,15	12.14			9 <b>.</b> 11	° 10	7.9	ر م	5.7	4,6	$\vee' \vee''$
13351,4	13366,3	13380,5 377,7	13394 <b>,</b> 4 390,8	13407,8 405,2	13421 418,4	13433,6 431,3	13445,8 443,4	13457,5 455,3	13468,9 ?	13481,5 479,9	séquence 0-2
2,73	2,68	2,61	2,56	2,50	2,45	2,39	2,33 33	2,27	2.22	2,16	$\Delta V_{ii8}$

25

## 5 - Nombresd'ondes des têtes des molécules isotopiques.

La connaissance des fréquences de vibration va nous permettre de calculer les déplacements isotopiques. Au premier ordre · ., en retranchant les formules (1) et (2) le déplacement isotopique est donné au signe près par :

$$\Delta \mathcal{V} = |\mathcal{V} - \mathcal{V}_{i}| = \left[ \omega_{e}^{\prime} (v^{\dagger} + 1/2) - \omega_{e}^{\prime\prime} (v^{\dagger} + 1/2) \right] |1 - \ell$$

Les masses réduites des molécules isotopiques sont données par :

- or et	Sn <sup>120</sup>	$\frac{1}{\mu} =$	<u>1</u> 197	+	<u>1</u> 119,93	= 13,42
- or et	Sn <sup>118</sup>	$\frac{1}{\mu} =$	<u>1</u> 197	+	<u>1</u> 117,94	= 13,56
• or et S	5n <sup>116</sup>	$\frac{1}{N_{L}} =$	1 197	+	<u>1</u> 115,94	= 13,70

- Comme l'isotope 120 de l'étain est le plus abondant et le plus lourd nous prendrons, contrairement à l'habitude, la molécule Au - Sn<sup>120</sup> comme molécule <sup>e</sup>normale<sup>n</sup>. Dans ce cas  $\rho_i$  et  $\rho_z$  seront un peu plus grands que l'unité :

$$P_{1} = \sqrt{\frac{N_{1}}{\mu}} = 1,005 \qquad P_{1} - 1 = 5.10^{-3}$$

$$P_{2} = \sqrt{\frac{N_{2}}{\mu}} = 1,011 \qquad P_{2} - 1 = 1.10^{-3}$$

Les coefficients  $f_i$  -1 et  $f_2$  - 1 montrent, en effet, que les déplacements isotopiques seront plus considérables pour la molécule la plus légère, presque le double de ceux de la molécule Au -Sn<sup>118</sup> que nous avons reportés dans le tableau 7 suivant les valeurs croissantes de v.

Ils sont minimes dans la séquence principale et vue la précision de nos mesures, très peu discernables . On peut quand même (cf. planche I) s'apercevoir que l'épaisseur des têtes croît vers le rouge et donner quelques mesures relatives à ces dernière (cf. tableau 8)

Dans la séquence 1 - 0 , les déplacements se font vers le violet par rapport aux têtes de l'isotope le plus lourd : ils sont

-26--

1:

les plus importants pour les bandes les plus lointaines et les plus floues (cf. planches II et III ) . Lorsque les têtes sont dans le sens du dégradé , sur un fond plus sombre , elles sont visibles ; dans l'autre sens, elles le sont beaucoup moins . Par contre, les déplacements sont très nets pour les premières bandes de la séquence O - 1(cf. Planches IV et V ) où les têtes R et Q apparaissent nettement triples . Ensuite, les bandes sont beaucoup plus floues bien qu'on aperçoive encore des têtes ou doubles ou triples.

C'est dans la dernière séquence O-2 que les effets isotopiques sont les plus importants : effectivement on aperçoit un très grand nombre de têtes , très pâles ; les bandes empiètent les unes sur les autres et le classement est ici encore moins certain : comment distinguer une tête Q de la molécule la plus lourde d'une tête R déplacée d'une molécule isotopique quand les écarts portent sur le centième de cm<sup>-1</sup> ? Certaines têtes R sont peut-être pour les valeuro de v' et v" élevées, des têtes Q de la molécule isotopique de la bande précédente . Cette remarque est d'ailleurs valable pour les séquences 1 - O et O - 1 , à mn moindre degré cependant . Le classement des têtes Q de ces séquences est plus improbable .

A mesure qu'on avance dans les séquences, ces bandes se recouvrent de plus en plus, mêlées à la structure de rotation, rendant le spectre de plus en plus indéchiffrable . Sans doute, faudrait-il tenir compte aussi des autres isotopes que nous avons négligés.

Quoi qu'il en soit, nous avons relevé dans le tableau 8 les têtes des isotopes qui nous paraissent les plus certaines dans les séquences 0- 0 et 0 - 1.

Nous avons indiqué à quel isotope , elles appartenaient : At -  $\operatorname{Sn}^{118}$  ou At -  $\operatorname{Sn}^{116}$ , et les écarts observés et calculés par rapport à la tête de l'isotope le plus lourd Au  $\operatorname{Sn}^{120}$ .

#### --27--



Tableau '8: Têtes R et Q des molécules isotopiques Au- Sm 118 et Au-Sn 116

$\vee \cdot \vee "$	V (m-1	Têtes	Isotope	ΔV observé cm	Δγcalculé cm 1
4.4	13842 <b>,</b> 6	R	Au-Sn <sup>116</sup>	0,7	0,7
5.5	13829,3	R	Au Sn <sup>116</sup>	0,7	0,8
0-1	13704,4	R	Au-Sn <sup>118</sup>	1	1
1-2	13695,4	R	Au-Sn <sup>118</sup>	0,8	1
	13654.3	R	Au-Sn <sup>116</sup>	1,9	2,3
2-3	<b>13684</b> ,4	R	Au-Sn <sup>118</sup>	1,1	1,1
	13683,3	R	Au-Sn <sup>116</sup>	2,2	2,4
	13682,3	R	?	3,2	
3-4	13672,9	R	Au-Sn <sup>118</sup>	1,1	1,2
	13670,7	Q	Au-Sn <sup>116</sup>	1,0	1,2
4-5	13660,9	R	Au-Sn <sup>118</sup>	1,3	1,2
5 <b>-</b> 6	13647 <b>,</b> 5	Q	Au-Sn <sup>118</sup>	1,3	1,3
6 <b>-</b> 7	13636 <b>,</b> 1	R	Au-Sn <sup>118</sup>	1,4	1,4
	13634,8		Au <b>-</b> Sn <sup>116</sup>	2,7	2,9
8-9	13607 <b>,</b> 9	R	Au-Sn <sup>116</sup>	3,3	3,2
9-10	13594 <b>,</b> 1	R	Au Sn <sup>116</sup>	3,2	3,3
10-11	13581,3	R	Au Sn <sup>118</sup>	1,7	1,55
	13578,7	Q	Au Sn <sup>118</sup>	1,5	1,55
i		1	3	1	1 I

#### 6 - Profil de la tête 0- 0

Enfin nous nous sommes attardés sur le profil de la tête O - O (cf. fig.6. Monsieur SCHILT: (1) a étudié le profil théorique des têtes non résolues dans le but de déterminer la raie de rotation O : ce profil est reproduit au - dessous de la figure 6 . Il semble bien que la coïncidence ne soit pas fortuite : l'intervalle entre les têtes P et Q (2,9 cm<sup>-1</sup>) est égal à 8 fois l'intervalle entre la tête Q et la raie zéro (0,36 cm<sup>-1</sup>) ce qui donnerait pour celle-ci un nombre d'onde :

-29 ...

 $V_0 = 13889.9 \text{ cm}^{-1}$ .

Cette origine serait d'ailleurs commune aux quatre branches formant les 2 têtes .

- Sur le film , pris avec l'ancien four, à température élevée (cf. plus haut) , il semble qu'ily cit une autre tête, devant la tête O - O à 13903 cm<sup>-1</sup> environ , cette tête à une intensité très faible , nous n'avons pas cru devoir la classer, et ne pouvons proposer aucune explication à son sujet.

## CONCLUSION

Après une étude au spectrographe Cojan, qui nous a permis de mettre en évidence 3 systèmes de Au - Sn , dont deux attribuables avec certitude à cette molécule ; l'étude à forte dispersion s'est ré-.vélée plus difficile du fait de l'existence des isotopes de l'étain. Nous avons pu cependant classer le système B de l'isotope le plus lourd, avec certitude en ce qui concerne les têtes R des séquences les plus intenses, déterminer les constantes de vibration de la molécule , et dresser un tablæau des nombres d'ondes des têtes des molécules isotopiques.





2 - Séquence 0-0 du système B de Au Sn.





5 - Séquence 1-0 du système B de Au Sn (suite)

2

r

6 - Séquence 1-0 du système B de Au Sn (fin).

- Séquence 0-1 du système B de Au Sn - Remarquer les déplacements isotopiques 2

ŝ

8 - Séquence 0-1 du système B de Au Sn (suite)

Planche IV



10 - Séquence 0-2 du système B de Au Sn

ţ,

.



12 - Séquence 0-2 du système B de Au Sn (fin)

t

4

. . .

ε

## REFERENCES

- 1 J. SCHILTZ Thèse Lille 1962
- 2 J. RUAMPS, Thèse Lille 1957

10

- 3 HACUSLER, CORNET, BARCHEWITZ, Journal de Physique et le Radium 21.809 1960.
- 4 HARRISSON Wavelength Tables Massachussett's Institute of Technology.
- 5 R.F. BARROW, A.D. CAUNT, A.R. DOWNIE, R. HERMAN, E. HULDT, A.MC KELLAR, E. MIESCHER, B.ROSEN, WIELAND - Données spectroscopiques concernant les molécules diatomiques - Paris 1951 - page 57.
- 6 B. KLEMAN, S. LINDKVIST, L.E.SELIN The band spectrum of the Au2 molécule.
- 7 L'NDOLT BÖRNSTEIN 'tom und molecular physik 1950 page 43
- 8 G.HERZBERG Molecular spectra and molecular structure (New-York 1950) -
- 9 ACKERMAN, DROVART, STAFFORD and VERHAEGEN Mass Spectrometric study of the gazed molecules above Ag Sn, Au Sn and Cu Sn alloys Journal of chemical Physics - Vol.36 n°6 march 1962.

# TABLE DES MATIERES

Introduction.

1 0 2

2 2

1

R. C. P.

Chapitre I :	Appareillage et Méthodes expérimentales	Page 1
Chapitre II:	Les conditions expérimentales	Page 7
ChapitreIII:	Etude à faible dispersion (spectrographe Cojan)	Page 11
Chapitre IV:	Etude à grande dispersion du système B de Au - Sn (spectrographe Bausch et Lomb).	Page 19

Conclusion

Planches hors texte

Références.