

50 346
1965
75

50376
1965
75

D . E . S .



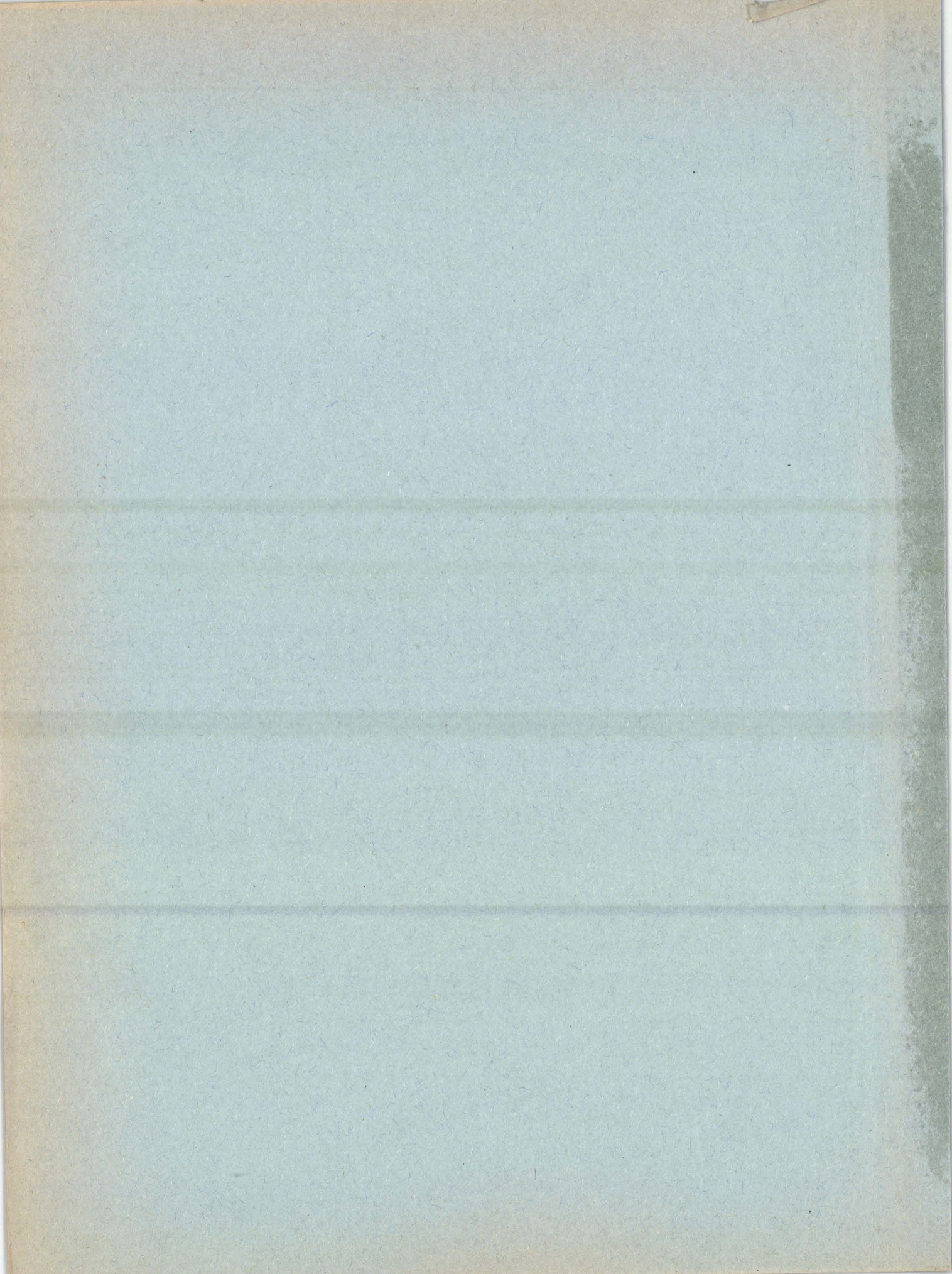
ETUDE DU SPECTRE D'EMISSION

DE LA MOLECULE Au-Pb

-:-:-:-:-

Pierre CARETTE





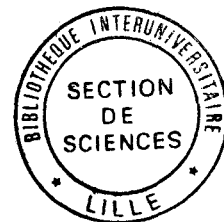
50376
1965
75

50376
1965
75

FACULTE DES SCIENCES DE LILLE

DIPLOME D'ETUDES SUPERIEURES DE SCIENCES PHYSIQUES

Pierre CARETTE



Etude du spectre d'émission de la molécule Au Pb

soutenu le 26 Juin 1965

devant la commission d'examen : M. PEREZ
M. SCHILTZ
M. MORIAMEZ

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur SCHILTZ qui a dirigé ce travail avec beaucoup de patience et de gentillesse.

Je remercie Messieurs PEREZ et MORIAMEZ qui ont bien voulu constituer le Jury.

Je remercie aussi tous mes camarades pour leur aide et en particulier HOUDART qui m'a consacré beaucoup de temps et m'a fait bénéficier de son expérience.

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

Dans le cadre de la recherche et de l'étude spectrographique des molécules diatomiques contenant un atome d'or, nous avons apporté notre contribution à l'étude des molécules or-palladium et or-plomb.

La première partie de cet exposé est consacrée à la description rapide mais complète du matériel utilisé et des méthodes expérimentales d'obtention des spectres et de leur étalonnage.

Les deux autres chapitres rendent compte de deux séries d'expériences menées avec les molécules or-palladium et or-plomb . Chacune de ces études est ébauchée à l'aide du spectrographe Cojan faiblement dispersif et précisée grâce au spectrographe à réseau Bausch et Lomb , beaucoup plus dispersif .

I

APPAREILLAGE .

I

L e F o u r d e K I N G

1°) Description sommaire.

La source utilisée est un four électrique à résistance de carbone , refroidi par eau, décrit en détail dans la thèse de Monsieur SCHILTZ (8) (planche A)

Le tube de carbone résistant B muni de ses embouts coniques de graphite D est encastré dans des logements creusés dans les joues C et C' du four. Le contact électrique est assuré par la pression exercée sur la joue C par le circuit de refroidissement arrière A qui forme ressort. Le courant est amené par quatre grosses tresses de cuivre directement reliées aux flasques avant et arrière. L'avant et l'arrière du four sont isolés par un joint torique T protégé du rayonnement par un décrochement métallique.

2°) L'Alimentation électrique

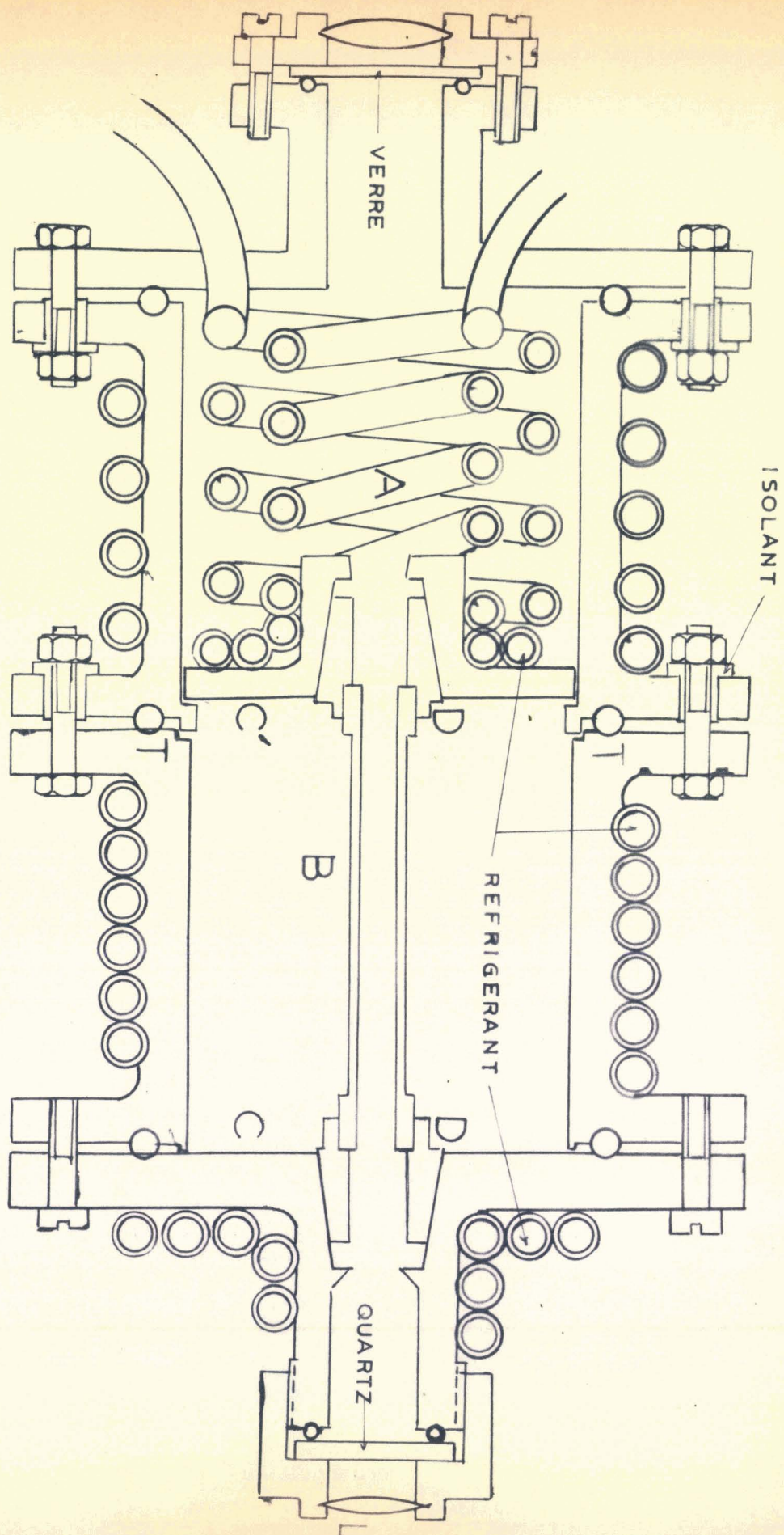
Le montage utilisé, (planche B) est le montage de Giroz qui permet de ne pas trop déséquilibrer le secteur triphasé.

Le secteur est branché en étoile , après traversée des fusibles F_1 , F_2 , F_3 et des ampèremètres de contrôle A_1 , A_2 , A_3 , aux trois enroulements S_1 , S_2 et S_3 d'un auto-transformateur triphasé Variac. A la sortie, sont montés en triangle : le condensateur C , la self L et le primaire D du transformateur d'intensité T qui se comporte comme une résistance pure R (résistance du four).

R variant avec la température du four, on ne peut exactement l'adapter aux caractéristiques du circuit . C'est pourquoi le secondaire du transformateur T comporte 12 secondaires de 3 volts chacun.

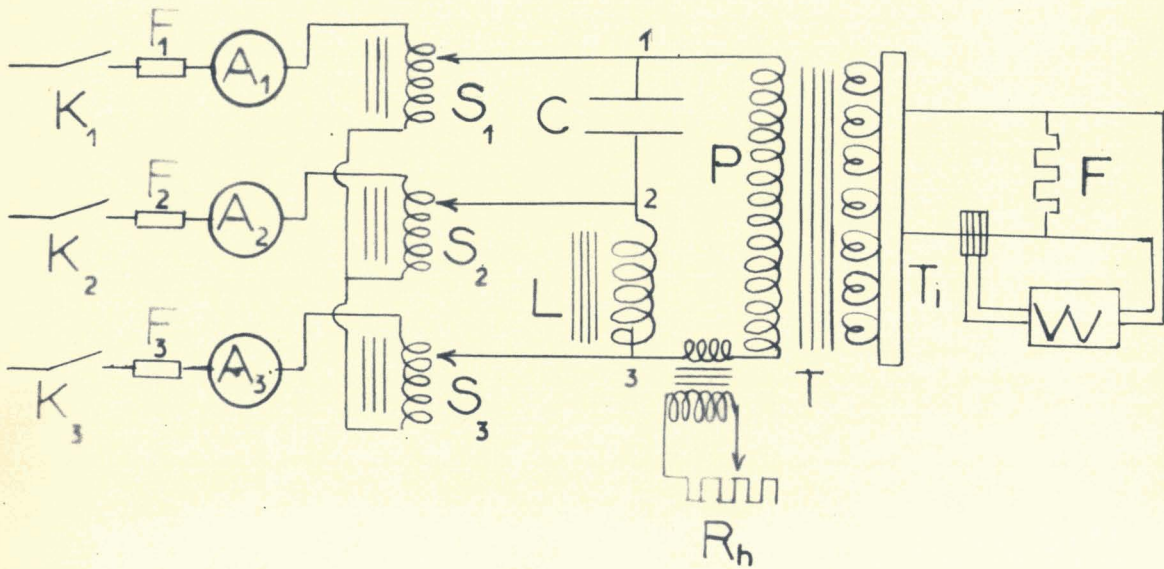


PLANCHE A



FOUR DE KING

PLANCHE B



MONTAGE DE GIROZ

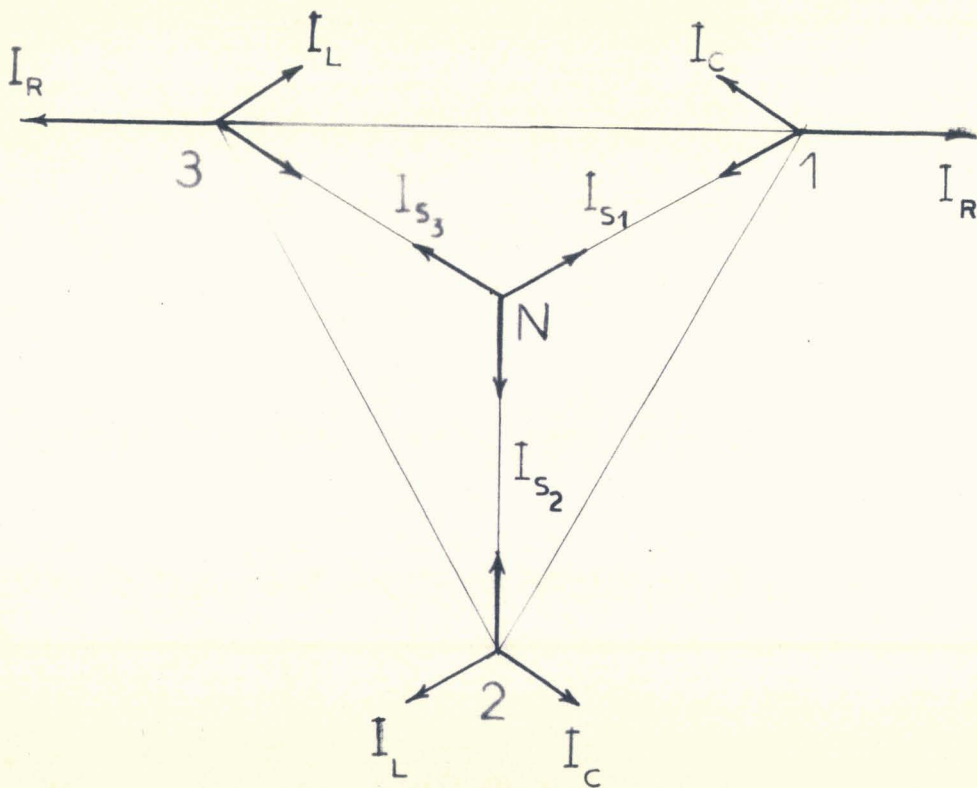


DIAGRAMME DE FRESNEL

La tension de sortie fournie par le gros Variac triphasé étant discontinue (elle varie par bonds de 1 V) , le rhéostat Rh permet un réglage fin. W est un wattmètre qui permet de mesurer la puissance dissipée dans le four.

Cette alimentation permet d'obtenir une puissance supérieure à 10kw et des courants de 800 à 1000 ampères . Mais il faut noter que l'échauffement dépend des caractéristiques du tube résistant utilisé et qu'une correspondance entre la puissance consommée et la température ne peut être établie que pour une résistance donnée.

3° Les fours de carbone :

Les caractéristiques mécaniques du ressort qui assure le contact entre le tube de carbone résistant, ses embouts de graphite et les joues du four, ayant changé avec l'usage, les dimensions des tubes ont dû être modifiées . La figure (1) donne les nouvelles cotes adoptées qui ont donné satisfaction.

Les fours de carbone ordinaire conviennent bien pour des puissances inférieures à 4,5 kw mais au delà l'apparition du spectre de bandes de la molécule C_2 , (bandes de Swan) , gêne l'observation . C'est pourquoi il a paru intéressant d'utiliser des fours de carbone vitreux qui permettent de monter jusqu'à 7 kw sans que les bandes de Swan soient trop intenses.

Cette forme de carbone a les caractéristiques d'un verre : fragilité, dureté, imperméabilité aux gaz . Ses propriétés chimiques sont celles du carbone en général mais leur activité est réduite à cause de l'absence de porosité.

Le carbone vitreux est obtenu par carbonisation et traitement thermique ultérieur de matières organiques à fortes liaisons moléculaires transversales qui donnent un coke à grand désordre cristallographique . Le carbone ainsi traité appartient à la famille cristalline du graphite avec un très grand désordre cristallin et des vides submicroscopiques.

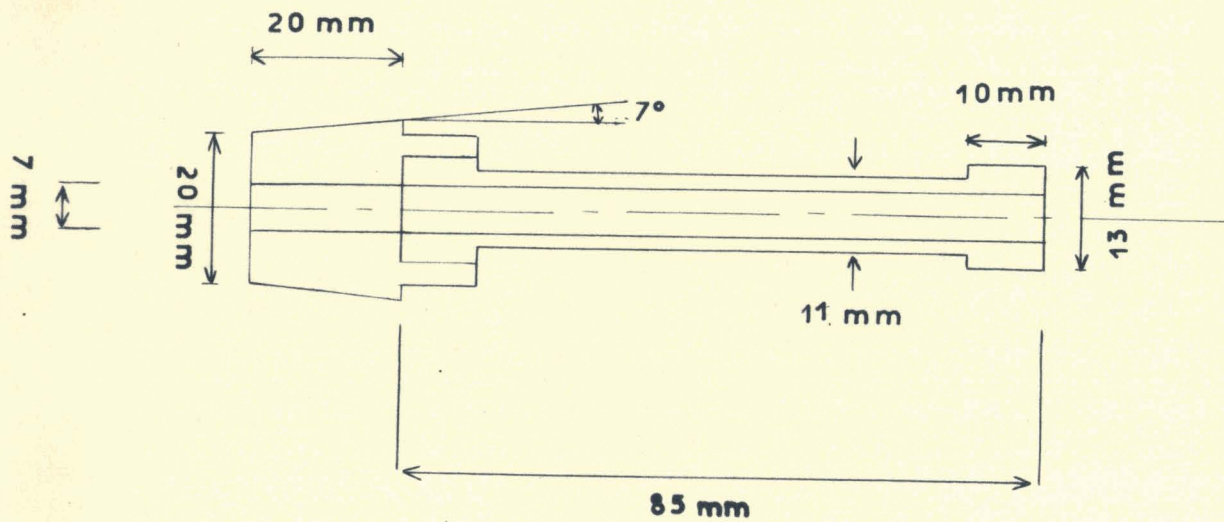


FIGURE : 1

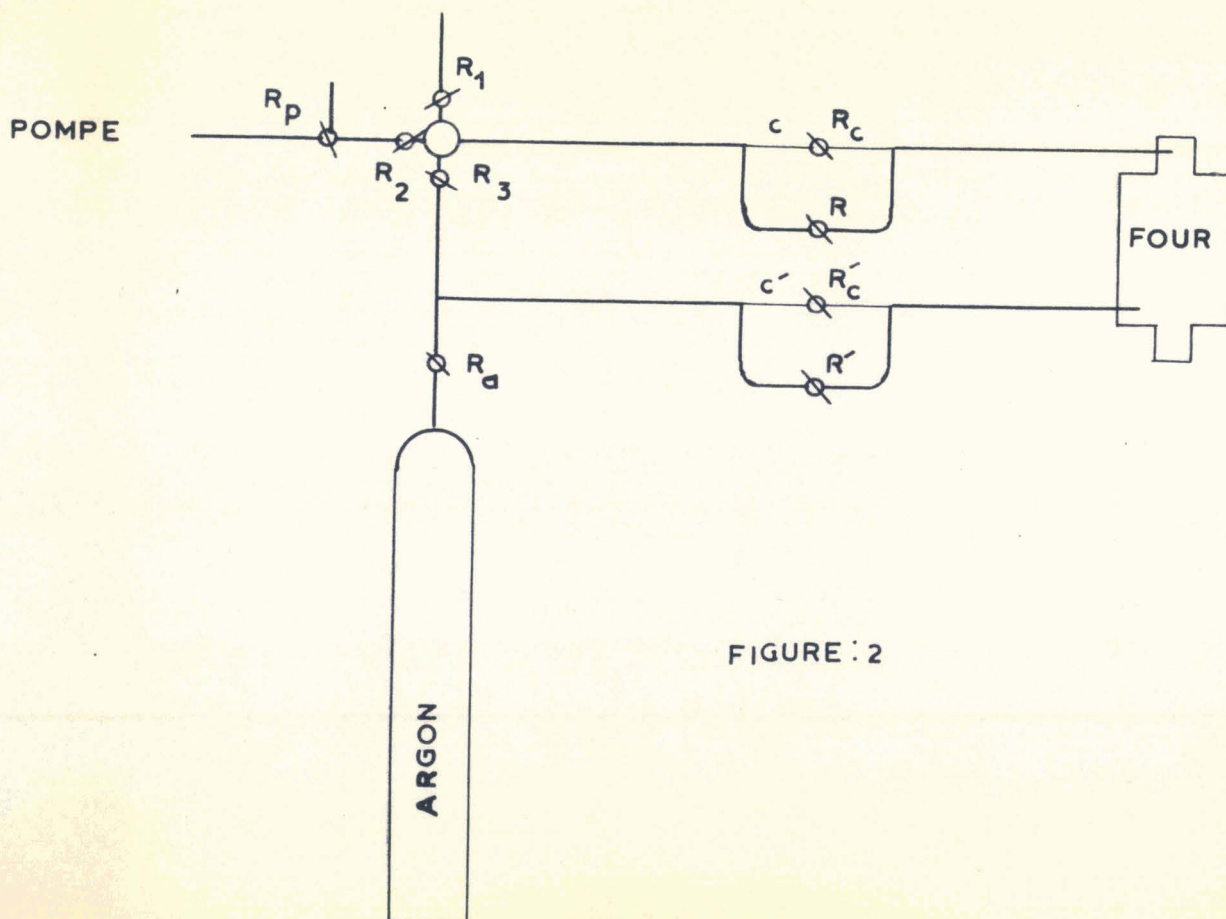


FIGURE : 2

Sa densité n'est que de 1,5 alors que la densité théorique du graphite est de 2,5 . Il est en outre peu graphitable ; une élévation de température atteignant 2500°C et plus , modifie peu sa structure cristalline. Sa résistivité est de 4500 microhm par centimètre. La teneur en soufre du carbone vitreux est de 50 p.p.m.

Un dégazage énergique des fours est nécessaire avant leur utilisation pour éliminer les impuretés les plus gênantes , en particulier le soufre : Pour cela on chauffe le four de carbone vers 2600° sans interrompre le pompage . Vingt minutes de dégazage suffisent pour faire disparaître le spectre de CS_2 dont les bandes s'étendent de 2400 Å à 3300 Å et affaiblir considérablement les raies du sodium et du potassium.

4°) Dispositif de pompage.

Un système de tuyaux et de robinets reliant le four à une pompe à vide, d'une part, et à une bouteille d'argon, d'autre part, permet de faire le vide dans le four, (jusqu'à 0,5 mm de mercure) et de le remplir d'argon . (figure 2).

Les robinets R et R' permettent de pomper rapidement à travers des tubes de section relativement grande. Les robinets R_c et R'_c permettent de pomper doucement à travers les tubes capillaires c et c' . Le robinet R_p sert à remplir d'air le tuyau allant vers la pompe pour éviter des remontées d'huile dans l'installation quand le vide est fait.

Quand le pompage est terminé on peut introduire de l'argon dans l'enceinte du four en manoeuvrant R_1 et R_2 . Pour obtenir une pression d'argon de une atmosphère , on établit une surpression d'argon puis à l'on ouvre R_1 et on laisse s'échapper l'excès de gaz . L'embranchement relié à l'avant du four a été conçu pour créer dans le four un léger courant d'argon de l'arrière vers l'avant en continuant de pomper. On peut laisser fermé le robinet R_1 du détendeur de la bouteille d'argon ; la fuite de ce robinet est assez importante pour établir un courant appréciable.

Ce procédé permet l'étude spectrographique des vapeurs émises pour un métal assez volatile.

L'utilisation du spectrographe BAUSCH et LOMB nécessite des temps de pose relativement longs (au minimum trois minutes), il faut donc ne pas trop chauffer le métal pour avoir le temps d'enregistrer le spectre. Mais pour obtenir une émission il est nécessaire de porter les vapeurs métalliques à assez haute température. Pour satisfaire ces deux conditions on utilise un tube de carbone résistant dont la longueur comprend deux parties de sections différentes. La partie de faible section a une résistance plus élevée que celle de la partie de forte section. Par conséquent la partie de faible section est la plus chaude. On place donc le morceau de métal dans la partie de faible section que l'on dispose à l'arrière du four de KING. Spontanément les vapeurs métalliques ont tendance à se condenser dans le fond du four plus froid. On les ramène vers l'avant du tube de carbone grâce au courant d'argon, elles sont portées à haute température et on peut espérer obtenir un spectre d'émission sans que le métal disparaisse trop rapidement.

5°) Préparation des alliages

La température de fusion du palladium (1542°) étant supérieure à celle de l'or (1065,6°), on prépare l'alliage orpalladium en enveloppant un petit morceau d'or dans une feuille de palladium de 0,08 mm d'épaisseur. La température de fusion du plomb étant basse (326,9°), on procède de façon inverse et on enveloppe un petit morceau de plomb dans une feuille d'or de 0,3 mm d'épaisseur. On chauffe progressivement jusqu'à fusion. L'alliage se rassemble en un globule qui tourne sur lui-même pendant quelques secondes, puis se stabilise.

On prend soin, dans la mesure du possible, de placer l'alliage au milieu du four.

Les globules de certains alliages ne sont pas stables et roulent dans le fond du four qui, à cause du montage d'optique, est légèrement incliné vers l'arrière. On remédie à cet inconvénient en plaçant derrière ces globules une petite cale taillée dans du charbon d'arc (figure 3), suffisamment petite pour qu'elle soit cachée par le globule

6°) Mesure de la température

On mesure directement la température à l'intérieur du four à l'aide d'un pyromètre optique "Pyro" . On a ainsi un moyen de contrôle permanent qui permet de déterminer la température d'apparition du spectre.

II LE MONTAGE SPECTROGRAPHIQUE

1°) Le spectrographe COJAN

Pour obtenir un spectre d'ensemble à faible dispersion, nous avons utilisé un spectrographe COJAN qui permet de photographier neuf spectres sur un même film de 12 cm. de longueur. Sa dispersion moyenne est de l'ordre de 30 \AA par millimètre. Nous avons opéré sous pression d'argon.

2°) Le spectrographe à réseau

L'étude détaillée des spectres a été réalisée sous faible pression d'Argon à l'aide du spectrographe à réseau échelle BAUSCH et LOMB de 2160 traits par millimètre sur une largeur de 65mm. La dispersion atteinte est de l'ordre de 2 \AA par millimètre. La longueur du film étant de 25 cm., la portion de spectre utilisable s'étend sur une plage de 400 \AA environ.

Le pouvoir de résolution théorique est de 140000, en pratique il est de 110000 environ (8).

3°) Le montage optique

Pour éclairer la fente du spectrographe, nous avons utilisé le montage optique représenté sur la figure 4. La lentille L_1 solidaire du four donne une image de l'extrémité arrière de la résistance de carbone sur le diaphragme D porté par la lentille L_2 . Cette dernière forme l'image de l'extrémité avant de la résistance sur la fente F du spectrographe. La lentille L_3 , placée contre la fente donne une image de D sur L_4 . En mettant l'oeil à l'emplacement du châssis photographique, on règle le centrage du système jusqu'à ce que le réseau soit parfaitement couvert pour l'utiliser dans les meilleures conditions possibles. Le diaphragme D élimine la lumière provenant des parois du four. Enfin entre L_2 et L_3 nous avons placé un "cache-globule" (c) réglable solidaire du bâti de cornière supportant le réseau. Il est constitué d'un diaphragme muni d'un doigt articulé. On place le "cache-globulé" exactement à l'endroit

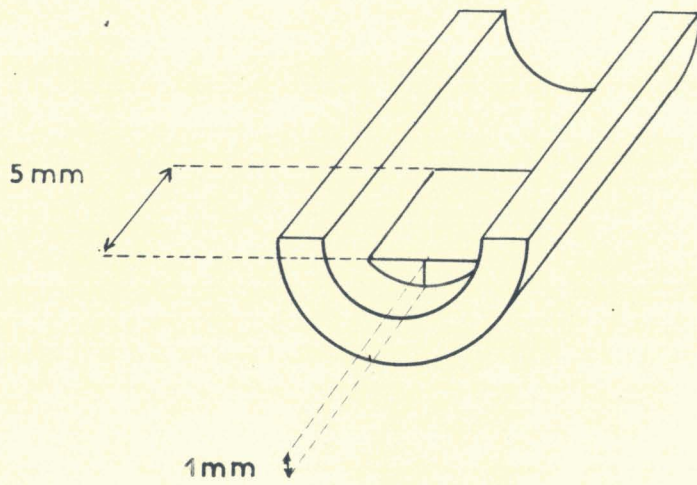


FIGURE : 3

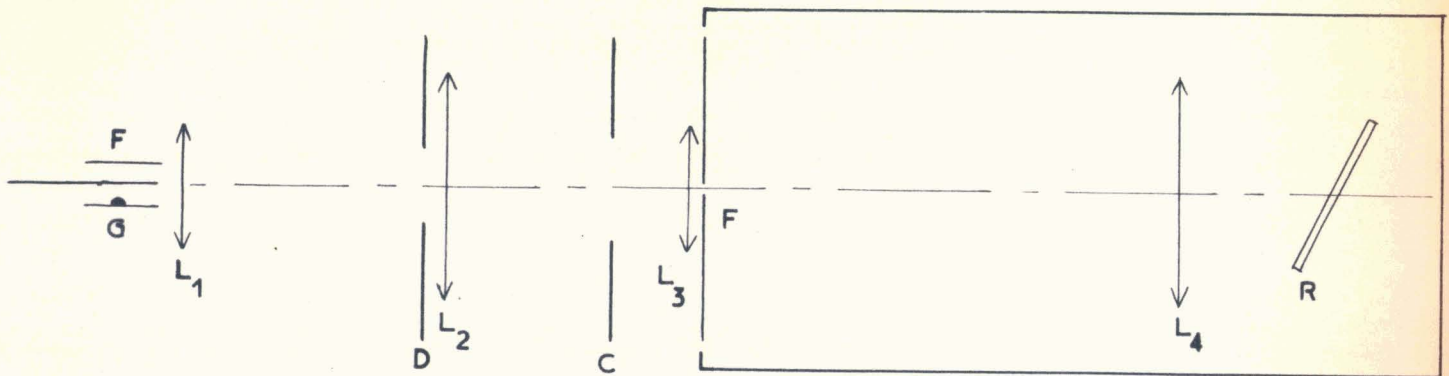


FIGURE : 4

où se forme l'image du globule et ou l'élimine à l'aide du doigt articulé.

Enfin, une glace placée à 45° derrière la lunette arrière du four permet de contrôler à l'aide d'un spectroscopie de faible dispersion la présence du spectre de bandes .

III

L'ETALONNAGE DES SPECTRES

1°) Etalonnage des spectres de faible dispersion.

Lors de l'étude à faible dispersion nous avons construit la courbe d'étalonnage du spectrographe COJAN en utilisant une lampe Mercure-Zinc-Cadmium pour les régions visible et ultra-violette, une lampe au Néon pour l'infra-rouge et une lampe à Hélium pour toute l'étendue du spectre.

Pour construire la courbe d'étalonnage, on commence par pointer les positions de raies bien caractéristiques ; connaissant leurs longueurs d'ondes exactes, on trace l'allure de la courbe $\lambda = f(x)$, x étant l'abscisse prise par rapport à une origine arbitraire. On pointe alors les autres raies et on en déduit leurs longueurs d'ondes approximatives par lecture des ordonnées correspondantes. On trouve dans les tables (4) les longueurs d'ondes exactes et l'on corrige ainsi le tracé de la courbe par réajustements successifs.

La précision du comparateur à deux microscopes n'étant pas nécessaire pour une étude préliminaire au spectrographe COJAN, nous avons pointé les têtes de bandes en projetant les négatifs des films sur une feuille de papier millimétré à l'aide d'un projecteur de microfilms. La précision atteinte sur la mesure des longueurs d'onde est de l'ordre de 5 \AA .

2°) Etude à grande dispersion

a) Dispositif d'étalonnage.

Pour étalonner les spectres obtenus avec le réseau BAUSCH et LOMB, nous avons utilisé les cannelures données par un étalon de PEROT et FABRY de 0,5 cm d'épaisseur. Les cannelures ainsi fournies sont distantes de 1 cm^{-1} dans l'échelle des nombres d'ondes. (3)

On règle l'étalon par la méthode du déplacement de l'oeil , en observant directement une source lumineuse à travers l'étalon.

Pour centrer les anneaux sur la fente du spectrographe, on éclaire l'étalon à l'aide d'une lampe à ruban comportant un condenseur et un diaphragme D'. Le condenseur forme l'image du ruban sur le trou du diaphragme. La lampe a été préalablement placée approximativement dans l'axe du spectrographe de telle sorte que le réseau soit couvert . L'étalon comporte une lentille L_1' solidaire de son support . On déplace l'ensemble constitué par la lentille L_1' et l'étalon jusqu'à ce qu'on obtienne une image nette du trou du diaphragme sur le diaphragme lui-même par réflexion du faisceau lumineux sur la surface semi-argentée de la lame d'entrée du PEROT et FABRY . Ensuite, en agissant sur les vis réglant l'orientation de l'étalon, on fait coïncider le trou du diaphragme avec son image . Le faisceau qui traverse l'étalon est alors parallèle et normal aux lames .

On place enfin la lentille L_2' de projection derrière Le PEROT et FABRY pour former l'image du trou sur la fente F du spectrographe (figure 5).

L'emploi de la lampe à ruban demandant un long temps de pose (une demi-heure) , nous avons utilisé un arc au charbon comme source. Le temps de pose se trouve ainsi réduit à 5 minutes . Le réglage du dispositif d'étalonnage se fait toujours avec une lampe à ruban mais on lui substitue l'arc au charbon sans déplacer le reste du montage.

On détermine les nombres d'ondes des cannelures à l'aide de lampes à gaz donnant des raies de longueurs d'ondes connues. On place ces lampes devant le four dans l'axe four-réseau . Le support des lampes comporte une lentille qui en donne une image virtuelle à l'emplacement du four. On ne doit pas, en effet, déplacer la lentille L_2 à cause de la conjugaison qui lie les lentilles L_2 , L_3 et L_4 , sans détruire le réglage . Un déplacement de la lentille L_2 entraînerait un déplacement des raies.

Il faut en effet que le réseau soit toujours couvert par le faisceau lumineux exactement de la même façon quand on photographie le spectre à étudier et le spectre de référence. Quand la lentille L_2 est bien couverte, on est sûr de se retrouver dans les mêmes conditions

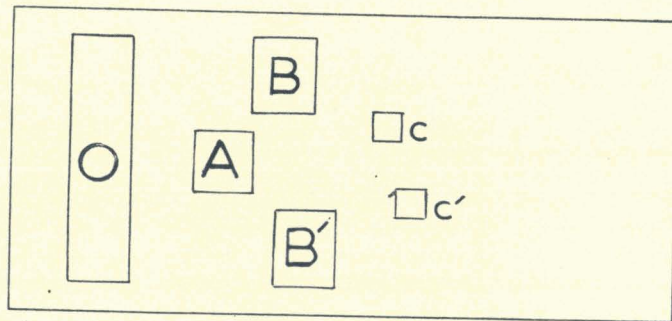


FIGURE : 6

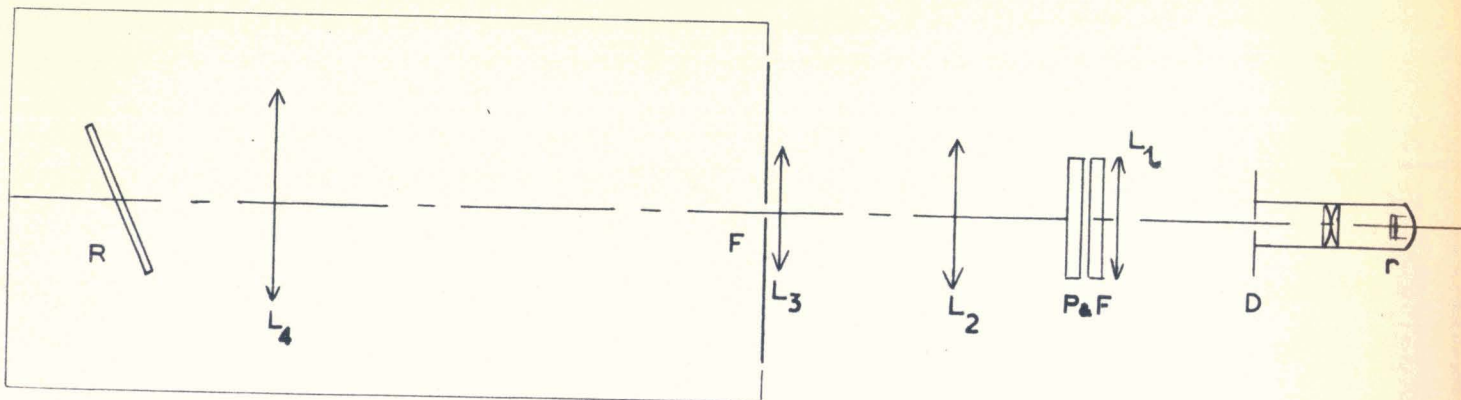


FIGURE : 5

de recouvrement du réseau .

Il est nécessaire d'enregistrer le spectre d'étalonnage immédiatement après le spectre à étudier pour que les conditions de température et de pression n'aient pas sensiblement changé . On a alors tout le temps de procéder à l'enregistrement des cannelures, un glissement de ces dernières n'ayant pas d'influence sur la précision des mesures.

Pour réaliser un tel étalonnage , le cache fente est ^{découpé} de telle façon que les cannelures chevachent un peu, à la fois le spectre à étudier et le spectre d'étalonnage (figure 6).

Le réglage se fait par l'ouverture O . En A, on fait entrer la lumière émise par le four ; en B et B' on photographie le spectre de référence. Enfin en c et C' on photographie les cannelures .

Le dispositif d'étalonnage est monté de façon fixe sur une table bien stable , perpendiculairement à l'axe du spectrographe à réseau . Une glace amovible disposée à 45° par rapport à ce même axe permet de former l'image du trou du diaphragme D' sur la fente F' du spectrographe (figure 7)

On centre cette image sur les trous carrés B et B' du cache fente . La glace est posée sur un plateau pouvant subir une translation parallèlement à la face d'entrée du spectrographe. Elle est en outre réglable en hauteur et en inclinaison grâce à trois vis V disposées en triangle sur le plateau qui la supporte .

La lampe à ruban et l'étalon de PEROT et FABRY sont posés sur des supports à crémaillère très stables.

Les pieds et les plateaux ont été à dessein choisis très lourds pour apposer leur inertie mécanique et thermique aux vibrations et aux variations de température

b) Détermination des nombres d'ondes des cannelures

Pour déterminer les nombres d'ondes des cannelures à partir du spectre de référence , on pointe cinq ou six cannelures autour de chaque raie de longueur d'onde connue . On construit la courbe $x = f(n)$, x étant l'abscisse de la cannelure et n son numéro d'ordre. On moyenne les mesures par interpolation géométrique . On en déduit

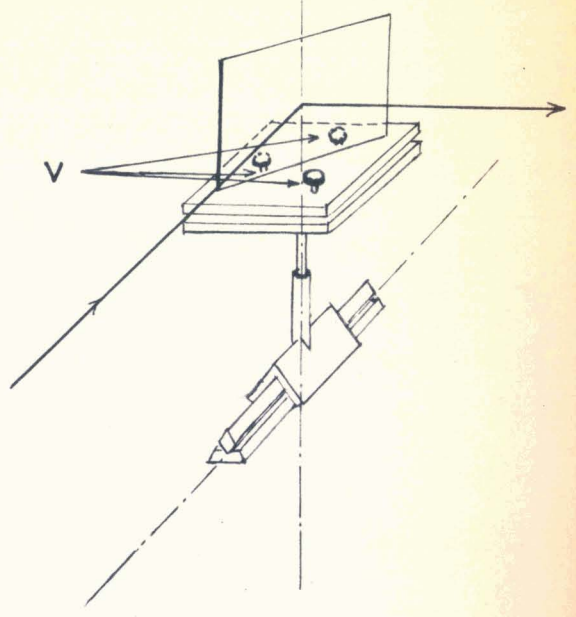
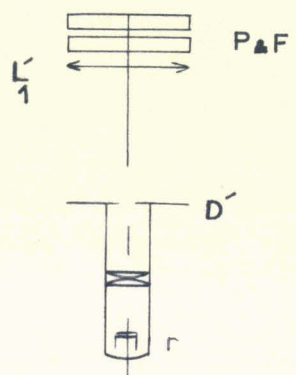
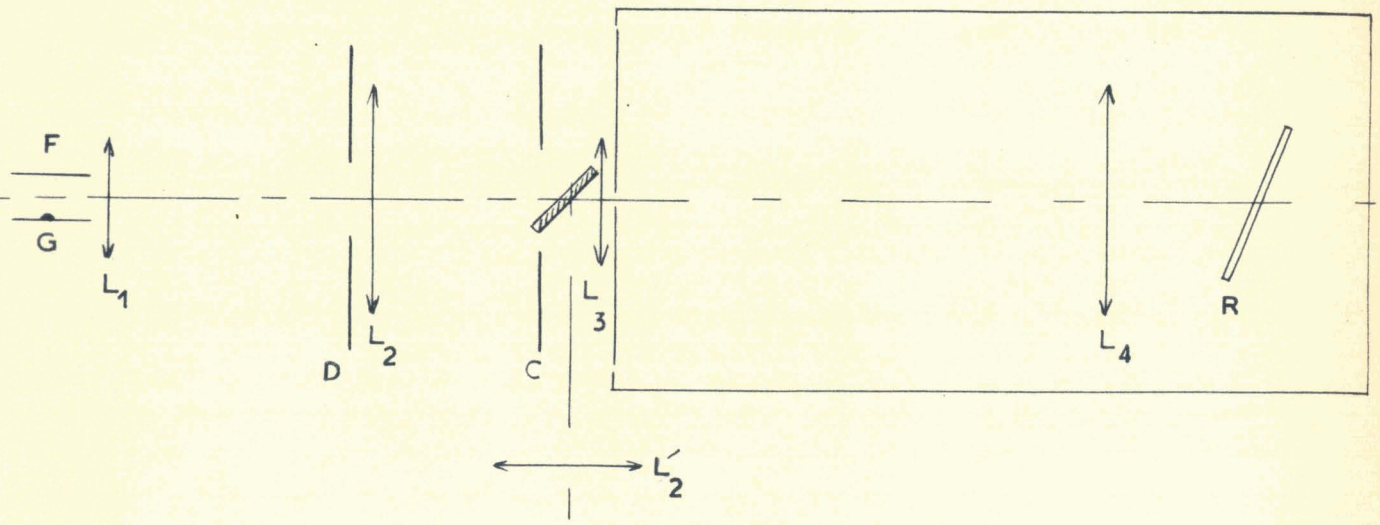


FIGURE:7

les valeurs exactes des nombres d'ondes des deux cannelures encadrant la raie considérée .

Il est alors facile de déterminer les nombres d'ondes des cannelures voisines et leur excédent fractionnaire commun.

Cette opération étant répétée pour chaque raie du spectre de référence , on trace la courbe $\xi = f(p)$, ξ étant l'excédent fractionnaire correspondant au nombre d'ondes p . C'est une droite, aux erreurs d'expérience près . On en déduit la correction ξ à apporter à chaque mesure de P

c) Mesure des longueurs d'ondes des têtes de bandes .

Pour mesurer les longueurs d'ondes des têtes de bandes , il suffit de pointer cinq ou six cannelures autour de chacune d'elles. Par interpolation linéaire, on détermine les distances des cannelures l'encadrant , d'où le nombre d'ondes de la tête de bandes.

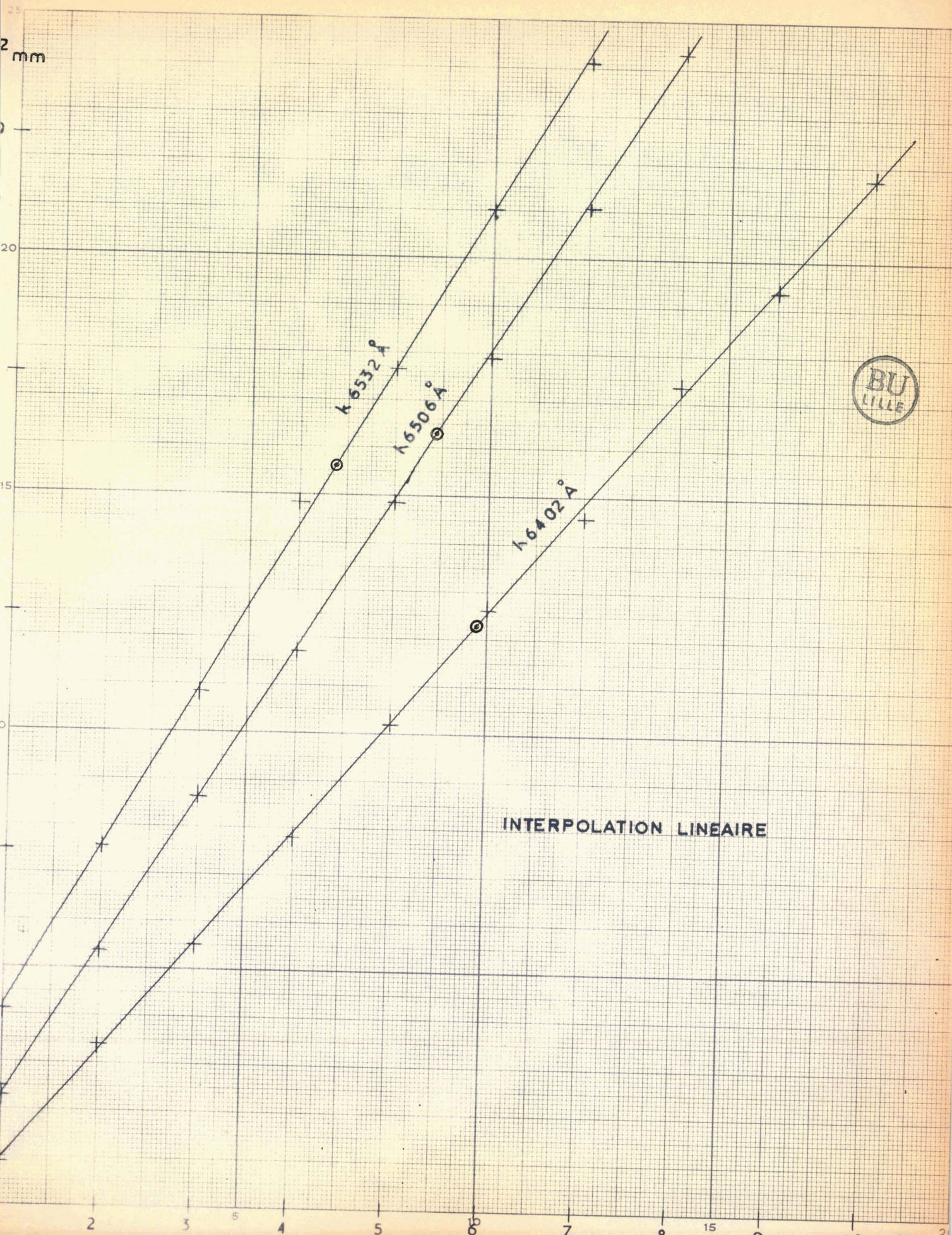
Pour les têtes nettes, la précision est de l'ordre du dixième de cm^{-1} .

3°) Les Films

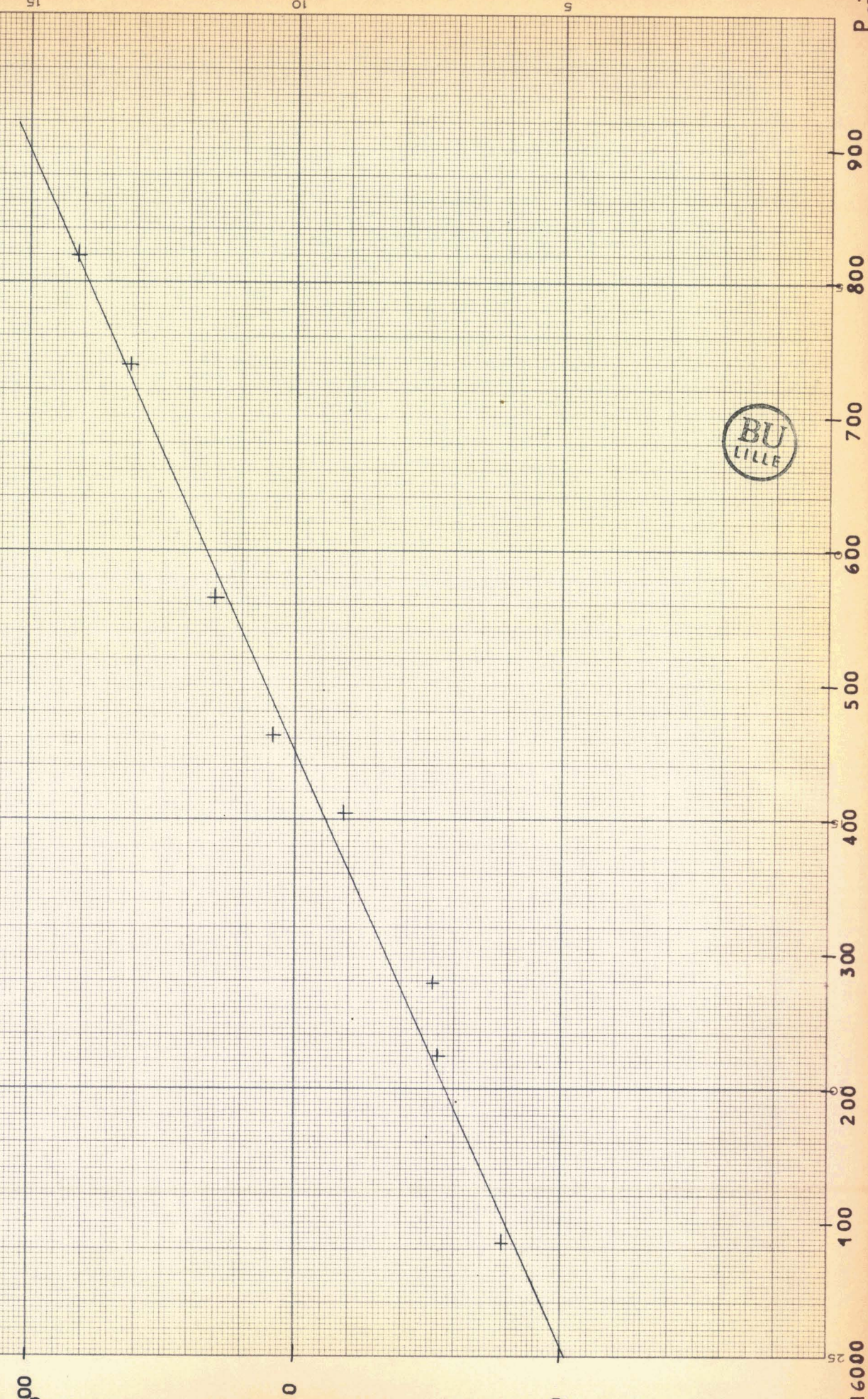
Pour les zones visible et ultra-violette nous avons utilisé du film Kodak plus X ; Pour l'infra-rouge du film Kodak infra-rouge.

Les positifs ont été agrandis au maximum pour observer commodément les détails du spectre et des cannelures. Ils ont été tirés sur papier extra dur , ce qui améliore la finesse des cannelures et permet de déceler dans le spectre des variations d'intensité imperceptibles sur le négatif.

L'utilisation d'un papier à fort contraste présente cependant un inconvénient . On ne peut en effet rendre compte sur un même cliché du contraste existant entre deux têtes successives, sombres à une extrémité du spectre et claires à l'autre extrémité comme c'est en général le cas . Pour une région bien contrastée, l'autre se trouve soit sur-exposée, soit sous-exposée . Pour remédier à cet inconvénient on superpose sur le même agrandissement deux spectres tirés avec des temps de pose différents.



$$\epsilon = F(p)$$

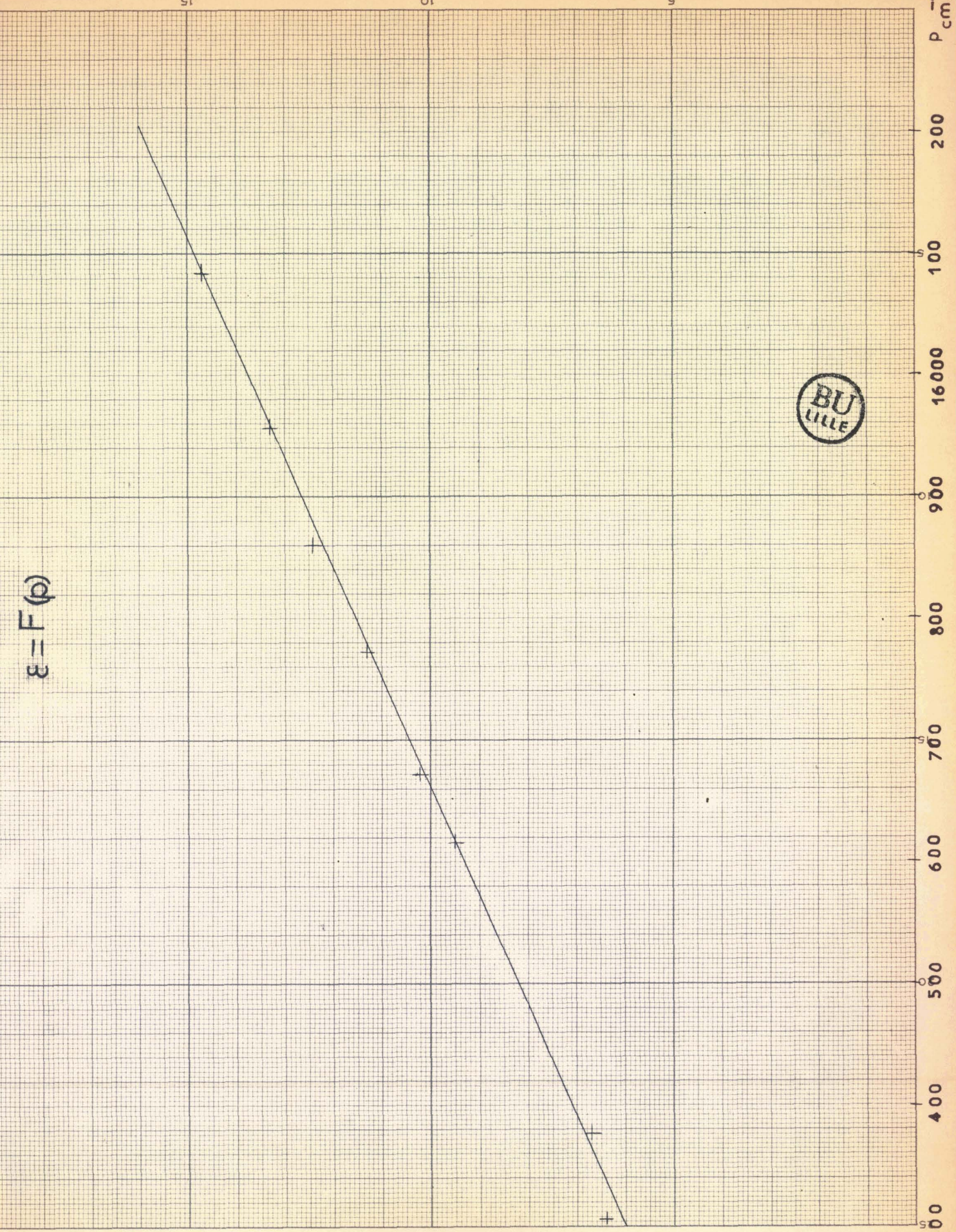


$\varepsilon = F(p)$

1,50
1,00
50

15
10
5

15300
400
500
600
700
800
900
16000
200
P_{cm}⁻¹



II

ETUDE DE LA MOLECULE OR- PALLADIUM .

Le but initial de notre travail était l'obtention et l'étude éventuelle du spectre d'émission de la molécule or-palladium qui avait été mise en évidence au spectrographe de masse par M. Ackerman, F.E. STAFFORD et G. WERHAEGEN (1)

Le palladium, de numéro atomique 46, possède six isotopes, dont les masses atomiques et les abondances relatives sont portées dans le tableau ci-dessous.

| Masse Atomique | Abondance |
|----------------|--------------------|
| 101,9375 | 0,96% |
| 103,9368 | 10,97% |
| 104,9380 | 22,23% |
| 105,9364 | 27 ,33% |
| 107,9378 | 26 ,71% |
| 109,9396 | 11,81% |



Trois isotopes (105,106,108) ont des abondances relatives comprises entre 20 et 30%. Deux autres (104,110) ont des abondances relatives comprises entre 10 et 12%. Seul l'isotope 102 est en quantité négligeable.

Par conséquent, le spectre d'émission de la molécule or-palladium, si elle existe, devait avoir une structure compliquée à cause du gissement isotopique.

Avant de commencer l'étude de l'alliage or-palladium, nous avons fait quelques essais avec le palladium seul et nous avons refait quelques films du spectre de la molécule Au₂, étudié par J. RUAMPS (7); ces tests préliminaires avaient pour but de savoir si le palladium pouvait donner comme l'or une molécule diatomique à haute température et de les reconnaître rapidement si nous nous trouvions en présence de telles molécules au cours des expériences faites avec l'alliage des deux métaux.

... the ... of ...

... the ... of ...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

... the ... of ...

... the ... of ...

... the ... of ...

... the ... of ...

... the ... of ...

... the ... of ...

I

Formation et comportement des globules

1°) Le globule d'or

L'or fondu constitue un globule stable dans le tube résistant. Il se volatilise assez vite sous vide, cependant on a largement le temps de faire un film sans recharger le four. La lumière émise est verte et intense. La densité de vapeur est importante. Pour obtenir un film dans les meilleures conditions il suffit d'attendre quelques minutes après le début du chauffage. En effet il s'établit un régime permanent tel que, même si le globule est presque entièrement fondu, les vapeurs métalliques restent dans le four et y ont leur maximum de densité.

2°) le globule de palladium

Le globule de palladium est extrêmement stable. Il ne bouge pas dans le four, même à très haute température et ne diminue pas de volume de façon appréciable, que ce soit sous pression d'argon ou sous vide. Nous avons ainsi travaillé un mois avec le même globule de palladium.

Il semblerait en outre que le palladium attaque le carbone à haute température. En effet, en voulant retirer le globule du four, nous nous sommes aperçus qu'il s'était creusé un logement dans la paroi et qu'il s'y était fortement collé. Nous avons renouvelé l'expérience et fait la même constatation.

3°) le globule d'or-palladium

On n'observe aucune réaction de formation. L'or commence à fondre. Le palladium reste solide dans la goutte d'or liquide, puis fond à son tour.

De même que le globule de palladium, le globule d'or-palladium se colle à la paroi du ~~résistant~~ et se vaporise lentement. Nous avons toujours introduit un excès d'or (qui se vaporise beaucoup plus rapidement) ce qui explique que le volume du globule diminue régulièrement en fonction

1234 5678 9101 1112 1314 1516 1718 1920

2122 2324 2526 2728 2930

3132 3334 3536 3738 3940 4142 4344 4546

4748 4950 5152 5354 5556 5758 5960 6162

6364 6566 6768 6970 7172 7374 7576

7778 7980 8182 8384 8586 8788 8990 9192

9394 9596 9798 99100 101102 103104 105106 107108

109110 111112 113114 115116 117118 119120 121122

123124 125126 127128 129130 131132 133134 135136

137138 139140 141142 143144 145146 147148 149150

151152 153154 155156 157158 159160 161162 163164

165166 167168 169170 171172 173174 175176 177178

179180 181182 183184 185186 187188 189190 191192

193194 195196 197198 199200 201202 203204 205206

207208 209210 211212 213214 215216 217218 219220

221222 223224 225226 227228 229230 231232 233234

235236 237238 239240 241242 243244 245246 247248

249250 251252 253254 255256 257258 259260 261262

263264 265266 267268 269270 271272 273274 275276

277278 279280 281282 283284 285286 287288 289290

291292 293294 295296 297298 299300 301302 303304

305306 307308 309310 311312 313314 315316 317318

319320 321322 323324 325326 327328 329330 331332

333334 335336 337338 339340 341342 343344 345346

347348 349350 351352 353354 355356 357358 359360

du temps au début du chauffage, puis reste constant après quelques minutes.

Au début du chauffage, la lumière émise est verte et intense, on peut l'attribuer à l'excès d'or. Mais au bout d'un moment, elle disparaît et il faut chauffer très fortement pour obtenir une nouvelle émission d'un vert délavé.

II

Notes à propos des conditions expérimentales

Dans la suite de l'exposé , les conditions expérimentales indiquées seront les conditions optimales ; un grand nombre de films ayant été tirés en vue de déterminer les meilleurs températures et temps de pose.

1°) Les températures

Le pyromètre optique permet, en principe, de faire des mesures de température à 5°C près. Mais comme la température n'est pas uniforme dans le four et qu'il est difficile de déterminer avec précision l'endroit visé, on ne peut espérer avoir une précision supérieure à 50°C , étant donné que l'absorption due à la lucarne de sortie du four entraîne une erreur systématique .

2°) les pressions

Les valeurs des pressions indiquées correspondent aux pressions atteintes aux températures auxquelles on opère. Initialement le four froid est rempli d'argon sous une pression d'une atmosphère.

3°) Réglage du réseau échelle BAUSCH et LOMB

Pour se placer dans une région spectrale déterminée du domaine des radiations visibles, il suffit de faire tourner le support du réseau à la main et d'observer le spectre d'étalonnage à l'aide d'une feuille de papier calque placée contre l'ouverture destinée à recevoir le châssis photographique. Un cercle gradué muni d'un vernier, solidaire du support de réseau, permet de repérer l'angle correspondant et de le retrouver quand on change de région. Il existe en outre un système de rotation mécanique qui permet de faire tourner lentement le réseau . On a ainsi la possibilité de se placer dans la région désirée et de la repérer grâce à un compte-tours.

Dans le domaine visible on règle la mise au point de la lentille L_4 par la méthode de Foucault . Il est cependant nécessaire de vérifier le réglage en tirant un film car il est difficile de placer le couteau de FOUCAULT exactement à la place du film.

Cependant, quand on opère dans l'infra-rouge, un réglage visuel n'est plus possible et il faut faire un film de réglage pour chaque rotation du réseau.

III

Etude à faible dispersion au spectrographe COJAN

1°) L'or

a) Conditions expérimentales

α) Spectre étudié

Après introduction dans le four, l'or a été porté à une température de 2300°C (4,5 kw) sous une pression d'argon de 1,4 atmosphère.

Nous avons posé 20.s avec diaphragme .

β) Spectres d'étalonnage

Les raies d'étalonnage étaient fournies par des lampes à Mercure-Zinc-Cadmium et à Néon avec des temps de pose 5 s et 30 s respectivement.

b) Résultats

Nous avons obtenu le spectre de la molécule Au₂ étudié par Kleman, Lindkvist et Selin (6) dans la région visible et par J.Ruamps(7) dans la région ultra violette.

Etant donné la température relativement basse à laquelle nous avons opéré , nous n'avons pas été gênés par les bandes de Swan.

Le système situé dans le visible et s'étendant de 4800 à 6500 Å^o comprend une vingtaine de têtes dégradées vers le rouge. Les séquences, assez intenses, semblent s'élargir vers le violet et se rétrécir vers le rouge.

Le système situé dans l'ultra-violet , s'étendant de 3800 à 4100 Å^o , également dégradé vers le rouge, est formé de séquences distinctes dont les bandes sont très serrées .

2°) Le palladium

a) Conditions expérimentales

α) Spectre étudié .

Le palladium introduit dans le four a été porté à des températures de 2500 , 2600 et 2700°C sous des pressions de 1,6, 1,7 et 1,8 atmosphère . Les temps de poses étaient de 75s , 60s et 45 s respectivement.

(β) Spectre d'étalonnage

Le spectre d'étalonnage était fourni par une lampe , à Mercure-Zinc - Cadmium avec des temps de pose de 5 et 2 s.

b) Résultats

Après quelques pointés de vérification, nous avons pu attribuer avec certitude à la molécule C_2 le spectre obtenu (bandes de Swan) Ces bandes très caractéristiques se complètent quand la température augmente.

Nous n'avons rien obtenu que l'on puisse attribuer au palladium .

3°) Alliage Or-palladium

a) Conditions expérimentales

α) Spectre étudié

Nous avons opéré à des températures de 2300 , 2600 , 2700 et 2780°C sous des pressions de 1,4 - 1,7 - 1,8 et 1,9 atmosphère d'argon. Les temps de poses étaient de 20s avec diaphragme , 2,1 et 0,5 s respectivement.

(β) Spectre d'étalonnage

Les spectres d'étalonnage produits par une lampe au Mercure-Zinc-Cadmium ont été posés pendant 5 et 2 s.

b) Résultats

Le spectre photographié à 4,5 kw , alors que la lumière émise était bien verte, s'est révélé être celui de Au_2 . Nous avons pu le superposer au film fait avec de l'or pur et projeter l'ensemble avec un projecteur de microfilms ; la coïncidence est totale.

Quant aux spectres photographiés à 7,8 et 9 kw , nous n'avons pu nous prononcer tout de suite sur leur nature.

Nous avons deux systèmes de bandes s'étendant dans les régions occupées par les systèmes de bandes de l'or .

Mais comme le spectre est superposé aux bandes de Swan , très intenses parce que nous avons travaillé à haute température , il est difficile de superposer ce spectre à celui de l'or comme nous l'avons fait précédemment . Nous avons donc décidé de faire l'étude à grande dispersion du système visible,

IV

Etude à grande dispersion au spectrographe à réseau

1°) Conditions expérimentales

a) Spectre étudié

Le mélange os-palladium introduit dans le four a été porté à une température de 2600°C (7kW) sous une pression de 0,5 mm de mercure . Le temps de pose était de 5 minutes.

La fente était ouverte à 3/100 de mm.

b) Cannelures

L'étalon de Pérot et Fabry étant éclairé par un arc électrique du charbon le temps de pose était de 5 minutes. La fente du spectrographe était ouverte à 5/100 de mm.

c) Spectres d'étalonnage

Pour déterminer les nombres d'ondes des cannelures nous avons dû utiliser l'arc au fer car cette région spectrale est pauvre en raies données par les lampes à gaz usuelles .

Le temps de pose était de 15 s.

Nous avons identifié les longueurs d'ondes des raies du fer à l'aide du spectre fourni par une lampe à Hélium , posé durant 30 s.

Nous avons utilisé un cache fente comportant sept trous carrés égaux .

2°) Résultats

Le spectre obtenu ne comporte pas de déplacement isotopique apparent . Nous avons mesuré les nombres d'ondes des têtes de bandes les plus nettes et nous les avons comparées aux nombres d'ondes des têtes de bandes du spectre de Au_2 publiées par Kleman, Lindkwist et Selin (6) (tableau 1)

Pour calculer les nombres d'ondes dans le vide, nous avons utilisé un coefficient correctif n tel que :

$$\sigma_{\text{air}} = n \sigma_{\text{vide}}$$

Nous avons pris $n = 1,000278$ entre 20400 et 19000 cm^{-1}

et $n = 1,000277$ entre 19000 et 18350 cm^{-1}

Cette approximation est justifiée car ce coefficient varie très peu pour les nombres d'ondes mesurés dans l'air standard.

On a d'après les tables :

| cm^{-1} | n |
|------------------|-----------|
| 18 181 | 1,000 277 |
| 18 518 | 1,0002773 |
| 18 868 | 1,0002775 |
| 19 230 | 1,0002777 |
| 19 607 | 1,0002779 |



| $\tilde{\nu}$ cm ⁻¹ (air) | $\tilde{\nu}$ cm ⁻¹ (vide) | $\tilde{\nu}$ cm ⁻¹ (vide) tables |
|--------------------------------------|---------------------------------------|--|
| 20 294,6 | 20 289 | 20 288,5 |
| 20 242,2 | 20 236,5 | 20 235,3 |
| 20 211,2 | 20 205,6 | 20 204,8 |
| 20 071,7 | 20 066,2 | 20 065,3 |
| 20 021,9 | 20 016,3 | 20 014,2 |
| 19 931,7 | 19 926,2 | 19 925,8 |
| 19 683,9 | 19 678,4 | 19 686,5 |
| 19 650,0 | 19 644,5 | 19 643,7 |
| 19 600,8 | 19 595,4 | 19 595,0 |
| 19 553,3 | 19 547,8 | 19 546,8 |
| 19 459,0 | 19 453,6 | 19 453,9 |
| 19 363,7 | 19 358,3 | 19 357,7 |
| 19 270,3 | 19 264,9 | 19 264,3 |
| 19 082,2 | 19 076,8 | 19 075,8 |
| 18 893,3 | 18 888,0 | 18 887,8 |
| 18 848,6 | 18 843,4 | 18 843,4 |
| 18 803,2 | 18 798,0 | 18 798,0 |
| 18 662,2 | 18 657,0 | 18 656,9 |
| 18 617,7 | 18 612,6 | 18 612,6 |



TABLEAU 1

Bien que nous n'ayons pas interpolé les abscisses des raies par rapport aux cannelures, on voit que la correspondance avec les nombres d'ondes données par Klemen est bonne.

Nous pouvons donc conclure que le spectre photographié appartient bien à Au_2 et que nous n'avons rien trouvé d'autre qui puisse être attribué à la molécule Au-Pd .

III

Etude du spectre d'émission de la molécule Au-Pb

L'essai d'obtenir un spectre de la molécule Au Pb tenté avec l'or palladium s'étant révélé négatif, nous nous sommes penchés sur le cas de l'or-plomb dont aucun spectre n'a été jusqu'ici publié à notre connaissance .

Le plomb, de numéro atomique 82 est un mélange de quatre isotopes dont les abondances et les masses atomiques sont portées dans le tableau suivant :

| Masse atomique | Abondance |
|----------------|-----------|
| 204,0379 | 1,4% |
| 206,0399 | 25,2% |
| 207,0417 | 21,7% |
| 208,0428 | 51,7% |



Pour une molécule diatomique $\nu_{osc} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ (4)

avec $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

Donc l'isotope le plus lourd a la fréquence d'oscillation la plus basse.

Si on prend comme référence l'isotope le plus abondant, la masse atomique de l'or étant de 197,0285 , on a :

$\mu_{Au Pb 208} = 101,1929$

$\mu_{Au Pb 207} = 100,9555$

$\mu_{Au Pb 206} = 100,7167$

$\rho_1 \quad 207/208 = \sqrt{\frac{101,1929}{100,9555}} = (1,002315)^{1/2} = 1,0011750$

$\rho_2 \quad 206/208 = \sqrt{\frac{101,1929}{100,7167}} = (1,0047281)^{1/2} = 1,0023612$

Donc :

| | | |
|--------|-------------------|------------|
| ρ | $\frac{206}{208}$ | $= 1,0024$ |
| ρ | $\frac{207}{208}$ | $= 1,0012$ |



Etant donnée la masse atomique élevée du plomb, le déplacement isotopique est faible . En principe un tel glissement devrait être assez petit pour qu'on ne puisse pointer des têtes distinctes correspondant aux divers isotopes.

Nous avons fait quelques essais préliminaires avec du plomb pur pour déterminer, avant toute mesure, si nous étions en présence de spectres différents lors de l'étude de l'alliage or-plomb .

I

Formation et comportement des globules

1°) Le globule de plomb

On découpe une plaquette de plomb dans une feuille de 2mm d'épaisseur après avoir préalablement gratté sa surface pour éliminer toute trace d'oxyde.

Le globule de plomb se forme à basse température (327°) et se volatilise très vite. Au cours des expériences faites sous pression d'argon, il s'est révélé relativement stable dans le four et nous n'avons pas eu à utiliser de cale. Par contre il est difficile d'en faire l'étude sous un vide même partiel; avec un tube ordinaire il se volatilise presque instantanément. Il entre en ébullition et son agitation est telle que le "cache globule" est tout à fait inefficace.

La lumière émise, intense, est rouge foncé. Pour les poses nous avons utilisé la méthode exposée dans le cas de l'or pur.

2°) Le globule d'or-plomb

Préparé comme il a été dit au chapitre premier, le petit paquet constitué par le morceau de plomb enveloppé dans la feuille d'or, reste solide jusque vers 1800°C.

A cette température une réaction très vive se produit et l'ensemble fond, formant un globule très instable qui roule dans le fond du four.

Nous avons d'abord essayé de le maintenir en place en creusant une cavité dans la paroi du four à l'aide d'une fraise de dentiste, mais cette façon de procéder s'est révélée insuffisante; à cause de la faible épaisseur du tube de carbone, on ne pouvait creuser une cavité assez profonde. Nous avons donc fabriqué de petites cales que nous plaçons derrière le globule pour l'empêcher de rouler vers le fond du four.

L'étude sous vide de cet alliage a été impossible avec un tube ordinaire, un globule assez gros se volatilisait en quelques

secondes.

La lumière émise, intense, est lie de vin, assez semblable à la teinte sensible.

Pour faire une pose, nous avons attendu que la densité de vapeur soit suffisante, de la même façon que pour l'or et le plomb.

A froid, l'alliage or-plomb est dur et cassant malgré la faible proportion d'or utilisée.

II

ETUDE A FAIBLE DISPERSION AU SPECTROGRAPHE COJAN

1° Le plomba) Conditions expérimentales

α) Spectre de Pb₂ Le plomb a été porté dans le four de King à une température de 1600° C (2 kw) sous une pression de 1 atmosphère d'argon. Les temps de poses étaient de 30 s, 1 mm 30 s et 5 min.

β) Spectres d'étalement Les spectres d'étalement ont été fournis par des lampes à Mercure-Zinc, Néon et Cadmium avec des temps de poses respectifs de 5s, 20 s et 20 s.

b) Résultats

Le spectre obtenu comporte un seul système de bandes, dégradées vers le rouge et s'étendant de 4700 à 5000 Å en viron. On peut y compter dix sept têtes assez intenses. (photo 1)

2° L'or - plomba) Conditions expérimentales

Les meilleurs spectres ont été tirés sur film infra-rouge.

α) Spectre de Au Pb Le mélange or-plomb a été porté à une température de 1800° C (2,5 kw) sous une pression de une atmosphère d'Argon. Le temps de pose était de 20 s.

1000

1000

1000

1000

1000

1000

(β) Spectres d'étalonnage

Nous avons utilisé comme spectres de référence les spectres de l'Hélium, du Néon et du Mercure-Zinc-Cadmium posés 10 s, 15 s et 2 s respectivement.

b) Résultats

On obtient un spectre de bandes intenses dans la région 6000 - 6500 Å. Ce système unique se présente comme une succession de bandes à peu près équidistantes, dégradées vers le rouge. (photo 2)

L'attribution de ce spectre à Au Pb repose uniquement sur les conditions d'obtention. La présence simultanée du plomb et de l'or est nécessaire. Les têtes de bandes que nous avons pointées ne se trouvent dans aucune table de longueurs d'onde. Elles semblent constituer un système unique, que nous avons nommé système A.

III

ETUDE A GRANDE DISPERSION DU SYSTEME A DE Au Pb

1° Conditions expérimentalesa) Spectre de Au Pb

Nous avons porté le mélange or-plomb à une température de 2000° C (3,5 kw) sous une pression de une atmosphère d'Argon. Les temps de poses étaient de 3 et 5 minutes. La fente du spectrographe était ouverte à 3/100 de mm.

b) Spectre d'étalonnage

Nous avons utilisé le spectre du Néon comme spectre étalon. Nous l'avons posé durant 30 s.

c) Cannelures

Les cannulures faites avec un arc électrique au charbon, ont été posées durant 5 minutes. La fente du spectrographe était ouverte à 5/100 mm.

2° Résultats

Il apparaît une série de séquences assez pauvres (trois à quatre têtes chacune); certaines de ces têtes sont difficilement pointables avec précision. La structure de rotation est très floue à cause du déplacement isotopique calculé précédemment. Ce déplacement isotopique est trop petit pour que l'on puisse pointer des têtes de bandes distinctes pour les différents isotopes mais assez important pour qu'elles soient floues (photos 3)

3°) Description des séquences

a) Séquence $\Delta v = -2$

Elle comporte quatre têtes de bandes extrêmement floues et peu contrastées.

b) Séquence $\Delta v = -1$

Elle comprend également quatre têtes de bandes très peu contrastées. La quatrième est douteuse.

c) Séquence $\Delta v = 0$

Assez floue dans son ensemble, cette séquence possède trois têtes de bandes. Les deux premières sont les plus intenses. La troisième est difficilement pointable.

d) Séquence $\Delta v = +1$ (photo 4).

Elle comporte une seule tête, la plus intense de tout le système. On discerne à son voisinage la structure fine de rotation qui est cependant trop floue pour être pointée.

e) Séquence $\Delta v = + 2$ (photo 5)

Elle comprend deux têtes de bandes, la seconde étant assez nette et la première floue.

f) Séquence $\Delta v = + 3$ (photo 6)

Formée de trois têtes de bandes, cette séquence est assez floue . La troisième tête est la plus nette. La première est difficilement pointable.

g) Séquence $\Delta v = + 4$ (photo 7)

Elle comporte trois têtes de bandes. La première est la plus nette . La seconde est incertaine. La troisième est peu contrastée.

h) Séquence $\Delta v = + 5$. . .

Elle comprend quatre têtes peu nettes. La première est la plus intense. La quatrième est douteuse.

4°) Classement

Le classement que nous proposons est le suivant :
(tableau 2) .

NOMBRES D'ONDES DES TETES DE BANDES DU SYSTEME A DE Au Pb

| V' | V'' | Δv | σ (cm ⁻¹) | V' | V'' | Δv | σ (cm ⁻¹) |
|----|-----|------------|------------------------------|----|-----|------------|------------------------------|
| 4 | 2 | -2 | 16 629 | 1 | 0 | -1 | 16 505,4 |
| 5 | 3 | | 16 622 | 2 | 1 | | 16 497,4 |
| 6 | 4 | | 16 615 | 3 | 2 | | 16 489,5 |
| 7 | 5 | | 16 608 | 4 | 3 | | 16 478? |
| 0 | 0 | | 16 354,8 | 0 | 1 | | 16 197,7 |
| 1 | 1 | | 16 350,5 | | | | |
| 2 | 2 | | 16 345 ? | | | | |
| 0 | 2 | 2 | 16 041,4 | 0 | 3 | 3 | 15 885,9 |
| 1 | 3 | | 16 036,6 | 1 | 4 | | 15 884,1 |
| | | | | 2 | 5 | | 15 879 |
| 0 | 4 | | 15 732,3 | 1 | 6 | | 15 580 |
| 1 | 5 | | 15 730,2 ? | 3 | 8 | | 15 576,5 |
| 3 | 7 | | 15 724,4 | 4 | 9 | | 15 573,7 |
| | | | | 5 | 10 | | 15 569 ? |



TABLEAU 2

A ce classement correspond la formule

$$\begin{aligned} \nu = & 16357,6 + 152,7 \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) - 0,9 \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 \\ & - 158,6 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) + 0,6 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 \end{aligned}$$

La différence entre le nombre d'ondes calculé à partir de la formule et le nombre d'ondes mesuré est de l'ordre de $0,8 \text{ cm}^{-1}$ pour toutes les bandes sauf pour les deux dernières bandes de la séquence $\Delta\nu = -2$ et pour les quelques bandes marquées par un point d'interrogation.

6°) Les constantes moléculaires

L'agrandissement 6 représente la séquence $\Delta\nu = 3$. L'aspect des deux premières bandes pourrait donner à penser qu'il s'agit d'une tête double (branches Q et R). Cependant cela ne se reproduit pas ailleurs et nous avons été amenés à considérer ces bandes comme simples sans branche Q. Il pourrait donc s'agir d'une transition

$${}^2 \Sigma \quad \rightarrow \quad {}^2 \Sigma$$

De ce système, on peut déduire les constantes moléculaires de vibration suivantes pour Au Pb.

$$\gamma_e = 16357,6$$

$$\omega'_e = 152,7$$

$$\omega''_e = 158,6$$

$$\omega'_e x'_e = 0,9$$

$$\omega''_e x''_e = 0,6$$

La comparaison entre les spectres de Au Sr et Au Be d'une part et d'autre part de AuSn et AuPb est intéressante. Pour tous ces spectres les séquences sont serrées,

L'ordre de grandeur des constantes moléculaires étant le même dans tous les états. Il est égal à :

$$\text{Au Sr} \quad \omega_e \simeq 150$$

$$\text{Au Sn} \quad \omega_e \simeq 180$$

$$\text{Au Ba} \quad \omega_e \simeq 130$$

$$\text{Au Pb} \quad \omega_e \simeq 158$$

Il apparaît nettement que comme pour Au Sr et Au Ba la constante moléculaire ω_e pour Au Sn et Au Pb décroît quand le numéro atomique croît à peu près dans la même proportion.

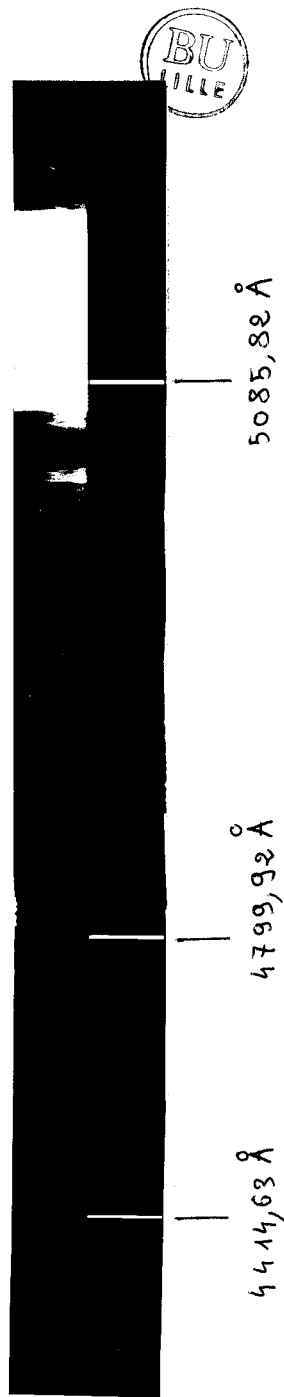
C'est un argument supplémentaire pour attribuer ce spectre à la molécule Au Pb .

C O N C L U S I O N

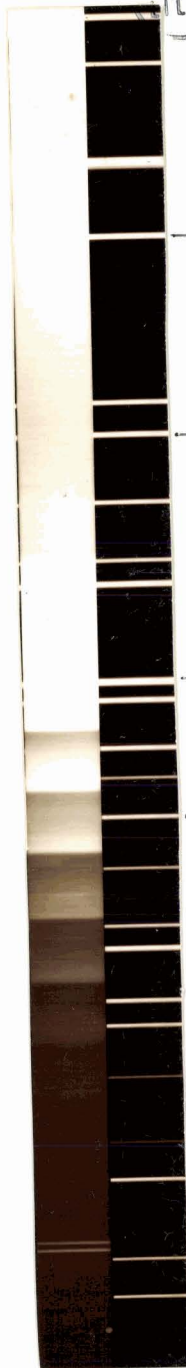
Cette étude a eu pour résultat positif la découverte de la molécule Au Pb et le classement de son spectre de bandes. Nous en avons tiré des constantes de vibration et établi la formule qui donne les nombres d'ondes des têtes de bandes. Malheureusement, l'effet isotopique ne nous a pas permis d'exploiter la structure de rotation.

Ces résultats comparés à ceux obtenus par M. Colette (2) encouragent à continuer les expériences avec les autres éléments du groupe IV, Germanium et Silicium qui donneront peut être une série de molécules distomiques comme les alcalins et les alcalinoterreux.

P.S. : Des travaux actuellement en cours ont confirmé cette hypothèse.



1 : SPECTRE VISIBLE DE Pb2 (SPECTROGRAPHE COJAN)



6929,47 Å

6678,28 Å

6402,25 Å

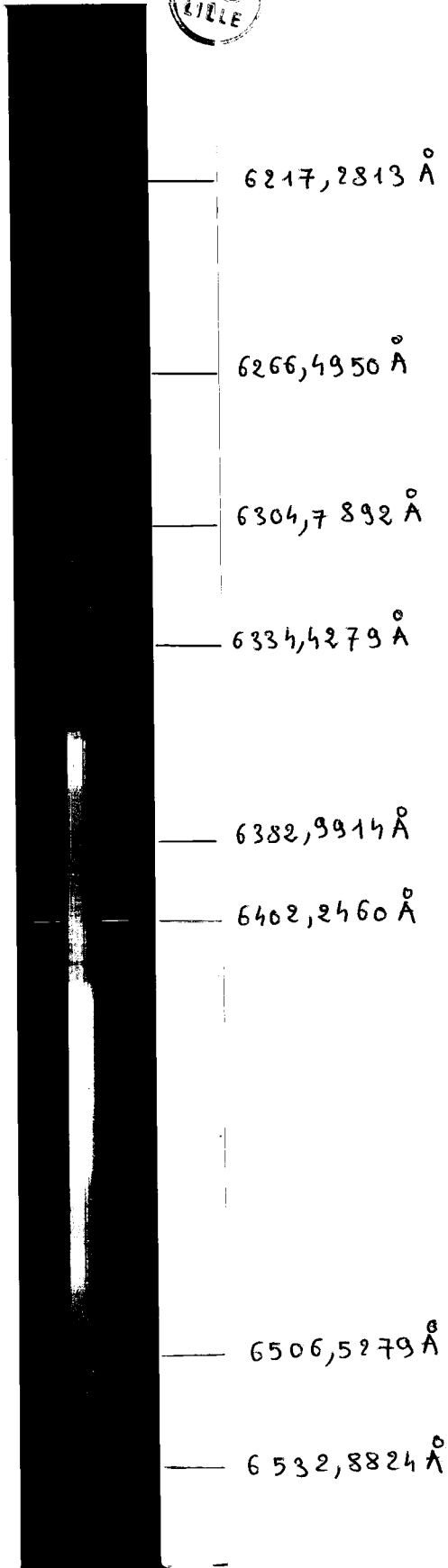
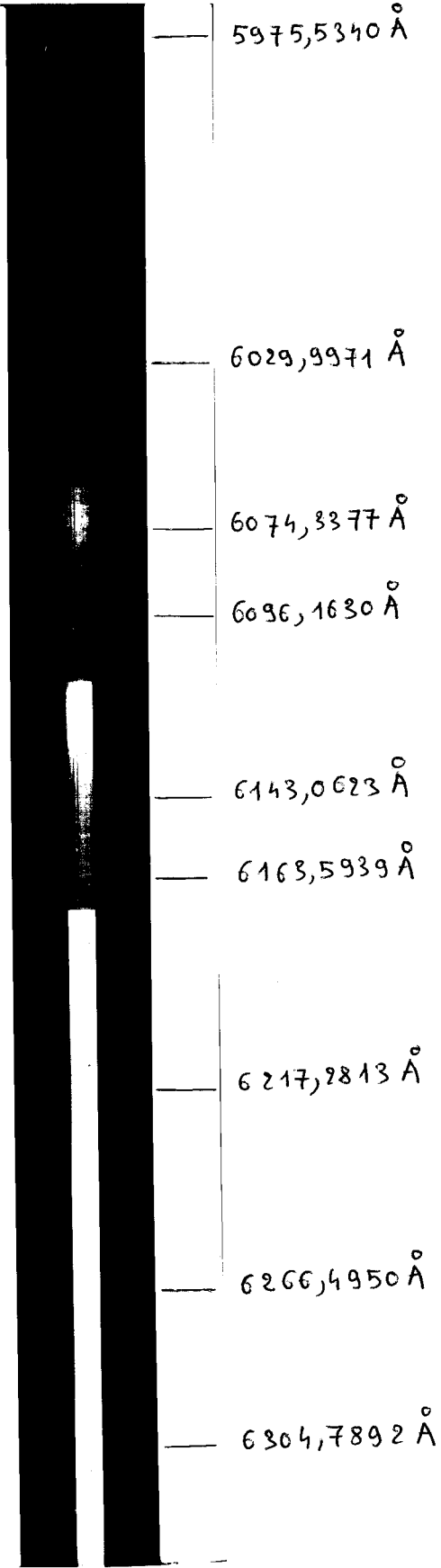
6266,495 Å

6096,163 Å

5944,834 Å

5852,488 Å

2 : SYSTEME A DE AuPb (SPECTROGRAPHE COJAN)



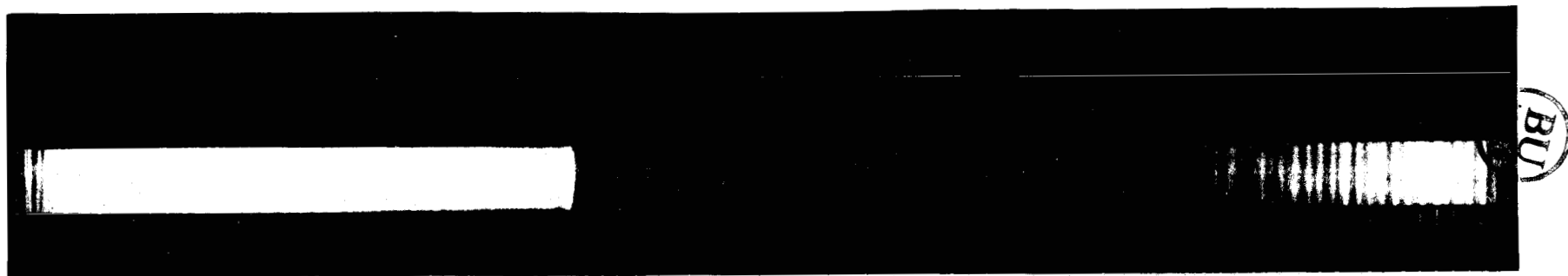
3 : SYSTEME A DE AuPb (SPECTROGRAPHE A RESEAU)

BU
LILLE



↑
16197,8 cm^{-1}

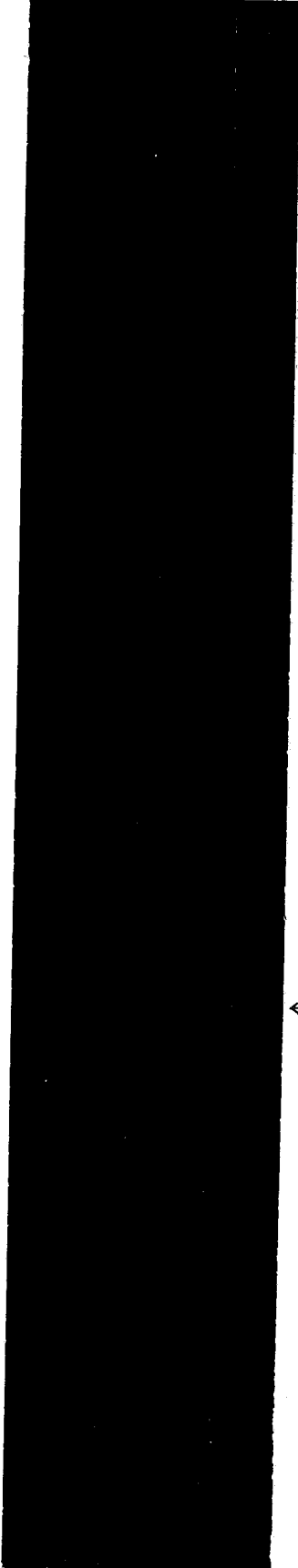
4 : SEQUENCE $\Delta v = 1$ DU SYSTEME A DE AuPb
(SPECTROGRAPHE A RESEAU)



↑
16036,6 cm⁻¹

5 : SEQUENCE $\Delta v = 2$ DE Au Pb
(SPECTROGRAPHE A RESEAU)

RTI

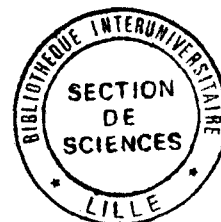


↑
15879,10M⁻¹

6 =: SEQUENCE ΔV = 3 DE Au Pb
(SPECTROGRAPHE A RESEAU)

B I B L I O G R A P H I E

- (1) M. Ackerman, F.E. Stafford, G. Verhaegen : Journal of Chemical Physics (Mars 1962). Studies of the vapors of the system Au-Cr and Au-Pd by Mass spectrometry.
- (2) M. Collette: D E S - Lille (1963)
- (3) C. Hæusler, Y. Cornet et P. Barchewitz.
Le Journal de physique et le radium Tome 21, n° 15 (Décembre 1960)
- (4) Harrison : Wavelength tables - Massachusett's Institute of Technology
- (5) G. Herzberg : Molecular spectra and molecular structure
(New - York 1950)
- (6) B. Kleman, S. Lindkvist, L.E. Selin - Arkiv för Fysik
Band 8 nr 50 : The band spectrum of the Ais 2 molecule.
- (7) J. Ruamps : Thèse - Lille (1957)
- (8) J. Schiltz : Thèse - Lille (1962)



T A B L E D E S M A T I E R E S

INTRODUCTION

CHAPITRE I : APPAREILLAGE

| | |
|-----------------------------|---------|
| Le four de King | page 3 |
| Le montage spectrographique | page 8 |
| L'étalonnage des spectres | page 10 |

CHAPITRE II : Etude de l'alliage or-palladium

| | |
|--|---------|
| Formation et comportement des globules | page 14 |
| Notes à propos des conditions expérimentales | page 18 |
| Etude à faible dispersion | page 20 |
| Etude à grande dispersion | page 23 |

CHAPITRE III : Etude du spectre d'émission de la molécule Au-Pb

| | |
|---|---------|
| Formation et comportement des globules | page 30 |
| Etude à faible dispersion | page 32 |
| Etude à grande dispersion du système A de Au - Pb | page 34 |

CONCLUSION

| |
|--------------------------|
| Photographies hors texte |
| Bibliographie |

