

50 376
1969
109
N° d'ordre 135

50376
1969
109

UNIVERSITÉ DE LILLE - FACULTÉ DES SCIENCES

coller sur
THÈSE

présentée à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

Centre de 3^e cycle d'Optique

en vue d'obtenir

*le titre de Docteur de Spécialité en Physique
(Option Spectroscopie)*

par

Jean-Louis BOCQUET



**Etude du Spectre visible
de la molécule Au Ga**

Membres du Jury : M. PEREZ, Président.
M. SCHILTZ, Rapporteur.
M. BECART, Examineur.
M. D'INCAN, Invité.

Soutenue le 23 Mai 1969.

UNIVERSITE DE LILLE

Faculté des Sciences.

Doyens Honoraires.

MM. H. LEFEBVRE - M. PARREAU -

Professeurs Honoraires.

MM. ARNOULT, BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN, KAMPE DE FERJET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG.

MM. MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

Doyen.

M. DEFRETIN, Professeur de Biologie et Physiologie animales.

Assesseurs.

MM. HEUBEL, Professeur de Chimie Minérale.
LEBRUN, Professeur d'Electronique, Electrotechnique et Automatique.

Professeurs.

MM. BACCHUS	Mathématiques Appliquées
BEAUFILS	Chimie
BONNEMAN	Chimie
BECART	Physique
BLOCH	Biologie et Physiologie Animales
BONTE	Sciences de la Terre
BOUGHON	Mathématiques Pures
BOUISSET	Biologie et Physiologie Animales
BOURIQUET	Biologie Végétale
CELET	Sciences de la Terre
CONSTANT	Electronique, Electrotechnique et Automatique
CORSIN	Sciences de la Terre
DECUYPER	Mathématiques Pures
DEDECKER	Mathématiques Pures
DEFRETIN	Biologie et Physiologie Animales
DEHORS	Electronique, Electrotechnique et Automatique
DELATRE	Sciences de la Terre
DELEAU	Sciences de la Terre
DELHAYE	Chimie
DERCOURT	Géologie et Minéralogie
DESCOMBES	Mathématiques Pures
DURCHON	Biologie et Physiologie Animales
FOURET	Physique
GABILLARD	Electronique, Electrotechnique et Automatique
GLACET	Chimie

	GONTIER	Mathématiques Appliquées
	HEIM DE BALSAC	Biologie et Physiologie Animales
	HEUBEL	Chimie
	HOCQUETTE	Biologie Végétale
	LEBRUN	Electronique, Electrotechnique et Automatique
Mle	LENOBLE	Physique
	LINDER	Biologie Végétale
	LURQUIN	Chimie
	MARTINOT-LAGARDE	Mathématiques Appliquées
Mle	MARQUET	Mathématiques Pures
	MONTARIOL	Chimie
	MONTREUIL	Chimie
	MORIAMEZ	Physique
	PARREAU	Mathématiques Pures
	PEREZ	Physique
	PHAM MAU QUAN	Mathématiques Pures
	PROUVOST	Sciences de la Terre
	SAVARD	Chimie
	SCHILTZ	Physique
	SCHALLER	Biologie et Physiologie Animales
Mme	SCHWARTZ	Mathématiques Pures
	TILLIEU	Physique
	TRIDOT	Chimie
	VAILLANT	Mathématiques Pures
	VIDAL	Automatique Théorique et Appliquée
	WATERLOT	Sciences de la Terre
	WERTHEIMER	Physique

Maîtres de Conférences.

MM.	AUBIN	Mathématiques Pures
	BEGHIN	Mécanique des Fluides
	BELLET	Physique
	BENABOU	Mathématiques Pures
	BILLARD	Physique
	BOILLET	Physique
	BUI TRONG LIEU	Mathématiques Pures
	CAPURON	Biologie Animale
	CARREZ	Calcul Numérique
	CHERRUAULT	Mathématiques Pures
	CORTOIS	Physique
	DEVRAINNE	Chimie
Mme	DRAN	Chimie
	GOUDMAND	Chimie
	GUILBAULT	Biologie et Physiologie Animales
	GUILLAUME	Biologie Végétale
	HUARD DE LA MARRE	Mathématiques Appliquées
	JOLY	Biologie et Physiologie Animales
	LABLACHE-COMBIER	Chimie
	LACOSTE	Biologie Végétale
	LANDAIS	Chimie
	LAURENT	Mathématiques

LEHMANN	Mathématiques Pures
Mme LEHMANN	Mathématiques Pures
LOUCHEUX	Chimie
MAES	Physique
MONSIGNY	Chimie Biologique
MONTEL	Physique
PANET	Electronique, Electrotechnique et Automatique
PARSY	Mathématiques Pures
PONSOLLE	Chimie CSU Valenciennes
RACZY	Physique
ROBERT	Calcul Numérique
SAADA	Physique
SALMER	Radioélectricité et Electronique
SEGARD	Chimie
Mme ZINN-JUSTIN	Mathématiques Pures

=====

A ma Femme,

A mes Enfants,

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

	<u>pages-</u>
Introduction	1
Chapitre I - Dispositifs expérimentaux et méthode de recherche	3
Chapitre II- Analyse de vibration du spectre visible de la molécule AuGa - Mise en évidence de l'effet isotopique du Gallium	13
Chapitre III- Analyse de rotation dans la bande o-o du spectre visible de la molécule AuGa- Influence de la distorsion centrifuge.....	28
Chapitre IV- Etude des retournements de dégradé dans les bandes - Structures de vibration et de rota- tion des molécules Au ⁶⁹ Ga et Au ⁷¹ Ga.....	67
Chapitre V - Comparaison des composés binaires de l'or à des molécules analogues - Discussion de la formule de Krasnov et Maksimov	94
Conclusion :	103
Bibliographie :	105

INTRODUCTION

CHAPITRE 1

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

& METHODE DE RECHERCHE

CHAPITRE I - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX ET METHODE DE RECHERCHE

I. LA SOURCE ET SES ACCESSOIRES

a) Le four de King et son alimentation électrique

La source que nous avons utilisée pour obtenir des vapeurs émissives d'Or-Gallium est un four de King en enceinte étanche (fig. 1 page 4) construit par J. Ruamps (1) et amélioré par J. Schiltz (2) et J. Luts (3). Cet appareil est suffisamment connu pour qu'il ne soit pas nécessaire d'en donner à nouveau une description détaillée.

L'alimentation de la résistance chauffante ne déséquilibre pas, ou presque pas, le secteur triphasé grâce au montage de Giroz (fig. 2 page 4) (4). On peut ainsi atteindre des températures de l'ordre de 2 500 à 3 000° C suivant les tubes utilisés.

b) Le dispositif de balayage des vapeurs dans le four

L'emploi d'un tube en carbone à deux sections pose le problème de l'entraînement des vapeurs de la partie "froide", où elles ont tendance à s'accumuler, vers la partie chaude où elles deviennent fortement émissives. J. Luts (3) avait réalisé à cet effet un système de pompage, par l'avant du four, où le débit était limité par deux tubes capillaires en verre. Nous avons remplacé cette installation par un dispositif entièrement métallique (fig. 3 page 5). Le nouveau montage, moins fragile, facilement démontable, est capable de supporter des variations de pression importantes.

Deux robinets à pointe à réglage extrêmement fin assurent le contrôle du débit.

c) Le contrôle de la température dans le four

Le pyromètre optique (fig. 4 page 5) (5), complètement indépendant de la source, permet, grâce à sa mise au point variable, de noter les températures en divers points du four.

Il est donc facile de tracer, pour chacune des parties d'un four à deux sections et à une pression donnée, la courbe $t = f(P)$, température en fonction de la puissance consommée qu'indique le wattmètre. Cette manipulation, qui peut se faire à l'occasion du dégazage, permet de sélectionner les tubes en fonction des corps à évaporer.

II. LES SPECTROGRAPHES ET LES MONTAGES OPTIQUES

Nous avons utilisé jusqu'à présent deux spectrographes:

Planche 1 - Le four de King et son alimentation électrique

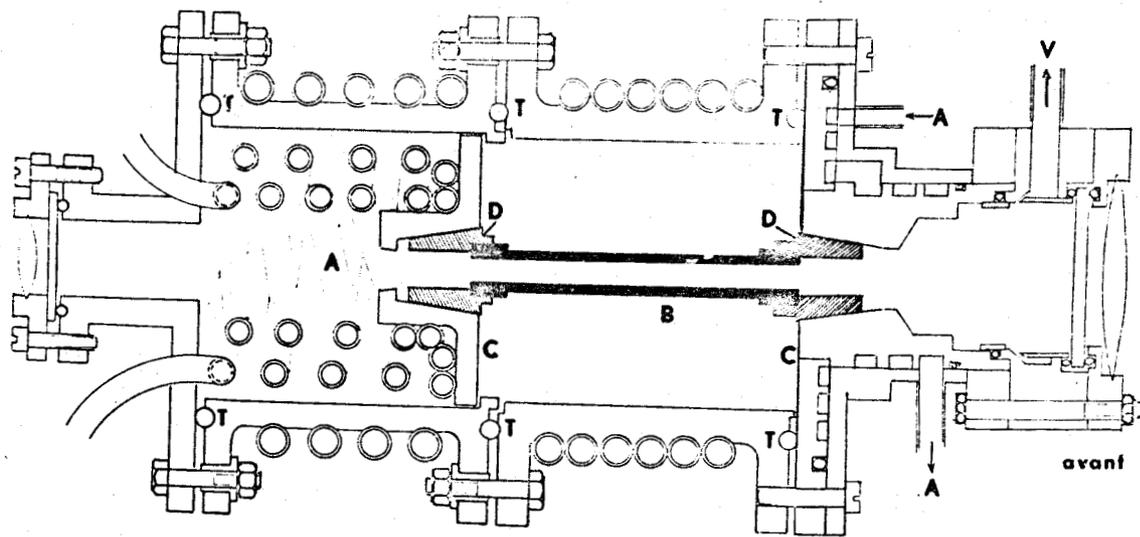


fig. 1 - Le four de King

- A-circuit de refroidissement
- B-tube en carbone
- C-électrodes d'aménée de courant
- D-embouts
- T-joints toriques
- V-vers la pompe à vide

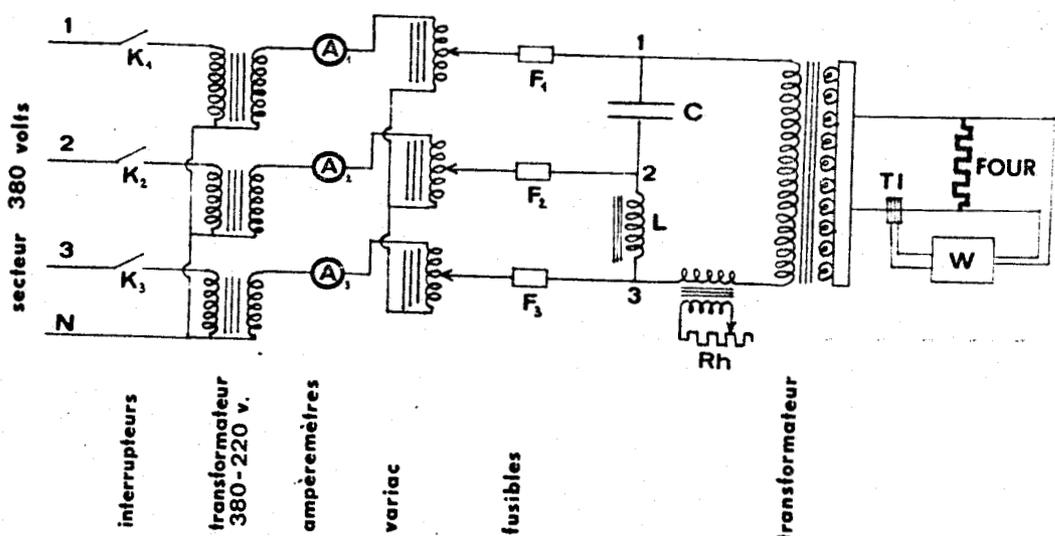


fig. 2 - Schéma du montage de Giroz pour l'alimentation du four



Planche 2 - Les appareils de contrôle des pression et température dans le four de King

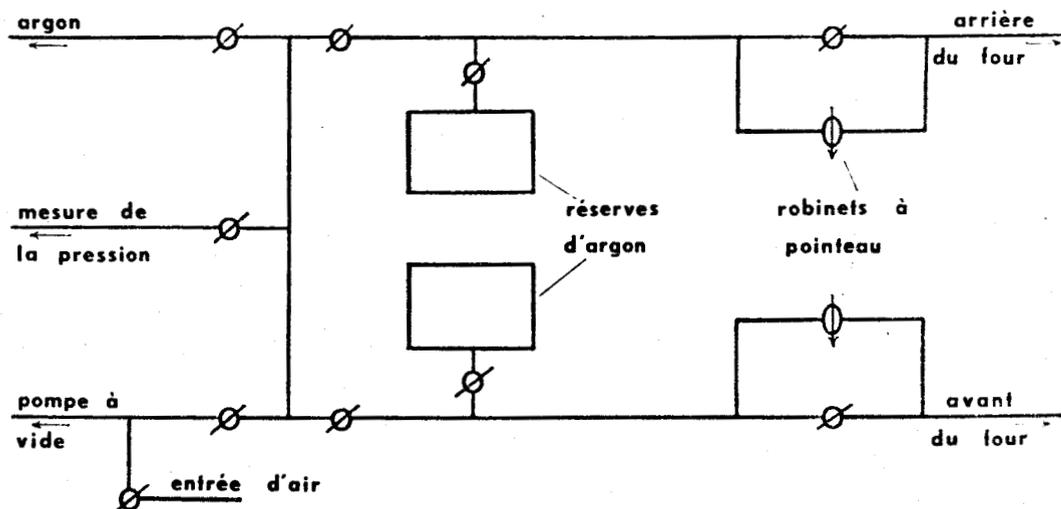


fig. 3 - Schéma de la nouvelle installation à vide

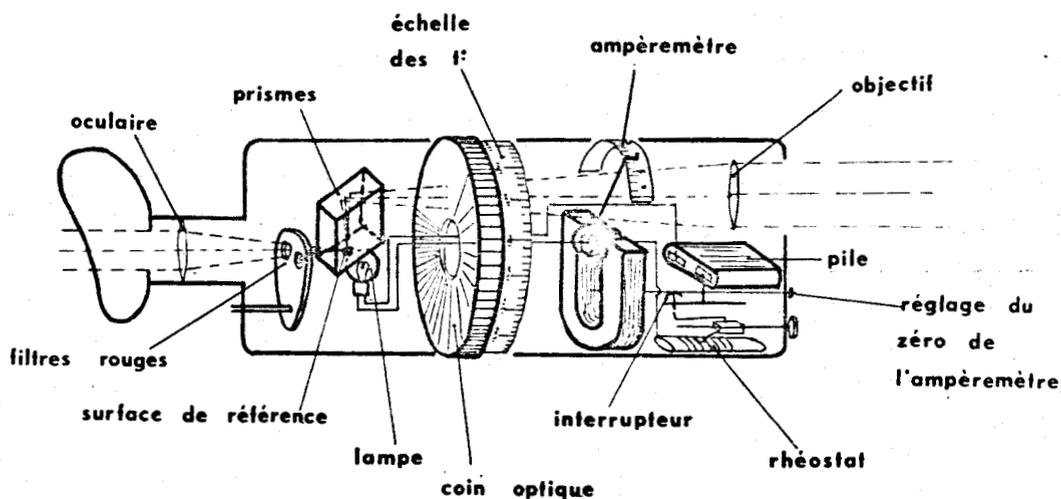


fig. 4 - Le pyromètre optique



a) Le spectrographe à prisme de quartz : Z₃

Le spectrographe Jobin et Yvon type Z₃ possède les caractéristiques instrumentales suivantes (6) :

son domaine d'utilisation est compris : entre 2 050 et 9 000 Å.

sa dispersion est d'environ : 2 Å par mm à 2 200 Å

15 Å par mm à 4 000 Å

40 Å par mm à 5 600 Å

100 Å par mm à 8 500 Å (fig. 7 et 8 page 8)

L'optique comprise entre la fente et le prisme est constituée par deux miroirs ; elle est, par conséquent, dénuée de toute aberration chromatique. Le miroir collimateur a une distance focale de 1 515 mm. Le système dispersif est un prisme de Cornu, réalisé par association de deux demi-prismes, respectivement en quartz de rotation droite et gauche. L'objectif de chambre est triple ; la rotation du quartz y est compensée ; il fournit un spectre plan de 540 mm. Cet objectif aplanétique a une distance focale de 1 900 mm.

Une échelle de longueurs d'onde peut être imprimée sur chaque plaque ou film.

Les divers schémas des planches III et IV (pages 7 et 8) représentent cet appareil et en décrivent les possibilités.

Il faut également signaler que le système d'éclairage de la fente est conçu en fonction de l'éclateur livré avec le spectrographe. Cet accessoire étant supprimé, il suffit de former l'image de la partie chaude du four à l'endroit où se trouvaient les électrodes et de respecter l'ouverture du faisceau lumineux si l'on veut éclairer uniformément la fente.

b) Le spectrographe à réseau

Le réseau à échelettes Bauch et Lomb utilisé dans ce spectrographe est plan. Il a 2 160 traits par millimètre sur une longueur de 75 mm. Sa luminosité optimale correspond à 6 000 angströms dans le premier ordre. Une lentille achromatique de deux mètres de distance focale sert à la fois de collimateur et d'objectif de chambre. Le châssis porte film à courbure variable permet la photographie d'une plage nette d'environ 400 Å avec une dispersion moyenne de 2 Å par mm.

La planche V (page 9) montre, outre le schéma du spectrographe, celui du montage optique qu'il est nécessaire d'ajouter pour couvrir le réseau et obtenir ainsi le pouvoir de résolution maximal qui est : $R = 0,7 R_0 = 110\ 000$ environ.

Planche 3 - Le spectrographe Z3 - I - schémas

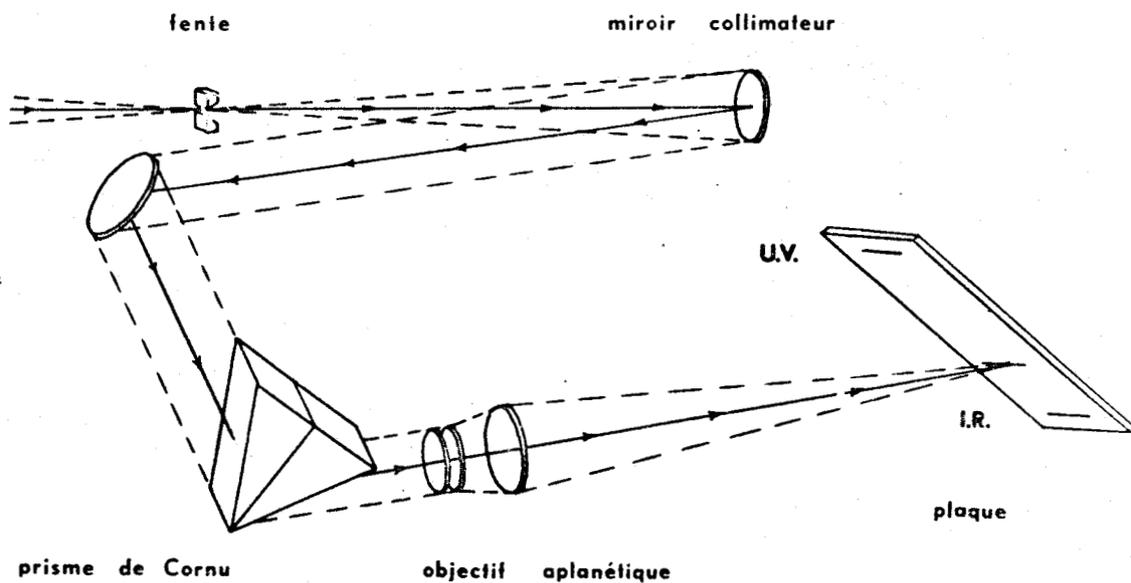


fig. 5 - Schéma du spectrographe Z3

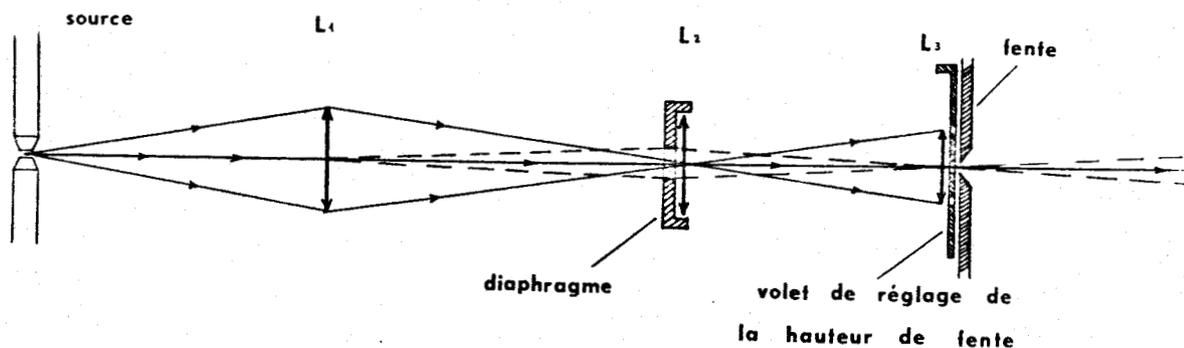


fig. 6 - Le dispositif d'éclairage de la fente



Planche 4 - Le spectrographe Z3 - II - performances

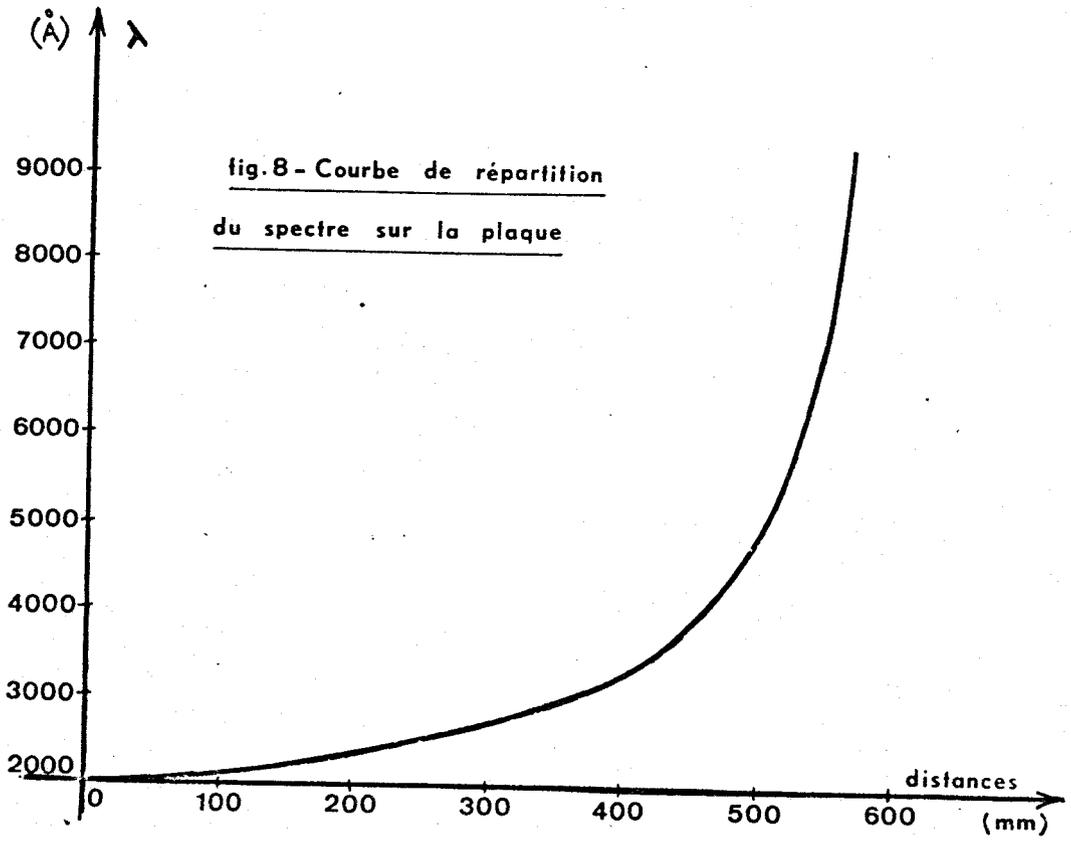
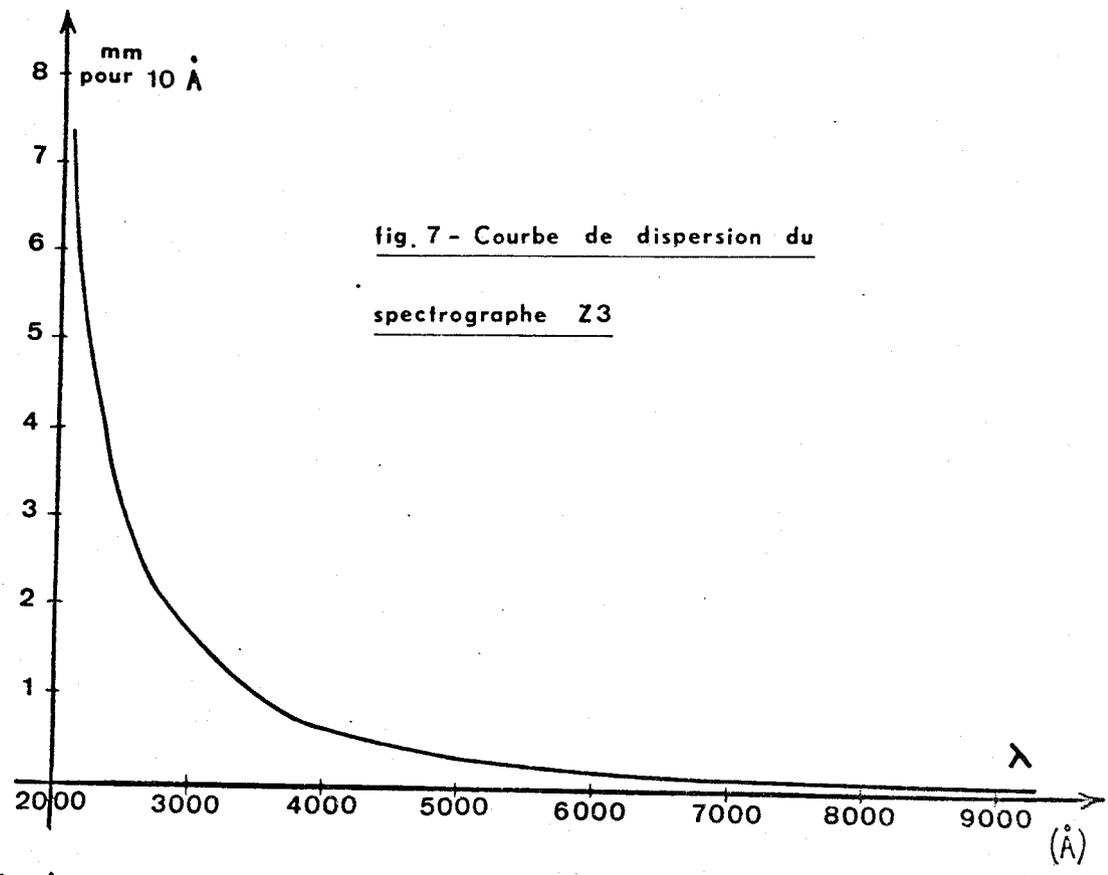


Planche 5 - Le spectrographe à réseau

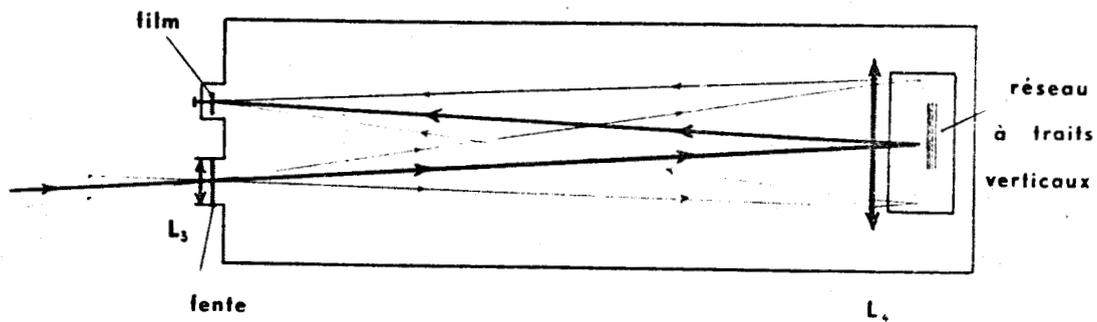


fig. 9 - Schéma du spectrographe à réseau

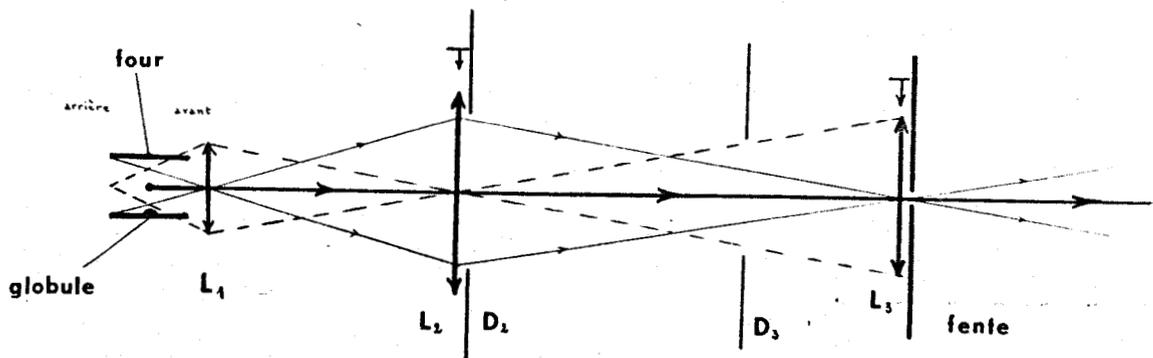


fig. 10 - Le dispositif d'éclairage de la fente

e) Les dispositifs d'étalonnage

Les radiations monochromatiques de référence sont émises par des lampes spectrales ou par un arc au fer. Dans les deux cas, pour éviter un glissement d'image dû aux défauts de mise au point et aux aberrations (7), on doit placer la source à l'endroit même où se trouvait le four. Si l'on ne veut pas déplacer ce dernier, on formera une image virtuelle de la source étalon au milieu du tube en carbone.

Un étalon Fabry et Perot plan de 5 millimètres d'épaisseur éclairé en lumière parallèle par un arc au charbon fournit une échelle en nombre d'onde.

Les cannelures enregistrées sur le film sont donc distantes de

$$\Delta\nu = \frac{1}{2ne} = 1 \text{ cm}^{-1} \text{ environ.}$$

III. METHODE DE RECHERCHE

a) Formation de vapeurs moléculaires émissives d'Or-Gallium

La température de fusion du gallium est de 30° C. à la pression atmosphérique. Sa température d'ébullition de 2243° C. L'or, par contre, fond à 1063° C et bout à 2847° C (8).

Si l'on utilise un tube en carbone à section uniforme, il est nécessaire de remplir l'enceinte d'argon sec sous une pression de deux à trois atmosphères pour ne pas risquer de voir disparaître rapidement le gallium dont la tension de vapeur est très supérieure à celle de l'or à température égale. Cette méthode d'évaporation d'un alliage a le grave inconvénient de fournir un spectre de finesse médiocre. En effet : la largeur naturelle d'une raie est inversement proportionnelle à la durée de vie de l'atome excité. Cette durée de vie est réduite par l'effet des chocs qu'il subit, car il y a généralement, lors d'un choc, modification de l'état d'excitation de l'atome. La théorie indique que la largeur de raie varie, à température constante, en raison inverse du libre parcours moyen, c'est-à-dire proportionnellement à la pression. Dans notre expérience, pour une pression partielle très faible du gaz lumineux mélangé à l'argon, la largeur de raie est proportionnelle à la pression du gaz inerte.

Par contre, si l'on utilise un four à deux sections, il est possible de travailler sous une pression de 100 mm de mercure pour des températures de l'ordre de 2 300° C à l'avant où se trouve l'or et 1 800° C à l'arrière où l'on place le gallium. Dans ces conditions, les corps ont tous deux des tensions de vapeur voisines de 60 mm de mercure (8). L'entraînement des vapeurs de gallium vers la partie chaude du four est suffisamment lent pour ne pas en perturber la pression totale. On peut par cette méthode, atteindre des largeurs de raies qui se situent à la limite du pouvoir de résolution du spectrographe à réseau.

b) Recherche systématique des bandes

Pour une température de l'ordre de $2\ 100^{\circ}\text{C}$ (température du milieu d'un four à section uniforme - température de la partie chaude d'un tube à deux sections), on voit apparaître un spectre de bandes dégradées vers le violet dans la région $5\ 400 - 5\ 800\ \text{\AA}$. Ce spectre, initialement photographié à l'aide d'un spectrographe Cojan, puis du spectrographe Z_3 , pourrait très bien caractériser une molécule nouvelle d'Or-Gallium. En effet, il n'apparaît que lorsque l'or et le gallium se trouvent simultanément dans le four ; de nombreuses expériences l'ont prouvé. De plus, nous employons des produits très purs. Il est néanmoins difficile de conclure avant d'avoir étudié ce phénomène avec une dispersion et une résolution plus grande. Il nous faut donc utiliser le spectrographe à réseau. Le film 35 mm standard employé dans cet appareil est divisé en cinq pistes : celle du milieu est occupée par le spectre moléculaire que nous étudions. De part et d'autre de ce dernier, nous superposons les cannelures que donne le Fabry-Pérot. L'étalonnage est assuré par un spectre de l'arc au fer, qui occupe les couloirs extérieurs. Il faut opérer les cinq poses dans le minimum de temps de façon à éliminer les risques de déformations mécaniques dues aux variations de température et aux vibrations des appareils disperseur et enregistreur.

Sur les clichés définitifs ainsi obtenus (planche VI page 14) cinq séquences se séparent très nettement. Parfois, lorsque l'or est trop abondant, le spectre de Au_2 vient se superposer à celui de Au Ga . Cela ne nous gêne pas dans l'immédiat car les bandes de l'or sont beaucoup plus espacées que celles de Au Ga et elles sont dégradées vers le rouge, donc facilement repérables.

Nous devons néanmoins faire très attention lorsque nous étudierons les retournements de dégradé à l'intérieur des bandes et les renversements du sens du dégradé aux têtes.

A ce stade, une mesure approximative des nombres d'onde des têtes de bandes observées nous conduit à la conclusion encourageante que ces bandes n'appartiennent pas à un spectre déjà publié.

c) Agrandissement et lecture des clichés.

Il n'est pas toujours possible de mesurer les têtes de bandes avec un microcomparateur. Aussi, nous agrandissons les clichés sur papier à haut contraste selon un procédé couramment employé en spectrographie : la translation de l'épreuve, pendant l'exposition, parallèlement aux raies.

Cette opération permet de mieux exploiter l'information car elle contribue d'une part à éliminer le grain du film et d'autre part à augmenter le contraste de l'image.

En plus de cette manipulation, nous enregistrons à l'aide d'un microdensitomètre la portion du spectre à dépouiller. La courbe obtenue ne reproduit pas

fidèlement les longueurs. Par contre, elle peut être utilisée pour discuter sur les intensités relatives des raies de rotation et même, dans certains cas particuliers, pour repérer des phénomènes peu visibles à l'oeil nu comme la position de la raie zéro dans une bande.

CHAPITRE 2

ANALYSE DE VIBRATION DU SPECTRE

VISIBLE DE LA MOLECULE Au Ga.

MISE EN EVIDENCE DE L'EFFET

ISOTOPIQUE DU GALLIUM.

CHAPITRE II. ANALYSE DE VIBRATION DU SPECTRE VISIBLE DE LA MOLECULE Au Ga

MISE EN EVIDENCE DE L'EFFET ISOTOPIQUE DU GALLIUM

---:---:---:---:---:---:---:---:---:---

I. DEPOUILLEMENT DU SPECTRE

a) Etalonnage des cannelures

Des tables interférométriques des longueurs d'onde (9), nous déduisons facilement le nombre d'onde, dans le vide, de chaque raie du spectre étalon. Si nous admettons que l'intervalle entre les cannelures est rigoureusement égal à 1 cm^{-1} , ce qui est vrai à 0,001 près, nous pouvons affecter à la cannelure la plus proche de chaque raie étalon son nombre d'onde exact ν_c . Ce nombre est de la forme $E + d$, E étant la partie entière de ν_c . Comme $\Delta\nu$ n'est par rigoureusement égal à 1 cm^{-1} , la partie décimale d varie linéairement en fonction de E . De la courbe $d = f(E)$ tracée pour chaque cliché, nous déduisons le nombre d'onde exact de chaque cannelure.

b) Mesure des têtes de bandes

Il serait souhaitable de mesurer la position de la raie zéro de chaque bande afin d'éliminer l'influence de la rotation. Malheureusement, cela est impossible. Seule, la tête de bande est pointable. Une simple interpolation donne le nombre d'onde, dans le vide, de chaque tête à partir de celui de la cannelure la plus proche.

Toutes les bandes n'ont pas la qualité de présenter un bord net vers les grandes longueurs d'onde. Dès que nous nous éloignons du début des séquences, les têtes deviennent floues. Nous en indiquons quand même les positions en affectant aux nombres d'onde relevés un point d'interrogation pour rappeler l'imprécision de la mesure.

II. CLASSEMENT DES TETES DE BANDES

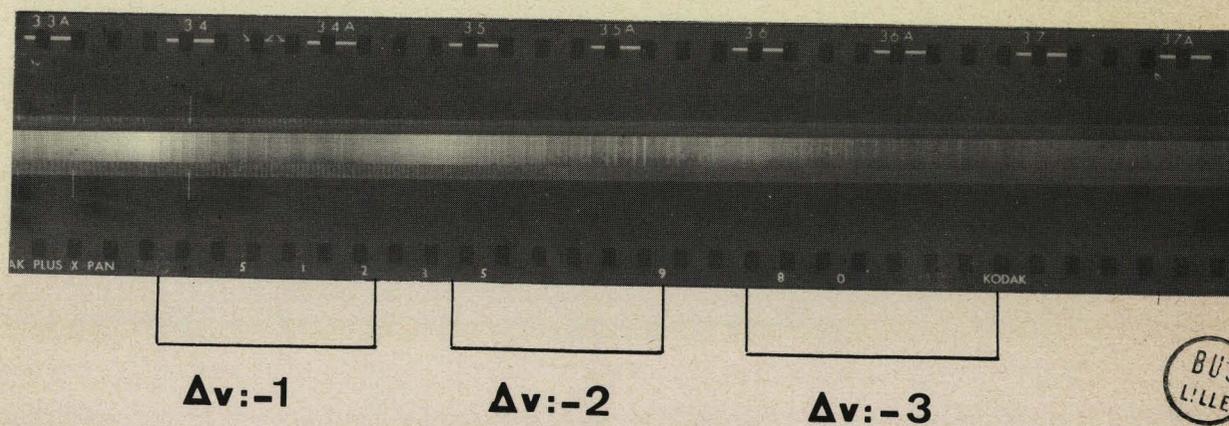
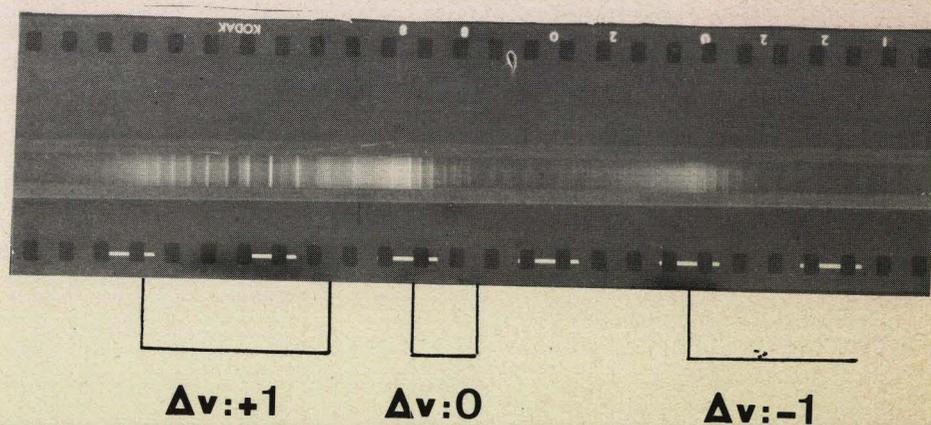
a) Observation du spectre dans son ensemble

Le gallium naturel que nous avons employé contient deux isotopes : ^{69}Ga - 60,2 % et ^{71}Ga - 39,8 % . Si l'on observe le spectre dans son ensemble, tout laisse penser que l'effet isotopique s'y manifeste. Les séquences, qui, dans le cas présent, se séparent nettement (planche VI page 14) n'ont pas toutes le même aspect. L'une d'elles ne présente que quelques têtes floues et très intenses -les plus intenses de tout le spectre- s'agirait-il de la séquence principale ($\Delta\nu = 0$) où l'effet isotopique est moindre et la séparation nette des deux têtes de chaque bande impossible avec le disperser utilisé ?

Planche 6 - Spectre visible de la molécule AuGa -
spectrographe à réseau (2160 traits/mm - F=2m)

(reproduction par contact)

violet



BUS
LILLE

Planche 7 -

Séquence $\Delta v = -1$ du
spectre visible de la
molécule AuGa

(x 7,7)

violet
↓

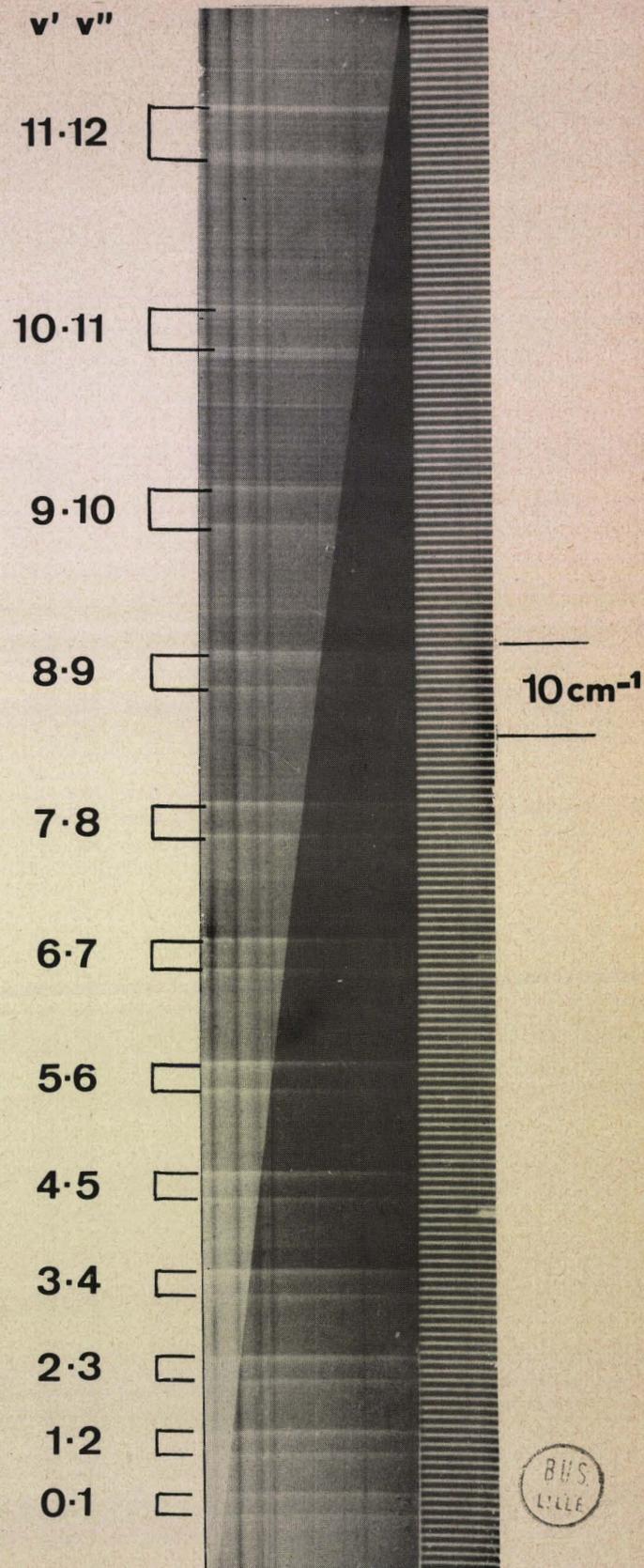


Planche 8 -

$v' v''$ Séquence $\Delta v = 0$ du
spectre visible de la
molécule AuGa

— 5·5

— 4·4

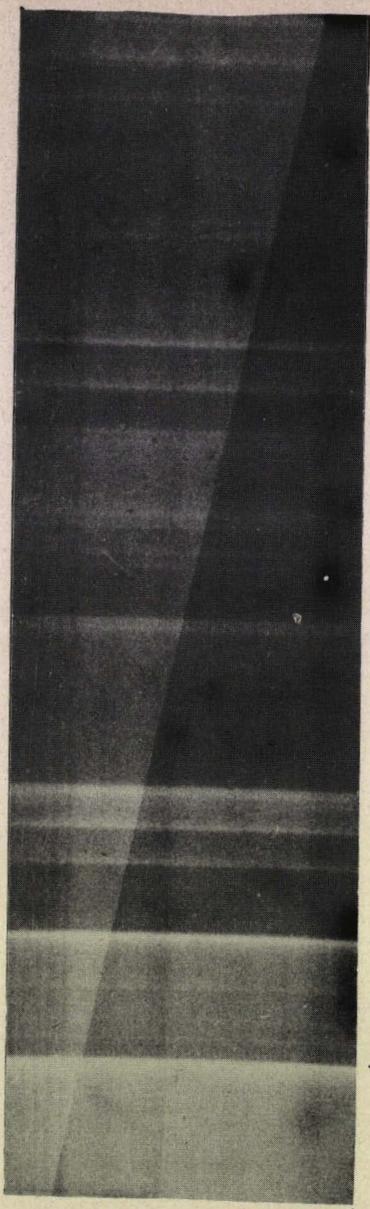
— 3·3

— 2·2

— 1·1

— 0·0

(x12)

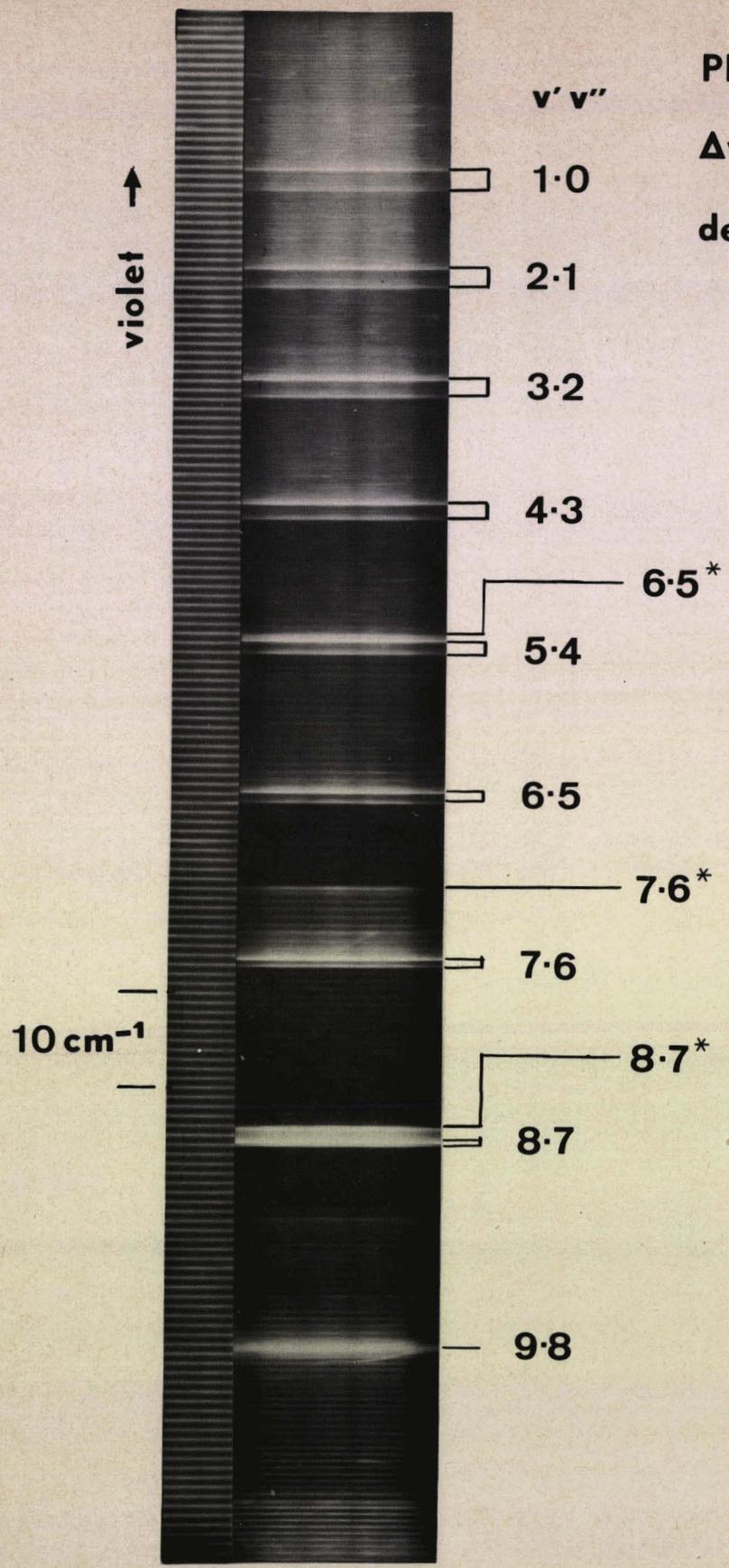


10 cm^{-1}

violet



Planche 9 - Séquence
 $\Delta v = +1$ du spectre visible
de la molécule Au Ga



(x10)

(*) retournement du
dégradé dans la
bande



Les autres séquences présentent des têtes doubles. Entre les deux têtes d'une même bande, on observe une légère différence d'intensité. L'enregistrement au microdensitomètre la confirme. Est-ce que la tête la plus intense correspondrait à l'isotope le plus abondant ?

Ces remarques nous invitent tout naturellement à dresser deux tableaux de Deslandres correspondant à deux molécules différentes.

b) Tableaux de Deslandres

Nous avons classé la tête la plus intense de chaque bande, de nombre d'onde $\nu_{v'v''1}$, dans le tableau I (page 19) et l'autre tête de nombre d'onde $\nu_{v'v''2}$, dans le tableau II (page 20).

La séquence à têtes floues et intenses, qui ne peut être attribuée avec certitude à l'un ou l'autre des systèmes, figurera dans les deux tableaux avec ce qu'elle comporte d'impression. La disposition des séquences les unes par rapport aux autres n'offre pas de difficulté car, comme nous l'avons déjà signalé, celles-ci se séparent nettement. Par contre, il est beaucoup plus difficile de placer définitivement chaque séquence sur la diagonale qui lui est affectée. En effet, les différences premières entre les nombres d'onde suivant une ligne (et suivant une colonne) devraient être pratiquement constantes. En fait, -on peut le voir sur les tableaux I et II- ces différences évoluent régulièrement d'une petite quantité. Ceci s'explique par le fait que la distance de la tête à la raie zéro varie avec ν' et ν'' .

c) Formules empiriques

De ces tableaux, il est possible d'extraire les formules relatives à la structure de vibration de chaque molécule. Dans un premier stade, écrivons les nombres d'onde des têtes de bandes sous la forme de polynômes du second degré en ν' et ν'' , c'est-à-dire :

$$\nu_t = \nu_{v'v''t} = \nu_{00t} + (a\nu' - b\nu'^2) - (c\nu'' - d\nu''^2)$$

ν_{00t} étant le nombre d'onde de la tête de la bande 0-0.

L'ordre de grandeur des coefficients a, b, c et d nous est donné immédiatement par les différences premières et secondes entre les nombres d'onde suivant les lignes et suivant les colonnes.

Un calcul numérique conduit aux résultats suivants :
Pour le tableau I :

$$\nu_{v'v''t1} = 18\ 057,9 + (218,1 \nu' - 1,29 \nu'^2) - (225,5 \nu'' - 0,62 \nu''^2) \quad (2-I)$$

Pour le tableau II :

$$\nu_{v'v''t2} = 18\ 057,9 + (215,8 \nu' - 1,27 \nu'^2) - (223,1 \nu'' - 0,61 \nu''^2) \quad (2-II)$$

ν, ν''	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
0	18057,9:	17833,0:															
	-216,8-	-216,9-															
1	18274,7:	18049,9:	17826,2:	17603,8:													
	-214,1-	-214,1-	-214,2-														
2	18264,0:	18040,3:	17818,0:	17596,9:	17377,2:												
	-211,7-	-211,6-	-211,7-	-211,5-													
3	18252,0:	18029,6:	17808,6:	17588,7:	17370,0:												
	-209,1-	-209,1-	-208,4?	-209,1-	-209,1-												
4	18238,7:	18017?	17797,8:	17579,1:	17361,6:												
	-207?	-206,2?	-206,6-	-206,6-													
5	18224,0:	18004?	17785,7:	17568,2:	17351,9:												
	-204,0?	-203,3?	-204,0-	-203,9-													
6	18208,0:	17989?	17772,2:	17555,8:	17340,8:												
	-201,4?	-201,5-	-201,4-														
7	19190,4:	17757,3:	17542,2:	17328,3:													
	-198,7-	-198,8-															
8	18171	17740,9:	17527,1:	17314,2:													
	-195,8-	-196,2-															
9	17722,9:	17510,4:	17298,9:														
	-193,1-	-193,4-															
10	17703,5:	17492,3:	17282,1:														
	-189,7?	-190,3-															
11	17682?	17472,4:	17263?														
12																	17243?
13																	

TABLEAU DE DESLANDRES
DES TETES DE BANDES DU
SPECTRE VISIBLE ATTRIBUE
A LA MOLECULE Au⁶⁹Ga
(nombres d'ondes en cm⁻¹)



TABLEAU 1

v', v''	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
0	18057,9	17835,5															
	-214,6	-214,4															
1	18272,5	18049,9	17828,8														
		-212,1	-211,5														
2		18262,0	18040,3	17820,7	17601,8												
			-209,9	-208,9	-209,5												
3			18250,2	18029,6	17811,3	17593,6											
				-207,5	-205,77	-207,2											
4				18237,1	18017?	17800,8	17584,1										
					-205,67	-203,27	-204,8										
5					18222,6	18004?	17788,9	17573,5	17359,4								
						-202,97	-200,17	-202,0	-201,9								
6						18206,9	17989?	17775,5	17561,3	17348,4							
							-200,67		-199,5	-199,5							
7							18189,6		1776,08	17547,9	17336,1						
										-196,8	-196,9						
8								18170,67		17744,7	17533,0	17332,3					
											-194,7	-194,3					
9											17727,7	17516,6	17307,2				
												-191,4	-191,6				
10												17708,0	17498,8	17290,6			
													-182,27	-188,8			
11													17686?	17479,4	17272?		
															-186,2?		
12															17458,2	17253?	
13																	17231?

TABLEAU DE DESLANDRES
DES TETES DE BANDES DU
SPECTRE VISIBLE ATTRIBUE
A LA MOLECULE Au⁷¹Ga⁻¹
(nombres d'ondes en cm⁻¹)



TABLEAU 2

d) Formules de vibration :

Les formules (2-I) et (2-II) ne représentent pas réellement les structures de vibration des molécules envisagées. Elles ne mettent pas en évidence la séparation des différents mouvements dans ces molécules. Il est donc souhaitable, dans un deuxième stade, d'écrire, pour toutes les raies d'un spectre électronique et avec une très bonne approximation :

$v = v_e + v_v + v_r$ où v_e correspond à la variation de l'énergie du cortège électronique, v_v à la variation de l'énergie de vibration de l'ensemble et v_r à la variation de l'énergie de rotation de l'ensemble.

Pour une transition électronique donnée, $v_e = c^{te}$

D'autre part, pour les têtes de bandes, v_r petit devant v_v , est pratiquement constant si l'on admet que l'énergie de rotation varie fort peu d'une tête à l'autre. On peut donc classer les têtes de bandes de la même façon qu'on aurait classé les raies zéro et écrire :

$$v_{v'v''t} = v_{et} + \left[\omega'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right) - \omega'_e x'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega'_e y'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \right] - \left[\omega''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right) - \omega''_e x''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \right] \quad (2-III)$$

Dans cette formule, l'interaction vibration-rotation est négligée si l'on suppose $v_{et} = v_e + v_{rt}$ invariant.

La formule (2-III) s'obtient lorsqu'on décrit les niveaux d'énergie de vibration en prenant comme origine le niveau imaginaire $v = -\frac{1}{2}$ correspondant à l'absence de vibration. Il est possible de l'écrire plus simplement :

$$v_t = v_{oot} + (\omega'_o v' - \omega'_o v'^2 + \omega'_o y'_o v'^3 + \dots) - (\omega''_o v'' - \omega''_o x''_o v''^2 + \omega''_o y''_o v''^3 + \dots) \quad (2-IV)$$

en prenant comme origine des énergies de vibration le niveau le plus bas : $v = 0$

Nous voyons donc que les formules (2-I) et (2-II) représentent en fait les structures de vibration limitées aux termes du second degré.

La correspondance entre les formes (2-III) et (2-IV) est immédiate.

Nous obtenons :

Pour le tableau I :

$$v = 18\,061,41 + \left[219,39 \left(v' + \frac{1}{2} \right) - 1,29 \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] - \left[226,12 \left(v'' + \frac{1}{2} \right) - 0,62 \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad (2-V)$$

et pour le tableau II :

$$v = 18\,061,41 + \left[217,07 \left(v' + \frac{1}{2} \right) - 1,27 \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] - \left[223,71 \left(v'' + \frac{1}{2} \right) - 0,61 \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad (2 - VI)$$

e) Précision

La formule (2-V) se vérifie à $0,1 \text{ cm}^{-1}$ près pour les cinq premières têtes de bandes nettes de toutes les séquences sauf pour la bande 2-5. Pour cette dernière et pour les autres bandes nettes, l'écart est inférieur à $0,40 \text{ cm}^{-1}$ tant que v' est inférieur à 10 et v'' à 12. Au delà, et pour les têtes floues, la différence peut atteindre 3 cm^{-1} .

La formule (2-VI) se vérifie à $0,3 \text{ cm}^{-1}$ près pour les sept premières têtes de bandes nettes des séquences $\Delta v = +1, 0, -1$ et -2 sauf pour les bandes 3-3 et 4-5. Pour ces deux dernières et pour toutes les bandes nettes, l'écart reste inférieur à $0,5 \text{ cm}^{-1}$ tant que v' est inférieur à 10 et v'' à 12. La différence peut atteindre 3 cm^{-1} au delà.

Les tableaux de Deslandres sont trop incomplets pour que nous puissions, dès maintenant, introduire un terme du troisième degré en $\left(v + \frac{1}{2} \right)$ dans les formules (2-V) et (2-VI).

Il est intéressant de remarquer que les écarts observés évoluent toujours dans le même sens. L'interprétation en est simple : l'interaction vibration-rotation que nous avons négligée se manifeste dès que v' et v'' sont suffisamment grands.

III. MISE EN EVIDENCE DE L'EFFET ISOTOPIQUE DU GALLIUM

a) Par la présence effective de deux molécules diatomiques

On peut se poser la question suivante : est-ce que les formules (2-V) et (2-VI) ne correspondraient pas aux classements des têtes des branches P et Q d'une même molécule ?

Si cela était, la disposition relative des deux têtes d'une même bande ne changerait pas d'un bout à l'autre du spectre. Le nombre d'onde de la tête Q doit constamment rester supérieur à celui de la tête P puisque les bandes sont dégradées vers le violet. Or, si l'on consulte le tableau III, on peut voir que la différence $(\nu_{v', v'' t1} - \nu_{v', v'' t2})$ entre les nombres d'onde $\nu_{v', v'' t1}$ et $\nu_{v', v'' t2}$ des deux têtes d'une même bande, classés respectivement dans les tableaux I et II, change de signe quand on passe de la séquence $\Delta v = +1$ à la séquence $\Delta v = -1$. Nous pouvons donc confirmer la présence de deux molécules différentes et rejeter l'hypothèse de l'observation de toute branche Q.

b) Par la comparaison des constantes ω_e

Sachant que nous sommes en présence de deux molécules différentes, nous pouvons attribuer a priori le tableau I, où se trouve la plus intense de chaque bande, à la molécule Au^{69}Ga qui contient l'isotope le plus abondant et l'autre tableau à Au^{71}Ga .

Si nous avons réellement affaire à un effet isotopique et que nous affectons la formule (2-III) à la molécule Au^{69}Ga , les nombres d'onde des têtes de bandes appartenant à Au^{71}Ga s'écrivent :

$$v_t^i = v_{et} + \left[\rho \omega'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right) - \rho^2 \omega'_e x'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] - \left[\rho \omega''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right) - \rho^2 \omega''_e x''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad (2-VII)$$

où $\rho = \sqrt{\mu/\mu_i}$ μ = masse réduite de la molécule $\text{Au}^{69}\text{Ga} = 51,0747 \pm 0,0014$

μ_i = masse réduite de la molécule $\text{Au}^{71}\text{Ga} = 52,1639 \pm 0,0014$

$$\rho = 0,98950 \pm 0,00003$$

La comparaison des constantes ω_e précédemment écrite conduit à un résultat très satisfaisant.

$$\frac{\omega'_{ei}}{\omega'_e} = \frac{217,07}{219,39} = 0,9894 \pm 0,0003 \quad \text{et} \quad \frac{\omega''_{ei}}{\omega''_e} = \frac{223,71}{226,12} = 0,9893 \pm 0,0003$$

Si l'on admet une erreur absolue sur ω_e de 0,02

et sur ω_{ei} de 0,04

L'effet isotopique, traduit par les constantes ω_e est donc vérifié. La précision est moins bonne si l'on compare les constantes $\omega_e x_e$ qui sont petites devant ω_e .

Il devrait exister entre elles le rapport $\rho^2 = 0,9791$. Or, l'expérience conduit au résultat suivant :

$$\frac{\omega'_{ei} x'_{ei}}{\omega'_e x'_e} = \frac{1,27}{1,29} = 0,98 \pm 0,02 \quad \frac{\omega''_{ei} x''_{ei}}{\omega''_e x''_e} = \frac{0,61}{0,62} = 0,98 \pm 0,03$$

si l'on admet une erreur absolue sur $\omega_e x_e$ de 0,01

c) Par la séparation des têtes de chaque bande

La différence entre les nombres d'onde donnés par les formules (2-III) et (2-VII) pour une même bande est de la forme :

$$\Delta v_t = v_t - v_t^i = \left[\omega'_e (1-\rho) \left(v' + \frac{1}{2} \right) - \omega'_e x'_e (1-\rho^2) \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] - \left[\omega''_e (1-\rho) \left(v'' + \frac{1}{2} \right) - \omega''_e x''_e (1-\rho^2) \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad (2-VIII)$$

Les valeurs des constantes de vibration dans cette dernière formule sont celles affectées à Au ^{69}Ga -c'est-à-dire celles de la formule (2-V)-

L'expression numérique de (2-VIII) est : (2 -IX)

$$\Delta\nu = 2,3035 \left(\nu' + \frac{1}{2}\right) - 0,0269 \left(\nu' + \frac{1}{2}\right)^2 - 2,3742 \left(\nu'' + \frac{1}{2}\right) + 0,0129 \left(\nu'' + \frac{1}{2}\right)^2$$

Nous pouvons ainsi pour chaque bande, comparer $\Delta\nu$ mesuré effectivement sur le spectre à $\Delta\nu$ calculé (voir tableau III page 25).

Si l'on admet une erreur absolue sur ν de $0,1 \text{ cm}^{-1}$ pour les bandes nettes, $\Delta\nu$ est mesuré à $0,2 \text{ cm}^{-1}$ près. On remarque alors que l'écart entre $\Delta\nu$ mesuré et $\Delta\nu$ calculé est inférieur à l'erreur de mesure pour toutes les têtes de bandes nettes sauf pour la bande 11-13 où cet écart est de $0,23 \text{ cm}^{-1}$.

Il n'y a pas de différence fondamentale entre cette vérification détaillée de l'effet isotopique sur chaque bande et la comparaison des constantes ω_e . Néanmoins, lorsque nous connaissons les positions des raies zéro, nous pourrions constater que l'ordre de grandeur de l'erreur moyenne sur l'écart isotopique correspond bien à l'interaction vibration rotation (Chap. IV).

IV. STRUCTURE DE VIBRATION APPROCHÉE DES MOLECULES Au ^{69}Ga et Au ^{71}Ga

a) Constantes de vibration des molécules Au ^{69}Ga et Au ^{71}Ga

Les constantes de vibration, que nous venons d'établir à partir d'un spectre obtenu en émission d'un mélange d'or et de gallium, appartiennent certainement aux deux molécules dont nous avons supposé l'existence depuis le début de notre recherche. Ce sont :

Au ^{69}Ga	$\nu_{\text{et}} = 18061,4$	$\omega'_e = 219,39$	$\omega'_e x'_e = 1,29$
		$\omega''_e = 226,12$	$\omega''_e x''_e = 0,62$

Au ^{71}Ga	$\nu_{\text{et}} = 18061,4$	$\omega'_e = 217,07$	$\omega'_e x'_e = 1,27$
		$\omega''_e = 223,71$	$\omega''_e x''_e = 0,61$

b) Remarques au sujet de ω_e

L'ordre de grandeur de la constante moléculaire ω_e (≈ 220) est le même que pour Au Ge (≈ 245)(13), Au As ($\approx 230-240$)(11) et Au e Ga (≈ 220)(12).

Cette constatation est une preuve supplémentaire de l'existence de la molécule Au Ga.

TABLEAU III

Séparation isotopique des têtes de bandes
du système visible de la molécule Au Ga
(nombres d'ondes en cm^{-1})

Séquence $\Delta v = + 1$

$v' v''$	Δv mesuré	Δv calculé	écart	$v' v''$	Δv mesuré	Δv calculé	écart
1 - 0	+ 2,2	+ 2,21	0,01	5- 4	+ 1,4	+ 1,43	0,03
2 - 1	+ 2,0	+ 2,06	0,06	6- 5	+ 1,1	+ 1,17	0,07
3 - 2	+ 1,8	+ 1,88	0,08	7- 6	+ 0,8	+ 0,87	0,07
4 - 3	+ 1,6	+ 1,67	0,07	8- 7	+ 0,4 ?	+ 0,55	0,15 ?

Séquence $\Delta v = - 1$

$v' v''$	Δv mesuré	Δv calculé	écart	$v' v''$	Δv mesuré	Δv calculé	écart
0 - 1	- 2,5	- 2,39	0,11	6- 7	- 3,3	- 3,24	0,06
1 - 2	- 2,6	- 2,46	0,14	7- 8	- 3,5	- 3,49	0,01
2 - 3	- 2,7	- 2,56	0,14	8- 9	- 3,8	- 3,75	0,05
3 - 4	- 2,7	- 2,69	0,01	9-10	- 4,2	- 4,05	0,15
4 - 5	- 3,0	- 2,85	0,15	10-11	- 4,5	- 4,38	0,12
5 - 6	- 3,2	- 3,03	0,17	11-12	- 5 ?	- 4,73	0,27 ?

Séquence $\Delta v = - 2$

$v' v''$	Δv mesuré	Δv calculé	écart	$v' v''$	Δv mesuré	Δv calculé	écart
2 - 4	- 4,9	- 4,83	0,07	7- 9	- 5,7	- 5,63	0,07
3 - 5	- 4,9	- 4,94	0,04	8-10	- 5,9	- 5,87	0,03
4 - 6	- 5,0	- 5,07	0,07	9-11	- 6,2	- 6,14	0,06
5 - 7	- 5,3	- 5,23	0,07	10-12	- 6,5	- 6,44	0,06
6 - 8	- 5,5	- 5,41	0,09	11-13	- 7,0	- 6,77	0,23

Séquence $\Delta v = - 3$

$v' v''$	Δv mesuré	Δv calculé	écart	$v' v''$	Δv mesuré	Δv calculé	écart
5 - 8	- 7,5	- 7,39	0,11	10-13	- 8,5	- 8,48	0,02
6 - 9	- 7,6	- 7,55	0,05	11-14	- 9 ?	- 8,78	0,22 ?
7 - 10	- 7,8	- 7,74	0,06	12-15	-10 ?	- 9,11	0,89 ?
8 - 11	- 8,1	- 7,96	0,14	13-16	-10 ?	- 9,47	0,53 ?
9 - 12	- 8,3	- 8,21	0,09				

Nous nous attarderons plus longuement au chapitre VI sur l'évolution de cette constante ω dans les différentes colonnes de la classification périodique des éléments.

c) Absence de bandes de retour

Nous n'avons observé aucune bande de retour et les structures de vibration établies nous encouragent à conclure que nous ne pouvons pas les observer. En effet, limitons la formule (2-III) au second degré, remplaçons v' par : $v' = v'' + \Delta v$ et décrivons $v = f(v'', \Delta v)$ par rapport à v'' .
Alors le nombre entier le plus proche de :

$$v''_t = \frac{1}{2} \frac{\omega'_e - 2 \omega'_e x'_e (\Delta v + \frac{1}{2}) - \omega''_e + \omega''_e x''_e}{\omega'_e x'_e - \omega''_e x''_e}$$

nous donne l'abscisse de la tête des têtes pour la séquence Δv .

Nous avons trouvé :

Pour Au ⁶⁹Ga :

$\Delta v = + 1$	$v''_t = - 14,89$	$\Delta v = + 1$	$v''_t = - 14,90$
$\Delta v = 0$	$v''_t = - 11,04$	$\Delta v = 0$	$v''_t = - 11,06$
$\Delta v = - 1$	$v''_t = - 7,19$	$\Delta v = - 1$	$v''_t = - 7,21$
$\Delta v = - 2$	$v''_t = - 3,34$	$\Delta v = - 2$	$v''_t = - 3,36$
$\Delta v = - 3$	$v''_t = + 0,50$	$\Delta v = - 3$	$v''_t = - 0,48$

Nous n'observons donc, dans tous les cas, qu'une seule "branche" des paraboles de Deslandres.

d) Remarques sur la position relative des deux têtes d'une même bande

Si nous nous limitons à ce que nous avons effectivement photographié, nous observons un phénomène curieux : n'apparaissent que les têtes situées d'un même côté du point d'intersection I des paraboles de Deslandres d'une séquence donnée. Pour la séquence $\Delta v = 0$, il n'y a pas de problème puisque l'intersection se fait pratiquement sur la bande $0 = 0$. Pour la séquence $\Delta v = + 1$, l'intersection se produit au point $v'' \approx 8$; au delà nous n'observons plus aucune bande.

Nous verrons plus loin qu'en ce point, le dégradé retourne très près de la tête.

Nous n'avons pas encore parlé de la séquence $\Delta v = + 2$, car les quelques bandes qu'elle comporte ne se classent pas directement dans les tableaux I et II (vous verrons pourquoi au chapitre IV).

Nous observons les bandes dont les v'' sont grands, situées au delà du point I.

Nous n'irons pas jusqu'à dire que tout ce qui se trouve de l'autre côté est complètement interdit car, sur les clichés on soupçonne la présence de bandes appartenant à $\Delta v = + 2$ situées près de la tête de cette séquence. Mais l'intensité et la netteté sont trop faibles. Y aurait-il retournement de dégradé à la tête en même temps que superposition des paraboles de Deslandres ? C'est ce que nous essaierons de savoir après l'étude du chapitre IV.

e) Observation d'autres phénomènes

Certaines bandes présentent des retournements de dégradés sur lesquels nous nous attarderons après l'étude de la structure de rotation dans la bande 0 - 0. Ce phénomène nous apportera des renseignements précieux sur le comportement des constantes de rotation et nous permettra de reprendre l'étude de la vibration en considérant, non plus les têtes des bandes mais leurs raies nulles.

CHAPITRE 3

ANALYSE DE ROTATION DANS LA
BANDE O-O DU SPECTRE VISIBLE
DE LA MOLECULE AuGa - INFLUENCE
DE LA DISTORSION CENTRIFUGE.

Analyse de rotation dans la bande o-o du
spectre visible de la molécule AuGa -
Influence de la distorsion centrifuge.

I - ETUDE DE L'EFFET ISOTOPIQUE DU GALLIUM

a) Aspect de la rotation dans la bande o-o

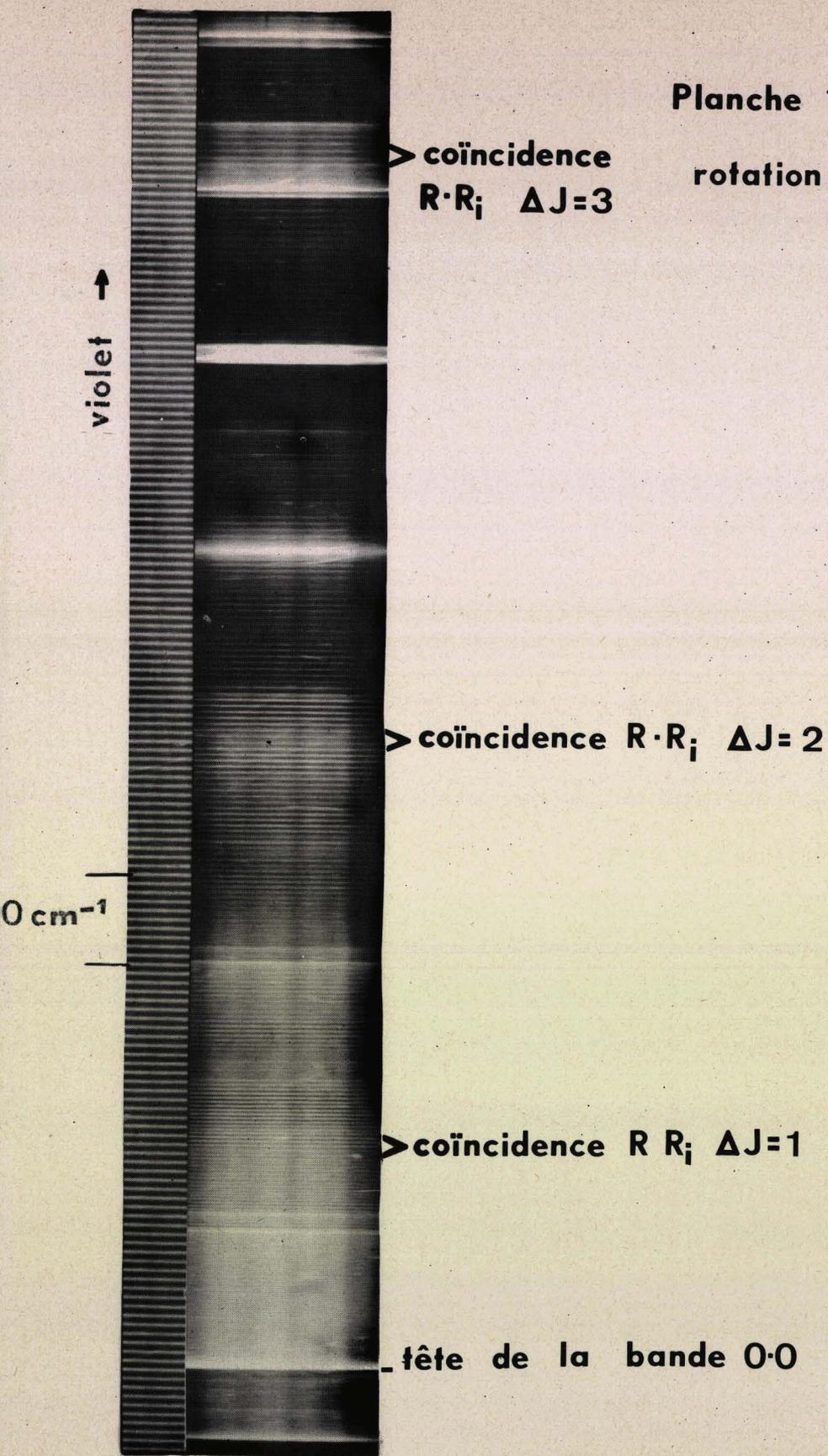
Dans les conditions les plus favorables de pression (P = 100 mm de mercure), de température (t= 2100 à 2150°C) et de répartition des vapeurs, nous avons obtenu quelques clichés sur lesquels les raies de rotation-vibration apparaissent très nettement dans la bande o-o (planche 10 page 29). Pour éliminer le spectre visible de la molécule Au₂ qui se superpose à celui de la molécule AuGa, nous avons diminué le plus possible la quantité d'or fin entrant dans la composition du globule.

Malgré toutes ces précautions, de nombreuses bandes situées dans le domaine spectral : 18058 - 18220 cm⁻¹ gênent encore le dépouillement. Ce sont :

- Les bandes dégradées vers le violet appartenant à la séquence $\Delta v = +1$. Les nombres d'onde de leurs têtes figurent dans les tableaux I et II pages 19 et 20.
- Les retournements de dégradé dans les bandes 6-5, 7-6, et 8-7.
- Les bandes "en flamme" 9-8 et 10-9

Planche 10 - Structure de
rotation de la bande 0·0

(x10)



- Quelques bandes dégradées vers le rouge qui appartiendraient à la séquence $\Delta v = +2$. Ces dernières n'ont pas encore été classées.

Nous nous proposons d'étudier plus en détail ces phénomènes au chapitre suivant.

Bien que nombreux, ces obstacles ne sont pas à l'origine des plus grandes difficultés que nous rencontrons. En effet, la bande o-o présente un aspect comparable à un battement.

On y observe trois zones nettes, où des mesures précises sont permises, séparées par des zones floues où il est impossible de distinguer quoi que ce soit.

Il semble que ce phénomène soit dû d'une part à la superposition des branches P et R et d'autre part au dédoublement isotopique de la bande o-o

b) Hypothèses sur les raies nettes observées

L'absence apparente de toute branche Q nous laisse penser que la transition qui est à l'origine de ce spectre visible est une transition $\Sigma - \Sigma$. Les raies de rotation que nous observons appartiendraient aux branches P et R d'une "parabole" de Fortrat.

Si l'on tient compte de la distorsion centrifuge, le nombre d'onde de chaque raie s'écrit :

$$v = v_0 + (B'_V + B''_V) m + (B'_V - B''_V - D'_V + D''_V) m^2 - 2(D'_V + D''_V) m^3 - (D'_V - D''_V) m^4$$

où $m = -J$ pour la branche P
 et $m = J + 1$ pour la branche R

La bande o-o est dégradée vers le violet ; par conséquent la tête de cette bande se situe sur la branche P.-

Nous lui affectons le numéro m_P et le nombre d'onde ν_P . Ainsi, le numéro m_R d'une raie R donnée est inférieur, d'une quantité voisine de $2xm_P$, au numéro m_P de la raie P la plus proche.

Nous ne connaissons pas encore la répartition des intensités en fonction de J ; cependant, très loin de la tête, l'intensité décroît rapidement quand $|m|$ croît.

Nous pouvons donc supposer que les raies nettes que nous observons dans les régions $\nu = 18.130 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu = 18.200 \text{ cm}^{-1}$ appartiennent uniquement aux branches R et R_1 des deux molécules Au^{69}Ga et Au^{71}Ga respectivement.

c) Etude de la superposition des branches R et R isotope

Affectons la formule (3-1) à la molécule Au^{69}Ga .

Posons $\rho = \sqrt{\frac{h}{\mu_i}} = 0,98950 \pm 0,00002$. D'après Herzberg(14), nous pouvons écrire le nombre d'onde des raies de rotation de la molécule Au^{71}Ga sous la forme :

$$\begin{aligned} \nu_i = \nu_{oi} + \rho^2 (B'_V + B''_V)m_i + \rho^2 (B'_V - B''_V)m_i^2 - \rho^4 (D'_V - D''_V)m_i^2 \\ - 2\rho^4 (D'_V + D''_V)m_i^3 - \rho^4 (D'_V - D''_V)m_i^4 \end{aligned} \quad (3 - II)$$

Dans cette expression $(D'_V - D''_V)$ est très petit devant $(B'_V - B''_V)$. Nous ne commettons pas une erreur appréciable en écrivant

$$v_i = v_{oi} + \rho^2 (B'_v + B''_v) m_i + \rho^2 (B'_v - B''_v - D'_v + D''_v) m_i^2 - 2\rho^4 (D'_v + D''_v) m_i^3 - \rho^4 (D'_v - D''_v) m_i^4 \quad (3-III)$$

D'autre part, v_{oi} est très voisin de v_o . Leur différence est certainement en deçà de la précision de nos mesures.

Pour simplifier l'écriture, posons :

$$a = (B'_v + B''_v) \quad b = (B'_v - B''_v - D'_v + D''_v) \quad c = 2(D'_v + D''_v) \\ d = -(D'_v - D''_v)$$

Ainsi, pour la molécule $Au^{69}Ga$ nous avons :

$$v = v_o + am + bm^2 = cm^3 = dm^4 \quad (3-IV)$$

et pour la molécule $Au^{71}Ga$

$$v_i \neq v_o + \rho^2 am + \rho^2 bm^2 + \rho^4 cm^3 + \rho^4 dm^4 \quad (3-V)$$

Appelons I l'intervalle, dans l'échelle des nombres d'onde entre deux raies nettes, consécutives ; soit

$$I_m = v_{m+1} - v_m$$

Lorsque les raies R et R_i coïncident, nous devons avoir, pour le même numéro $m_i = m$: $v(m) - v_i(m) \neq k I_m$ (3-VI)

où k est un entier. k est d'ailleurs positif puisque la courbe $v = f(m)$ correspondant à l'isotope le plus lourd s'écarte plus rapidement de l'axe $m = 0$ que celle relative à la molécule $Au^{69}Ga$.

La condition (3-VI) s'écrit :

$$v(m) - v_i(m) \neq (1 - \rho^2) am + (1 - \rho^2) bm^2 + (1 - \rho^4) cm^3 + (1 - \rho^4) dm^4 \neq k I_m$$

ou encore

$$v(m) - v_i(m) \neq (1-\rho^2) \left[(v - v_0) + \rho^2 \text{cm}^3 + \rho^2 \text{dm}^4 \right] \neq k I_m \quad (3\text{-VIII})$$

Nous préférons la forme suivante :

$$v - v_0 \neq k \frac{I_m}{1-\rho} = \rho^2 \text{cm}^3 - \rho^4 \text{dm}^4$$

où c et d sont petits et négatifs, m est positif. La quantité positive $\epsilon = \rho^2 \text{cm}^3 - \rho^4 \text{dm}^4$ est petite devant $v - v_0$ mais non négligeable si effectivement la distorsion centrifuge apparaît.

Pratiquement, nous mesurons les nombres d'onde de trois raies particulièrement fixes : α , β et γ situées chacune dans une région où la netteté est maximale.

De part et d'autre de chacune d'elles, nous mesurons les intervalles I_α , I_β et I_γ . Les résultats sont consignés dans le tableau IV page 34. Nous calculons d'après (3-IX) les valeurs de $v - v_0$ pour $k = 1, 2, 3$ et 4.

Nous choisissons parmi ces nombres celui qui convient le mieux en nous basant sur les critères suivants :

- $(v - v_0)$ doit être inférieur à $(v - v_T)$. Il est donc facile de limiter supérieurement k .
- ϵ est assez petit devant $v - v_0$
- k_α , k_β et k_γ correspondant à des zones nettes consécutives doivent logiquement être trois nombres entiers consécutifs.

Après lecture du tableau IV, il ne subsiste aucun doute sur les valeurs de k_α , k_β et k_γ qui sont respectivement : 1, 2 et 3.

- TABLEAU I V -

Détermination de $k = m_1 - m_2$
pour les raies α , β et γ

(unité cm^{-1})

	raie α	raie β	raie γ
ν mesuré	18.083,1	18.127,6	18.203,2
I mesuré	$0,44 \pm 0,02$	$0,70 \pm 0,02$	$0,85 \pm 0,02$
$(\nu - \nu_T)$ mesuré	25,2	69,7	145,3
$\nu - \nu_0$ pour $k = 1$	$21 \pm 1 + \epsilon\alpha$	$33 \pm 1 + \epsilon\beta$	
$\nu - \nu_0$ pour $k = 2$	$42 \pm 2 + \epsilon\alpha$	$67 \pm 2 + \epsilon\beta$	$81 \pm 2 + \epsilon\gamma$
$\nu - \nu_0$ pour $k = 3$		$100 \pm 3 + \epsilon\beta$	$121 \pm 3 + \epsilon\gamma$
$\nu - \nu_0$ pour $k = 4$			$162 \pm 4 + \epsilon\gamma$

$(\epsilon\alpha < \epsilon\beta < \epsilon\gamma)$



En conclusion, les deux isotopes de Gallium d'abondances voisines semblent bien être à l'origine des battements ou du moiré que nous observons. Leur présence, a priori gênante, nous fournit des renseignements utiles pour le numérotage des raies.

II - MISE EN EVIDENCE DE LA DISTORSION CENTRIFUGE

a) Mesure et numérotage arbitraire des raies

La mesure des nombres d'onde des raies nettes ne présente aucune difficulté. Les résultats ainsi obtenus sont consignés dans les tableaux V, VI et VII pages 36-37 et 38.

Les raies floues sont nombreuses. Nous pouvons en numérotter quelques unes mais il est difficile de leur affecter un nombre d'onde. D'ailleurs, un seul nombre d'onde ne signifierait rien puisque chacune de ces raies floues est la composition de deux raies appartenant aux molécules Au^{69}Ga et Au^{71}Ga .

Dans le doute, nous donnons entre parenthèses deux nombres d'onde pour chaque maximum d'intensité.

Nous savons, d'autre part, que l'intervalle entre deux raies consécutives données est plus grand pour la molécule Au^{69}Ga que pour l'isotope Au^{71}Ga . Alors, nous pouvons affecter à la molécule Au^{69}Ga celui de deux nombres d'onde d'une raie floue qui satisferait à cette condition. Malheureusement, la plupart de ces raies floues n'ont pu être pointées.

Tableau V - Nombres d'ondes des raies de rotation
dans la bande o-o . Première zone nette.

(ajouter 18.000 cm^{-1} à chaque ν)

OBSERVATIONS	(mesures)		branche R		branche R_i		branche P		branche P_i	
	n°	ν	J	ν	J_i	ν_i	J	ν	J_i	ν_i
bandes "parasites" dégradées vers le rouge										
coïncidences $\left\{ \begin{array}{l} R-R_i : \Delta J = 1^- \\ R-P : \Delta J = 69 \\ P-P_i : \Delta J = 1^- \end{array} \right.$		75,3	64	75,33	65	75,37	133	75,34	134	75,40
		75,7	65	75,69	66	75,72	134	75,69	135	75,74
		76,1	66	76,04	67	76,07	135	76,03	136	76,09
		76,5	67	76,41	68	76,43	136	76,38	137	76,43
zone floue - coïncidence $R-R_i$: $\Delta J = 1$ gênée par l'anticoïncidence $R-P$										
Raies nettes coïncidences $\left\{ \begin{array}{l} R-R_i = \Delta J = 1^+ \\ R-P = \Delta J = 70^{++} \\ P-P_i = \Delta J = 1,1^+ \end{array} \right.$	$\alpha-1$	32,6	83	82,65	84	82,61	153	<u>82,78</u>	154	<u>82,77</u>
	α	33,1	84	83,07	85	83,03	154	83,19	155	83,17
	$\alpha+1$	83,5	85	83,50	86	83,45	155	83,59	156	83,58
	+2	33,9	86	83,92	87	83,87	156	84,00	157	83,99
	+3	84,3	87	84,35	88	84,30	157	84,41	158	84,40
	+4	84,8	88	84,78	89	84,73	158	84,83	159	84,80
	+5	85,2	89	85,22	90	85,16	159	85,25	160	85,21
	+6	85,7	90	<u>85,66</u>	91	85,59	160	<u>85,67</u>	161	85,63
	+7	86,1	91	86,10	92	86,02	161	86,09	162	86,05
	+8	86,5	92	86,54	93	86,46	162	86,52	163	86,47
	+9	87,0	93	86,99	94	86,90	163	86,95	164	86,90
	+10	87,4	94	87,45	95	87,35	164	87,38	165	87,33
	+11	87,8	95	87,90	96	87,80	165	87,82	166	87,76
	+12	(88,3-4)	96	88,36	97	88,25	166	88,26	167	88,19
	+13	(88,7-8)	97	88,82	98	88,71	167	88,70	168	88,62
+14	(89,1-2)	98	89,29	99	89,17	168	89,14	169	89,06	
+15	(89,6-7)	99	89,76	100	89,63	169	89,59	170	89,50	
zone floue - anticoïncidences et coïncidence $R-P = \Delta J = 71$ gênée par l'anticoïncidence $R-R_i$										
quelques raies très fines s/floue		99,5	118	99,29	119	99,03	189	99,10	191	99,39
		99,8	119	99,82	120	99,56	190	99,60	192	99,90
		100,3	120	100,36	121	<u>100,29</u>	191	<u>100,10</u>	193	<u>100,40</u>
coïncidences $R-P_i : \Delta J = 73$ et $R_i-P : \Delta J = 70$		100,9	121	<u>100,90</u>	122	100,62	192	100,61	194	<u>100,70</u>
		101,5	122	101,44	123	101,16	193	101,12	195	101,41
anticoïncidence $R-R_i$										

Tableau VI - Nombres d'ondes des raies de rotation
dans la bande o-o. Deuxième zone nette
(ajouter 18.100 cm^{-1} à chaque ν)

OBSERVATIONS	MESURES		BRANCHE R		BRANCHE R_i		BRANCHE P		BRANCHE P_i	
	n^o	ν	J	ν	J_i	ν_i	J	ν	J_i	ν_i
zône floue										
	$\beta-15$	(17,9-18,1)	150	17,86	152	17,97				
	-14	(18,5-6)	151	18,49	153	18,59				
	-13	(19,1-2)	152	19,12	154	19,22				
Coïncidence R- R_i $\Delta J = 2^-$	-12	(19,7-9)	153	19,75	155	19,84				
	-11	(20,4-5)	154	20,39	156	20,47				
	-10	floue	155	21,03	157	21,11				
Coïncidence R-P $\Delta J = 74$	-9	21,7	156	21,67	158	21,74	230	21,69	(232)	21,81
	-8	22,3	157	22,32	159	22,38	231	22,29		
	-7	23,0	158	22,97	160	23,03				
	-6	23,7	159	23,62	161	23,67				
	-5	24,3	160	24,27	162	24,32				
	-4	25,0	161	24,93	163	24,97				
	-3	25,6	162	25,59	164	25,62				
	-2	26,3	163	26,25	165	26,28				
	$\beta-1$	27,0	164	26,92	166	26,93				
	β	27,6	165	27,58	167	27,59				
Coïncidence R - R_i $\Delta J = 2$	$\beta+1$	28,3	166	28,25	168	28,26				
	+2	28,9	167	28,93	169	28,92				
Coïncidence R-P $\Delta J = 75$	+3	29,6	168	29,60	170	29,59	243	29,61		
	+4	30,3	169	30,28	171	30,26	244	30,24		
	+5	31,0	170	30,96	172	30,94				
	+6	31,6	171	31,64	173	31,61				
	+7	32,3	172	32,33	174	32,29				
	+8	33,0	173	33,02	175	32,97				
	+9	33,7	174	33,71	176	33,65				
Coïncidence F- P_i : $\Delta J = 2$	+10	34,4	175	34,40	177	34,34				
	+11	35,1	176	35,10	178	35,03	(251)	34,65	253	34,65
Coïncidence R - R_i $\Delta J = 2^+$	+12	(35,7-8)	177	35,80	179	35,72				
	+13	(36,4-5)	178	36,50	180	36,42				
Coïncidence R-P $\Delta J = 76$	+14	(37,1-2)	179	37,21	181	37,11	255	37,21		
	+15	floue	180	37,91	182	37,81	256	37,85		
zône floue										

OBSERVATIONS	(M E S U R E S)		BRANCHE R.		BRANCHE R _i	
	n°	v	J	v	J _i	v _i
Superposition de la bande 7-6						
Superposition du retournement de la bande 7-6	Y -11	(193,6)	251	193,71	254	193,81
	-10	194,4	252	194,56	255	194,65
	- 9	195,3	253	195,41	256	195,50
	- 8	196,1	254	196,27	257	196,34
	- 7	196,9	255	197,13	258	197,19
	- 6	?	256	197,99	259	198,04
	- 5	?	257	198,85	260	198,89
	- 4	199,8	258	199,71	261	199,74
	- 3	200,7	259	200,57	262	200,59
	- 2	201,5	260	201,43	263	201,45
	- 1	202,4	261	202,30	264	202,31
	Y	203,2	262	<u>203,17</u>	265	<u>203,17</u>
	+1	204,0	263	204,04	266	204,03
	+2	204,9	264	204,91	267	204,89
	+3	205,8	265	205,78	268	205,75
	+4	?	266	206,65	269	206,61
	+5	?	267	207,52	270	207,47
	+6	?	268	208,39	271	208,34
	+7	209,1	269	209,27	272	209,21
+8	(210,0)	270	210,14	273	210,08	
Y +9	(210,8)	271	211,02	274	210,95	
Coïncidence R-R _i ΔJ = 3						
Superposition de la bande 6-5						
ZONE FLOUE						

Tableau VII - Nombres d'ondes des raies de
rotation de la bande 0-0. Troisième zone nette
(ajouter 18.000 cm⁻¹ à chaque v)



Si nous voulons déterminer avec précision les coefficients a, b, c et d de la formule (3 -IV), nous devons chercher combien, pour chaque molécule, il y a de raies entre α et β d'une part et β et γ d'autre part.

En supposant que l'intervalle I_m entre deux raies consécutives évolue régulièrement d'un bord à l'autre de ces zones floues, nous calculons:

pour la molécule $Au^{69}Ga$:

$$m_\beta - m_\alpha = 81 \pm 1$$

$$m_\gamma - m_\beta = 96 \pm 2$$

ce qui entraîne, pour la molécule $Au^{71}Ga$:

$$m_\beta - m_\alpha = 82 \quad \text{et} \quad m_\gamma - m_\beta = 97$$

Ces résultats ne nous satisfont pas car nous voulons un numérotage exact.

La courbe $v = f(m)$ tracée à partir d'un numérotage arbitraire n'apporte pas la précision souhaitée. Les zones nettes sont trop restreintes et trop éloignées. Il n'est pas possible de les relier d'une façon unique.

Nous traçons, alors, les courbes $f(m) = v(m) - a.m$ avec a choisi de telle sorte qu'une erreur d'une unité dans le numérotage se traduise par un écart important entre les deux parties de courbe à réunir. Ce choix est, d'autre part conditionné par la forme de la courbe $f(m)$ dont la variation doit être uniforme. Cette méthode, appliquée à la molécule $Au^{69}Ga$, nous apprend que

$m_\beta - m_\alpha = 81$ ou 82 et que $m_\gamma - m_\beta = 96 \pm 1$.

Nous voudrions en savoir d'avantage. Pour cela, nous devons étudier l'effet de la distorsion centrifuge.

b) Mise en évidence de la distorsion centrifuge par le graphique

Si la distorsion centrifuge était trop faible pour être effectivement observée, nous pourrions donner à l'expression (3 - 1) une forme plus simple :

$$v \neq v_0 + (B'_V + B''_V) m + (B'_V - B''_V) m^2 \quad (3 - X)$$

Alors, le numéro m_T de la tête annule la dérivée de (3 - X)

$$\left\{ \frac{d v}{d m} \right\}_{m_T} = (B'_V + B''_V) + 2 (B'_V - B''_V) m_T = 0 \quad (3 - XI)$$

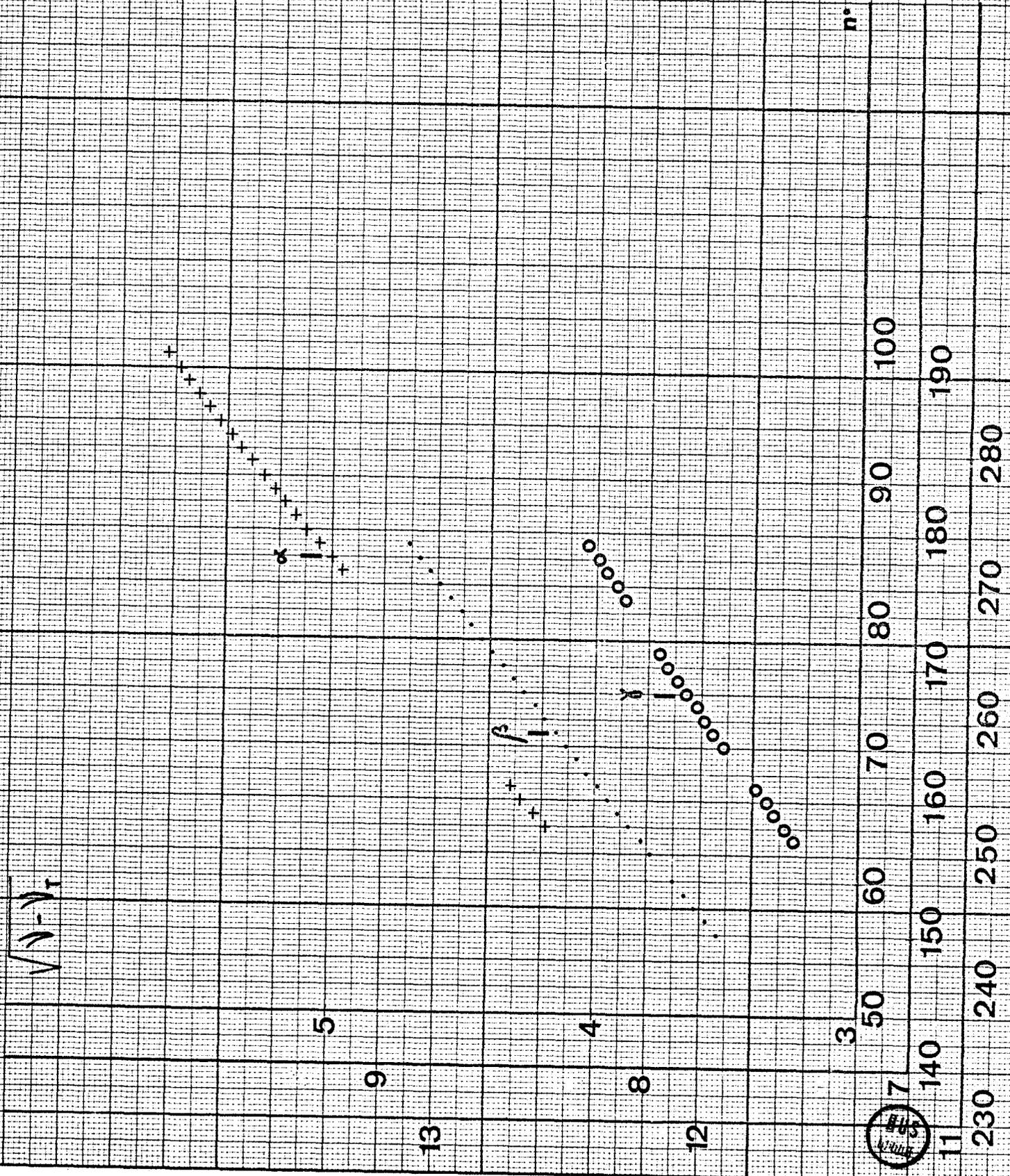
Si l'on remplace $(B'_V - B''_V)$ par sa valeur obtenue en (3 - XI), $(v - v_T)$ peut s'écrire :

$$\begin{aligned} v - v_T &= (B'_V + B''_V) (m - m_T) + (B'_V - B''_V) (m^2 - m_T^2) \\ &= (B'_V - B''_V) (m - m_T)^2 \end{aligned} \quad (3 - XII)$$

Ainsi, la courbe $\sqrt{v - v_T} = f(m - m_T)$ doit être une droite dont la pente est précisément $\sqrt{B'_V - B''_V}$.

Nous pouvons tracer cette courbe dans le cas de l'isotope $A_{69}^{69}G_a$ le plus abondant pour lequel la tête de bande o-o apparaît nettement (planche 11 page 41).

Planche 11 - Courbe $\sqrt{\lambda - \lambda_r} = f(n^\circ)$



L'origine étant arbitraire, nous avons choisi la raie α . On peut voir que, même en tenant compte des erreurs de mesure, il n'est pas possible d'aligner les points proposés sur une droite. La courbe $\sqrt{\nu - \nu_T} = f(m - m_T)$ s'incurve vers le bas ; ce qui est très caractéristique d'un effet de distorsion centrifuge.

Il est donc souhaitable de prendre pour $\sqrt{B'_V - B''_V}$ la pente de la tangente à cette courbe au point $m - m_T = 0$. Malheureusement, cette région voisine de la tête n'est pas résolue. Nous remarquons, cependant, que les pentes des tangentes aux points α et β sont très voisines.

Nous pouvons donc supposer que l'effet de distorsion centrifuge est très faible dans cette région du spectre et choisir pour valeur de $\sqrt{B'_V - B''_V}$ un nombre à peine supérieur à la pente de la tangente au point α .

Bien que, très approximative, cette méthode nous donne une valeur de $B'_V - B''_V$ proche de la réalité. Nous trouvons $\sqrt{B'_V - B''_V} = 0,0424$ c'est à dire $B'_V - B''_V = 1,80$ millikayser
(1 millikayser = 10^{-3} cm^{-1})

Le tracé de cette courbe montre que l'incertitude d'une unité sur le numérotage relatif des raies se traduit par un écart appréciable entre les portions de courbe que nous devons joindre.

Nous reprenons alors la même méthode de travail que précédemment : nous traçons la courbe $g(m) = b.m - \sqrt{\nu - \nu_T}$ où b est une constante choisie convenablement selon les mêmes critères que pour a .

Il ne subsiste aucun doute sur le numérotage relatif des raies.

Nous trouvons :

$$\text{pour la molécule Au}^{69}\text{Ga} = m_{\beta} - m_{\alpha} = 81$$

$$m_{\gamma} - m_{\beta} = 97$$

et pour la molécule Au⁷¹Ga

$$m_{\beta} - m_{\alpha} = 82$$

$$m_{\gamma} - m_{\beta} = 98$$

La courbe $v + v_T = f(m - m_T)$, assimilable à une droite pour $m < m_{\alpha}$ coupe l'axe des abscisses au point $x = -118$. Ce qui signifie que la raie α porterai le numéro m_{α} tel que :

$$m_{\alpha} - m_T = 118 \text{ à } 5 \text{ unités près}$$

c) Repérage de la raie zéro - ordre de grandeur des constantes de rotation

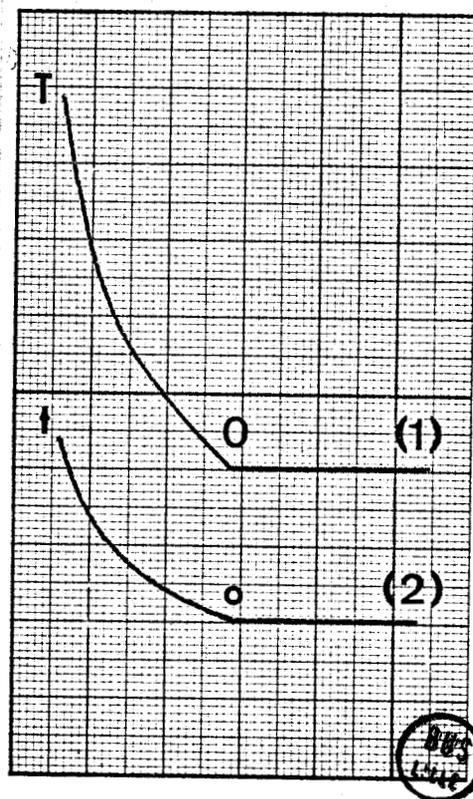
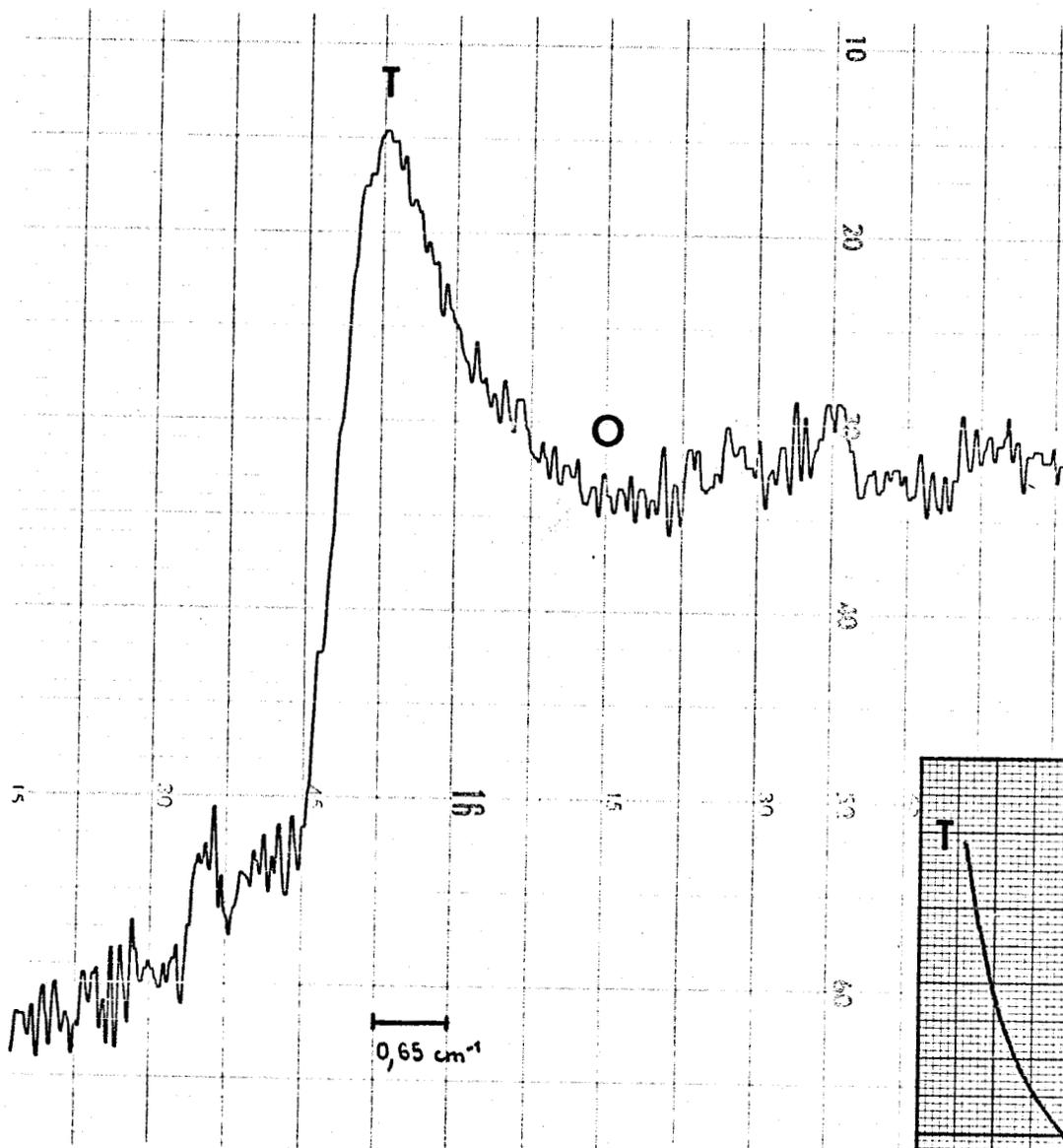
J. Schiltz a remarqué (2) que, dans le cas d'un spectre visible dû à une transition $\Sigma - \Sigma$ la distribution des intensités, près de la tête de bande, se faisait de la façon suivante :

Dans cette région non résolue, l'intensité, très élevée à la tête, décroît rapidement quand on s'en éloigne et ceci, jusqu'à la raie zéro. Au delà, l'intensité est constante.

Il nous suffit d'enregistrer, au microdensitomètre, la portion du spectre qui nous intéresse pour observer ce phénomène (planche 12 page 44)

L'effet est ici d'au-

de la bande 0-0



Profil théorique des têtes non résolues d'après J. SCHILTZ (2). Dans le cas de la molécule AuGa, les deux bandes 0-0 sont, à peu de chose près, confondues (1)

tant plus apparent que nous avons affaire à la superposition de deux bandes.

Nous mesurons : $\nu_0 - \nu_T = 1,95 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$

Ce résultat dont la précision relative est faible, nous permet, cependant, de donner un ordre de grandeur de B'_V et B''_V . En effet, si nous nous limitons à la formule (3-X), $\nu_0 - \nu_T$ s'écrit

$$\nu_0 - \nu_T = \frac{(B'_V + B''_V)^2}{4 (B'_V - B''_V)} \quad (3 - \text{XIII})$$

Or, $B'_V - B''_V = 0,0018 \text{ cm}^{-1}$ ce qui entraîne :

$$B'_V + B''_V = 0,1187 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{D'autre part } m_T = - \frac{(B'_V + B''_V)}{2 (B'_V - B''_V)} \neq -33 \quad (3 - \text{XIV})$$

$$\text{Ainsi, } B'_V = 0,06025 \text{ cm}^{-1}$$

$$B''_V = 0,05845 \text{ cm}^{-1}$$

Or, d'après G. Herzberg (14), la constante de distorsion centrifuge D est donné approximativement par la formule :

$$D_V \sim \frac{4 B_V^3}{\omega_e^2}$$

pour la molécule $A_u^{69}G_a$, nous trouvons $D'_V \sim 1,8210^{-8} \text{ cm}^{-1}$
 et $D''_V \sim 1,5610^{-8} \text{ cm}^{-1}$

d) Discussion

Connaissant l'ordre de grandeur de B'_V , B''_V , D'_V et D''_V ,

nous pouvons faire quelques remarques :

- * $B'_V - B''_V$ est petit. Si une branche Q apparaissait, elle serait très ramassée et l'on pourrait voir, près de la raie zéro un maximum d'intensité appréciable.

Nous pouvons ainsi confirmer l'une des hypothèses dont nous sommes partis pour dépouiller ce spectre : les raies que nous observons appartiennent certainement aux branches P et R et la transition qui est à l'origine de ce système visible est certainement une transition $\Sigma - \Sigma$.

- * Connaissant l'ordre de grandeur de a, b, c et d coefficients de la formule (3-IV) :

$$a = B'_V + B''_V \approx 0,119 \text{ cm}^{-1}$$

$$b \neq B'_V - B''_V \approx 0,0018 \text{ cm}^{-1}$$

$$c = -2 (D'_V + D''_V) \approx -7.10^{-8} \text{ cm}^{-1}$$

$$d = -(D'_V - D''_V) \approx -0,2610^{-8} \text{ cm}^{-1}$$

Sachant, d'autre part, que $m_\alpha \approx 85$, $m_\beta \approx 166$ et $m_\gamma \approx 263$, nous pouvons calculer l'erreur commise lorsqu'on emploie la formule (3 - X) :

$$\Delta v_\alpha \approx 0,2 \text{ cm}^{-1} \quad \Delta v_\beta \approx 2,2 \text{ cm}^{-1} \quad \Delta v_\gamma \approx 13 \text{ cm}^{-1}$$

La pente de la tangente à la courbe $\sqrt{v - v_T} = f(m - m_T)$ n'a donc pratiquement pas varié entre l'origine et le point α .

- * Nous pouvons également vérifier si $(v - v_i)$ donné par

la formule (3-VII) est bien égale à $k I_m$ avec $k=1,2$ et 3 pour α , β et γ respectivement. A cet effet, nous avons dressé un tableau (tableau VIII page 48) où il apparait nettement que tout autre choix de valeurs de k est impossible.

Nous allons maintenant chercher à attribuer aux raies que nous avons pointées une formule du type (3 - 1)

III - Détermination des constantes de rotation de la bande o-o

a) Choix d'une méthode

* Nous avons initialement essayé une méthode graphique reposant sur le principe suivant :

$(\nu - \nu_T)$ est un polynôme du quatrième degré en m qui peut grâce à la formule de Taylor, être mis sous la forme :

$$\nu - \nu_T = A (m - m_T)^2 + B (m - m_T)^3 + C(m - m_T)^4 \quad (3-XV)$$

$$\text{où } \begin{cases} A = b + 3 c m_T + 6 d m_T^2 \\ B = c + 4 d m_T \\ C = d \end{cases}$$

Ainsi la courbe $\frac{\nu - \nu_T}{(m - m_T)^2} = f(m - m_T)$ doit être une parabole dont "l'ouverture" est petite $C = d$ de l'ordre de $26 \cdot 10^{-10}$ et dont la pente à l'origine est positive et très faible $\rho = c + 4 d m_T$ de l'ordre de $25 \cdot 10^{-8}$

Pour chaque valeur m_α comprise entre 65 et 105, on trace la courbe $\frac{\nu - \nu_T}{(m - m_T)^2} = f(m - m_T)$ et l'on choisit celle

qui convient le mieux. Cette méthode est peu précise car,

VERIFICATION DU CHOIX DE $k = m \cdot \lambda^{-1}$
 pour les raies α, β et γ
 (unité : cm^{-1})

RAIE	m	$(\nu - \nu_i)$ calculé d'après (3 - VII)	I mesuré	2 I	3 I	4 I
α	85	0,47	0,44 ± 0,02	0,88		
β	166	1,34	0,70 ± 0,02	1,40 ± 0,04	2,10	
γ	263	2,68	0,85 ± 0,02	1,70	2,55 ± 0,06	3,40



pour qu'il existe effectivement une parabole répondant à la question, il faut tenir compte, d'une part, des erreurs de mesure et d'autre part de la précision sur m_T . Néanmoins, comme l'allure des courbes change très rapidement quand on fait varier m_α d'une unité, nous pouvons dire que m_α est compris entre 80 et 90.

- * Nous avons également essayé de calculer A, B et C par la méthode dite des moindres carrés. Ce calcul a été programmé sur machine électronique.

Nous pouvions, théoriquement, obtenir un résultat valable car le nombre de données est grand devant le nombre des inconnues. Nous avons "pondéré" les coefficients B et C afin de ne pas avoir d'écarts trop grands entre les ordres de grandeur des différents éléments de la matrice produit. Malheureusement, cette précaution fut encore insuffisante et les résultats nous ont déçus : l'écart type était de l'ordre de $0,4 \text{ cm}^{-1}$ ce qui est trop élevé.

- * Ces échecs nous ont invités à abandonner la fonction $\nu - \nu_T$. Au lieu de calculer les coefficients a, b, c, d et $(\nu_0 - \nu_T)$ relatifs à la molécule $A_u^{69}G_a$ et de vérifier que la formule (3 - II) donne bien les résultats souhaités, nous avons essayé de déterminer ces inconnues à partir de la superposition des branches R et R isotope. Nous avons programmé la résolution d'un système de cinq équations linéaires à cinq inconnues : ν_0, a, b, c, d . Ces équations sont choisies de la façon suivante : les raies α, β et γ fournissent trois équations du type (3 - IV), les raies β et γ fournissent deux équations du type (3 - V).

Ce calcul a été fait pour m_α compris entre 70 et 90, on choisit le numéro m_α tel que v_T calculé correspond à v_T mesuré.

Nous avons trouvé $m_\alpha = 75$ avec b, c et d ne correspondant pas avec les résultats antérieurs.

L'explication est simple : Il n'est pas du tout certain que la coïncidence des branches R et R_1 se fasse exactement en α , β et γ . D'autre part, $\frac{B_1 v_i}{B v}$ et $\frac{D_1 v_i}{D v}$ ne sont pas rigoureusement égaux à ρ^2 et ρ^4 respectivement. Enfin, les valeurs de v_α , v_β et v_γ sont entachés d'une erreur de mesure voisine de $0,1 \text{ cm}^{-1}$.

- * Finalement, nous avons programmé un troisième calcul qui tient compte à la fois de la superposition des branches R et R_1 et des relations théoriques entre les divers coefficients.

b) Constantes de rotations de la bande o-o

$v - v_T$ est de la forme :

$$v - v_T = v_0 - v_T + am + bm^2 + cm^3 + dm^4 \quad (3 - XVI)$$

m_T est un nombre décimal qui annule la dérivée de (3-XVI) ce qui se traduit par :

$$a = 2bm_T - 3cm_T^2 - 4dm_T^3 \quad (3 - XVII)$$

en première approximation $a \approx -2bm_T$

d'autre part,

$$v_0 - v_T \approx \frac{(B'_v + B''_v)^2}{4(B'_v - B''_v)} = \frac{a^2}{4b} \approx bm_T^2 \quad (3-XVIII)$$

des valeurs de a et b nous déduisons :

$$B'_v = \frac{a+b}{2} \neq b \left(m_T + \frac{1}{2} \right) \quad (3 -XIX)$$

$$B''_v = \frac{a-b}{2} \neq b \left(m_T - \frac{1}{2} \right) \quad (3 -XX)$$

Sachant que $D \sim \frac{4B^3}{\omega_e^2}$ nous pouvons écrire :

$$D'_v = \frac{4 b^3 \left(m_T + \frac{1}{2} \right)^3}{\omega_e'^2} \quad (3 -XXI)$$

$$D''_v = \frac{4 b^3 \left(m_T - \frac{1}{2} \right)^3}{\omega_e''^2} \quad (3 -XXII)$$

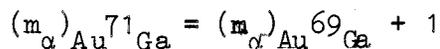
d'où les valeurs de c et d en fonction de b et m_T .

Nous avons programmé le calcul de $v - v_T = f(m)$ pour b compris entre 0,00170 et 0,00190 et pour m_T compris entre -30 et -40.

Dans un premier stade, nous choisissons un pas de 0,00001 pour b et de 1 pour m_T .

Ayant cerné quelques solutions possibles, nous cherchons un résultat convenable avec un pas de 0,000001 pour b et de 0,1 pour m_T .

Nous pouvons alors associer les résultats deux à deux sachant que



$$(m_{\beta}) \text{ Au}^{71}\text{Ga} = (m_{\beta}) \text{ Au}^{69}\text{Ga} + 2$$

$$(m_{\gamma}) \text{ Au}^{71}\text{Ga} = (m_{\gamma}) \text{ Au}^{69}\text{Ga} + 3$$

Parmi les solutions possibles, nous choisissons celle qui vérifie les relations $\frac{B_i}{B} = \rho^2$ et $\frac{D_i}{D} = \rho^4$

Les résultats sont les suivants :

pour la molécule Au^{69}Ga : $m_{\alpha} = J_{\alpha} + 1 = 85$

$$v = 18.059,90 + 0,1204 \text{ m} + 0,001816 \text{ m}^2 - 7,0510^{-8} \text{ m}^3 - 0,26610^{-8} \text{ m}^4$$

(3 - XXIII)

et pour la molécule Au^{71}Ga :

$$v = 18059,90 + 0,1179 \text{ m} + 0,001780 \text{ m}^2 - 6,7610^{-8} \text{ m}^3 - 0,255,10^{-8} \text{ m}^4$$

(3 - XXIV)

Nous indiquons dans les tableaux V, VI et VII, les valeurs de v calculés à partir de ces formules (3-XXIII) et (3-XXIV). Ainsi les constantes de rotations pour la bande o-o de la molécule AuGa sont :

Au^{69}Ga	Au^{71}Ga
$B'_{\text{o}} = 0,061108$	$B'_{\text{oi}} = 0,05984$
$B''_{\text{o}} = 0,059292$	$B''_{\text{oi}} = 0,05806$
$D'_{\text{o}} = 1,896,10^{-8}$	$D'_{\text{oi}} = 1,81810^{-8}$
$D''_{\text{o}} = 1,630,10^{-8}$	$D''_{\text{oi}} = 1,56310^{-8}$

Comparons les rapports $\frac{B_i}{B_v}$ et $\frac{D_i}{D_v}$ à ρ^2 et ρ^4

$$\frac{B'_v}{B_v} = 0,9792 \text{ et } \frac{B''_v}{B_v} = 0,9792 \text{ au lieu de } \rho^2 = 0,9791$$

$$\frac{D'_v}{D_v} = 0,9588 \quad \frac{D''_v}{D_v} = 0,9589 \text{ au lieu de } \rho^4 = 0,9586$$

REMARQUES

* Nous avons trouvé, par le calcul, $\nu_0 - \nu_T = 1,996 \text{ cm}^{-1}$.
Ce résultat est en parfait accord avec la mesure de ν_0 que nous avons faite en utilisant la méthode proposée par J. Schiltz.

* On pourrait penser qu'un calcul plus précis par itérations de la valeur de a , corrigée en fonction de la connaissance de c et d , donnerait de meilleurs résultats.

Nous avons fait ce calcul en tenant compte de la forme de $B_v = B_e - \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \alpha_e$ avec $\alpha_e \neq \frac{\omega_e x_e}{\omega_e} B_e$ (3-XXV)

et de l'expression de :

$$D_v = D_e + \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \beta_e \text{ avec } D_e \neq \frac{4 B_e^3}{\omega_e} \text{ (3-XXVI)}$$

$$\text{et } \beta_e = D_e \left(\frac{\beta \omega_e x_e}{\omega_e} - \frac{5 \alpha_e}{B_e} - \frac{\alpha_e^2 \omega_e}{24 B_e^3} \right)$$

La méthode approchée a donné de meilleurs résultats.

* Nous avons supposé que les raies observées étaient des raies R. Or B_v est très petit ce qui signifie que les raies les plus intenses portent certainement un numéro

élevé. En d'autres termes, il est possible que nous ayons une superposition des branches P et R.

IV - ETUDE DE LA SUPERPOSITION DES BRANCHES P ET R

a) Profil des raies de rotation

Le profil d'une raie est la convolution de trois fonctions : la fonction source, la fonction fente et la fonction diffraction.

- fonction source : On peut dire que, dans la plupart des cas, la largeur naturelle des raies spectrales est négligeable devant la largeur réelle. Parmi les causes d'élargissement possible, nous notons :

* l'effet des chocs moléculaires que nous pouvons négliger si nous travaillons à basse pression, la largeur des raies ne semble plus diminuer en dessous de $P = 200$ mm de mercure; or, nous travaillons à $P = 100$ mm de mercure.

* l'effet Doppler-Fizeau qui est important ici. La largeur de la raie à mi-hauteur, si cet effet était le seul à élargir les raies, est de:

$$\delta = 0,7810^{-6} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (3\text{-XXVII}) \quad (15)$$

soit ici environ : $\delta = 0,1 \text{ cm}^{-1}$

* l'auto-absorption difficile à évaluer. Son effet est d'aplatir le maximum plutôt que d'élargir la raie. Il n'apparaît pas trop sur l'enregistrement.

En première approximation, nous pouvons dire que la contribution de la source à l'information est de la forme :

$$A = A_0 e^{-\alpha (\nu - \nu_0)^2}$$

- fonction fente : Il s'agit bien entendu d'une fonction rectangle

$$B = L \text{ pour } \nu_{-a} < \nu < \nu_{+a}$$

$$B = 0 \text{ ailleurs}$$

Ici la largeur de la fente est de 3/100 mm ce qui représente sur le spectre, dans la région où nous sommes, une largeur de $0,19 \text{ cm}^{-1}$

- fonction diffraction : ou profil du réseau pour lequel : $\frac{\nu}{d\nu} = N k$

N : nombre total de traits = 162.000

k : ordre du spectre = 1

$$d\nu \approx 0,11 \text{ cm}^{-1}$$

Empiriquement, on peut prendre pour largeur à mi-hauteur d'une raie un nombre a tel que : (16)

$$a^2 = (0,10)^2 + (0,19)^2 + (0,11)^2 \text{ soit } a = 0,24 \text{ cm}^{-1}$$

b) Distribution des intensités dans la bande 0-0

avec une très bonne approximation, les intensités des raies de rotation-vibration en émission sont

données par la formule : (14)

$$I_{em} : \frac{C \nu^4}{Q_r} (J' + J'' + 1) e^{-B'J'(J'+1)} \frac{hc}{kT} \quad (3\text{-XXVIII})$$

Pour une bande donnée et à une température donnée,

$\frac{C_{em} \nu^4}{Q_r} = C^{te} = K_{em}$ proportionnel au nombre de molécules dans l'état initial.

Pour la branche R, $J' = J'' + 1 = m$

alors $I_{em} = K_{em} \cdot 2m \cdot e^{-B'_v m(m+1) \frac{hc}{kT}}$ (3 - XXIX)

et pour la branche P, $J'' = J' + 1 = -m = m' > 0$

soit $I_{em} = K_{em} \cdot 2m' \cdot e^{-B'_v m'(m'-1) \frac{hc}{kT}}$ (3 - XXX)

Nous avons programmé ces calculs pour les deux molécules $Au^{69}Ga$ et $Au^{71}Ga$ avec $T = 2.373$ K. (tableau gp57) et obtenu les courbes $I_{em} = f(m)$ pour les branches P et R. (planches 13-14 et pages 58 et 59).

Le maximum d'intensité se situe aux environs de $J=120$
Or, pour cette valeur, la raie P correspondante se situerait à $\nu = 18071,13 \text{ cm}^{-1}$

Il est facile de se rendre compte de l'importance de cette branche P aux points α , β et γ en portant sur un schéma où $I_{em}(R)_{Au^{69}Ga} = 1$ les différentes intensités des raies P, P_i , R et R_i (planche 15 page 60).

c) Observation des raies P

D'après ce schéma, nous devons observer les raies de la branche P dans la zone nette α où leur intensité est du même ordre de grandeur que celle des raies R voisines.

A partir des formules (3-XXIII) et (3-XXIV) nous calculons les positions de ces raies P (tableau V page 36)

Comparaison des intensités des raies de la bande o-o

m	$I_{em}(R)$	$I_{em}(R_i)$	$I_{em}(P)$	$I_{em}(P_i)$
0	0	0	0	0
10	9,96	6,64	9,97	6,65
20	19,69	13,13	19,72	13,15
30	29,00	19,34	29,06	19,39
40	37,67	25,14	37,78	25,22
50	45,54	30,42	45,71	30,53
60	52,47	35,08	52,70	35,23
70	58,35	39,05	58,65	39,24
80	63,10	42,27	63,47	42,52
90	66,67	44,73	67,11	45,02
100	69,08	46,41	69,58	46,74
110	70,33	47,33	70,90	47,70
120	<u>70,50</u>	<u>47,53</u>	<u>71,12</u>	<u>47,94</u>
130	69,67	47,05	70,33	47,49
140	67,94	45,98	68,64	46,44
150	65,43	44,38	66,15	44,86
160	62,28	42,34	63,01	42,83
170	58,61	39,95	59,35	40,44
180	54,57	37,30	55,30	37,78
190	50,28	34,47	50,99	34,94
200	45,87	31,53	46,54	31,99
210	41,43	28,57	42,07	29,01
220	37,06	25,65	37,67	26,05
230	32,85	22,81	33,41	23,19
240	28,84	20,10	29,36	20,45
250	25,10	17,56	25,56	17,87
260	21,65	15,20	22,06	15,49
270	18,51	13,05	18,88	13,30
280	15,68	11,11	16,01	11,33
290	13,18	9,37	13,46	9,57
300	10,99	7,84	11,22	8,01



Planche 13 - Distribution des intensités dans la bande 0-0 raies R et R_i

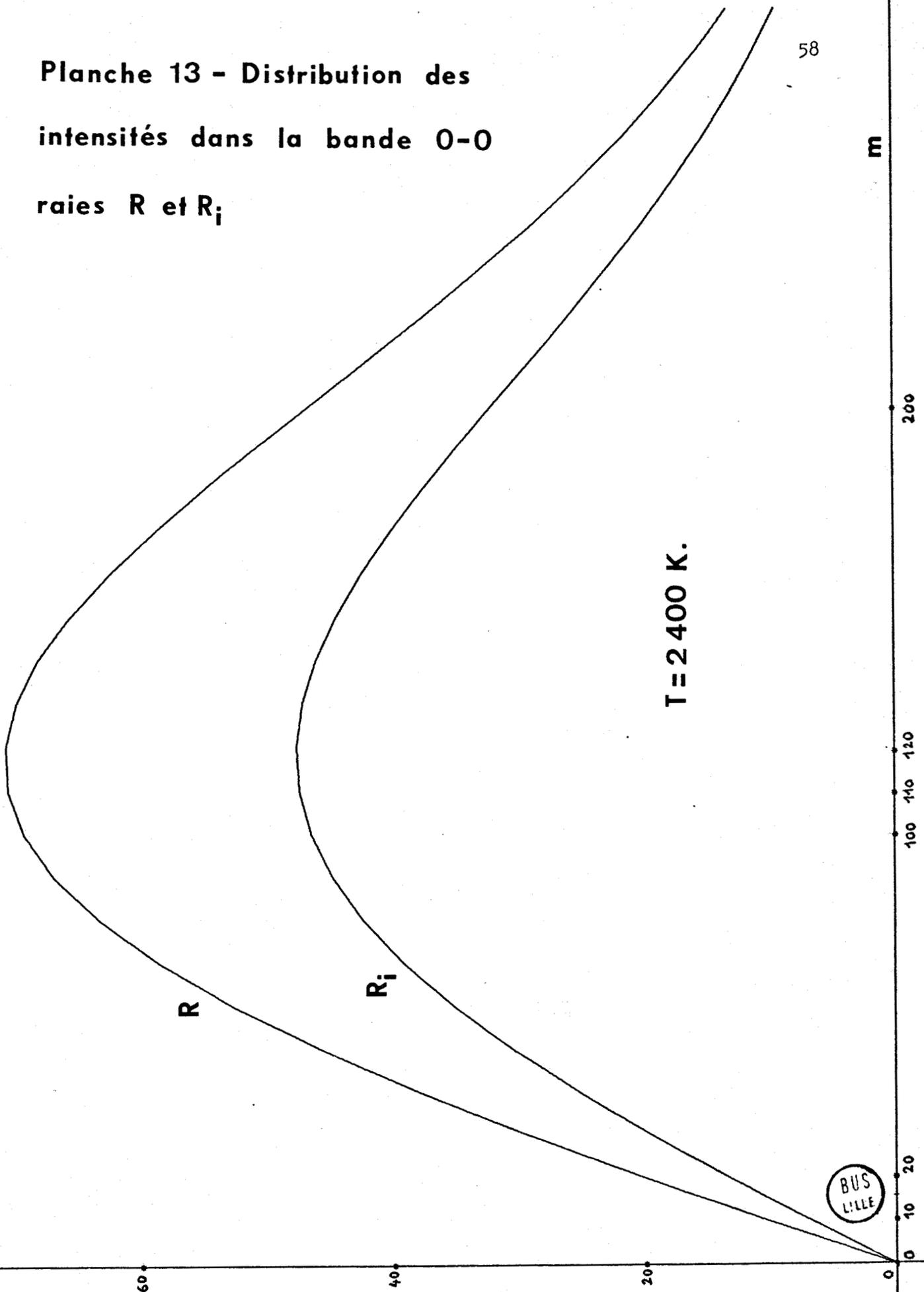


Planche 14 - Distribution des
intensités dans la bande 0-0
raies P et P_i

59

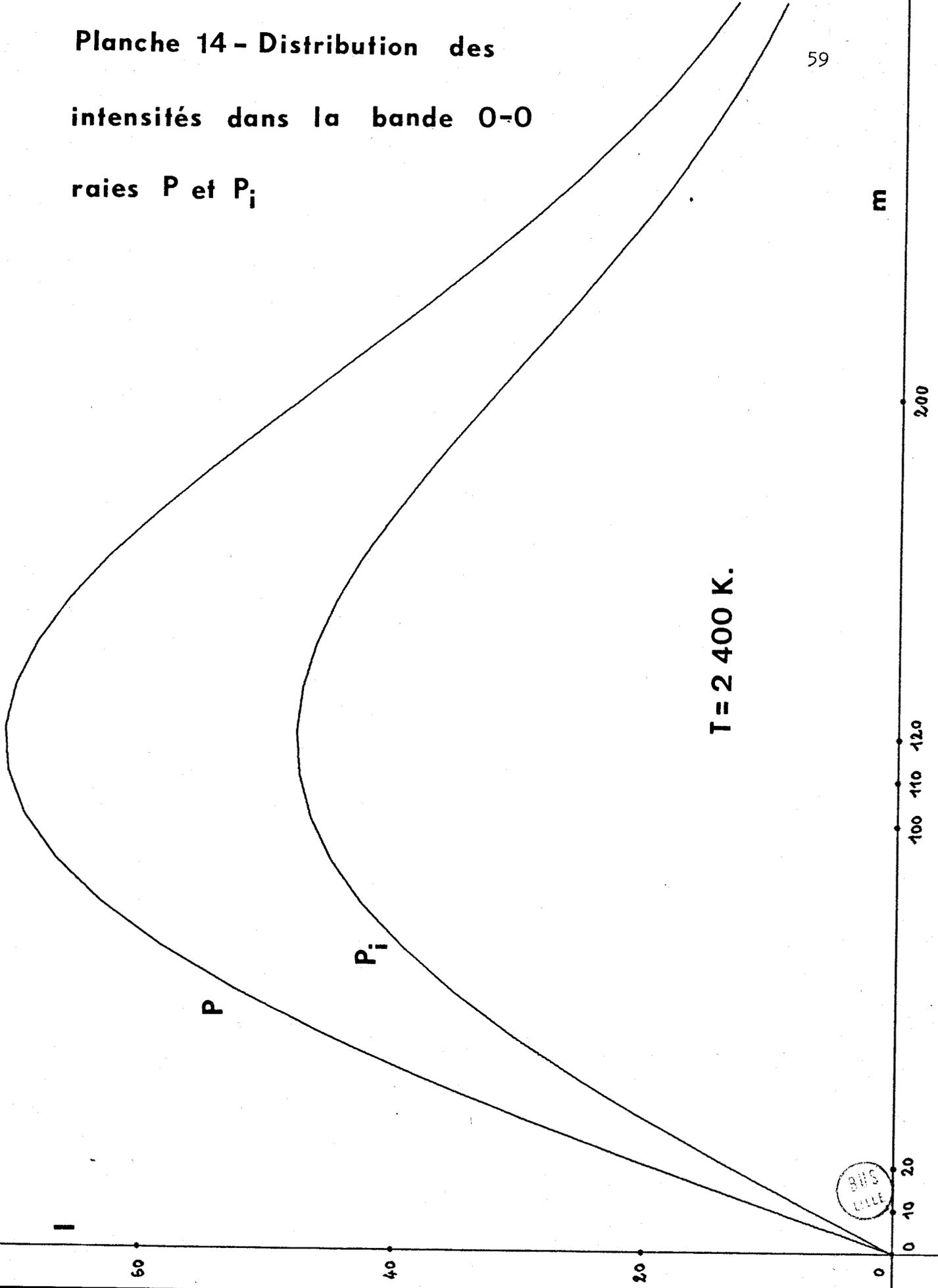
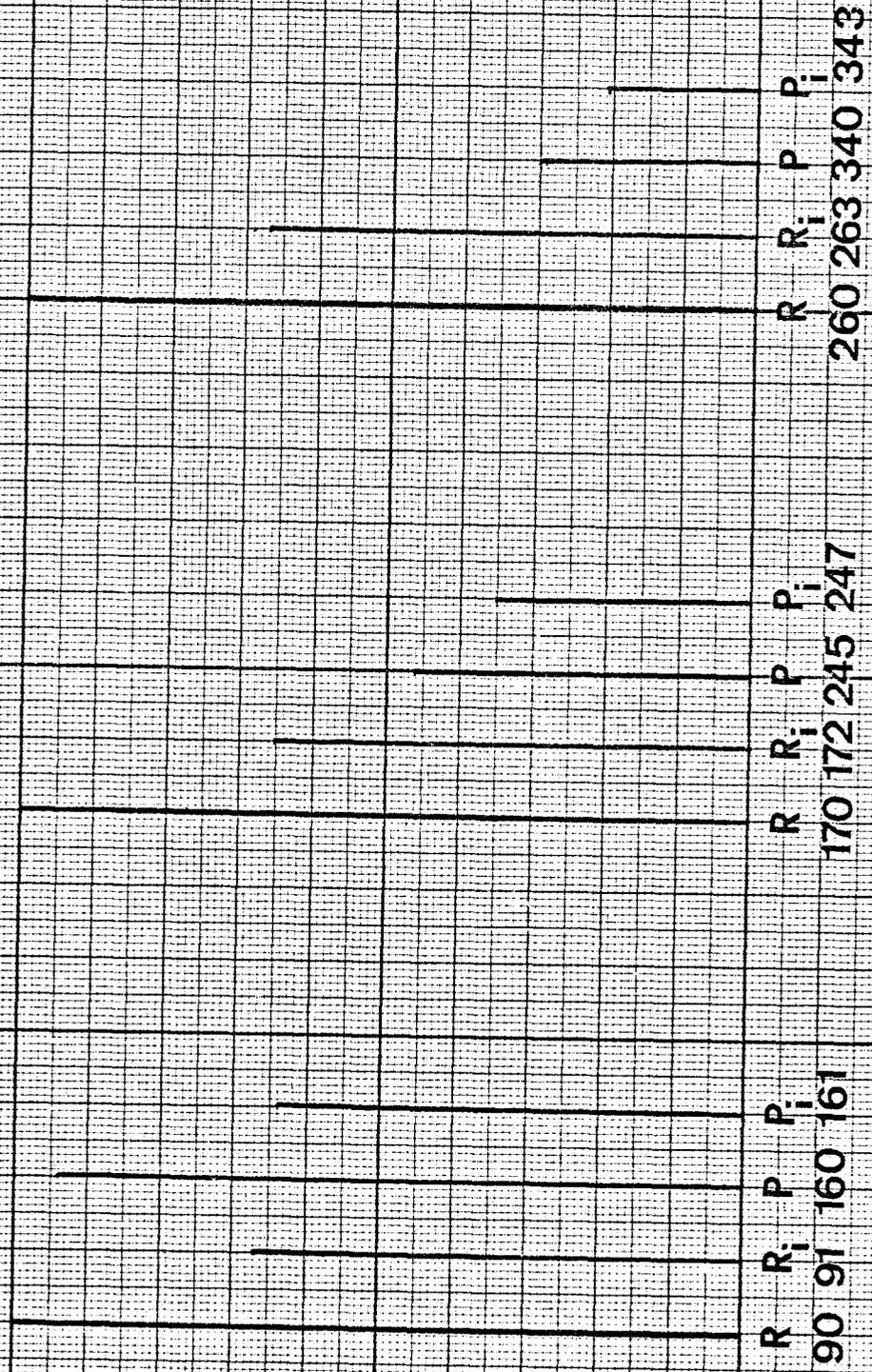


Planche 15 - Comparaison des intensités des raies R, R_i, P et P_i pour les trois zones nettes



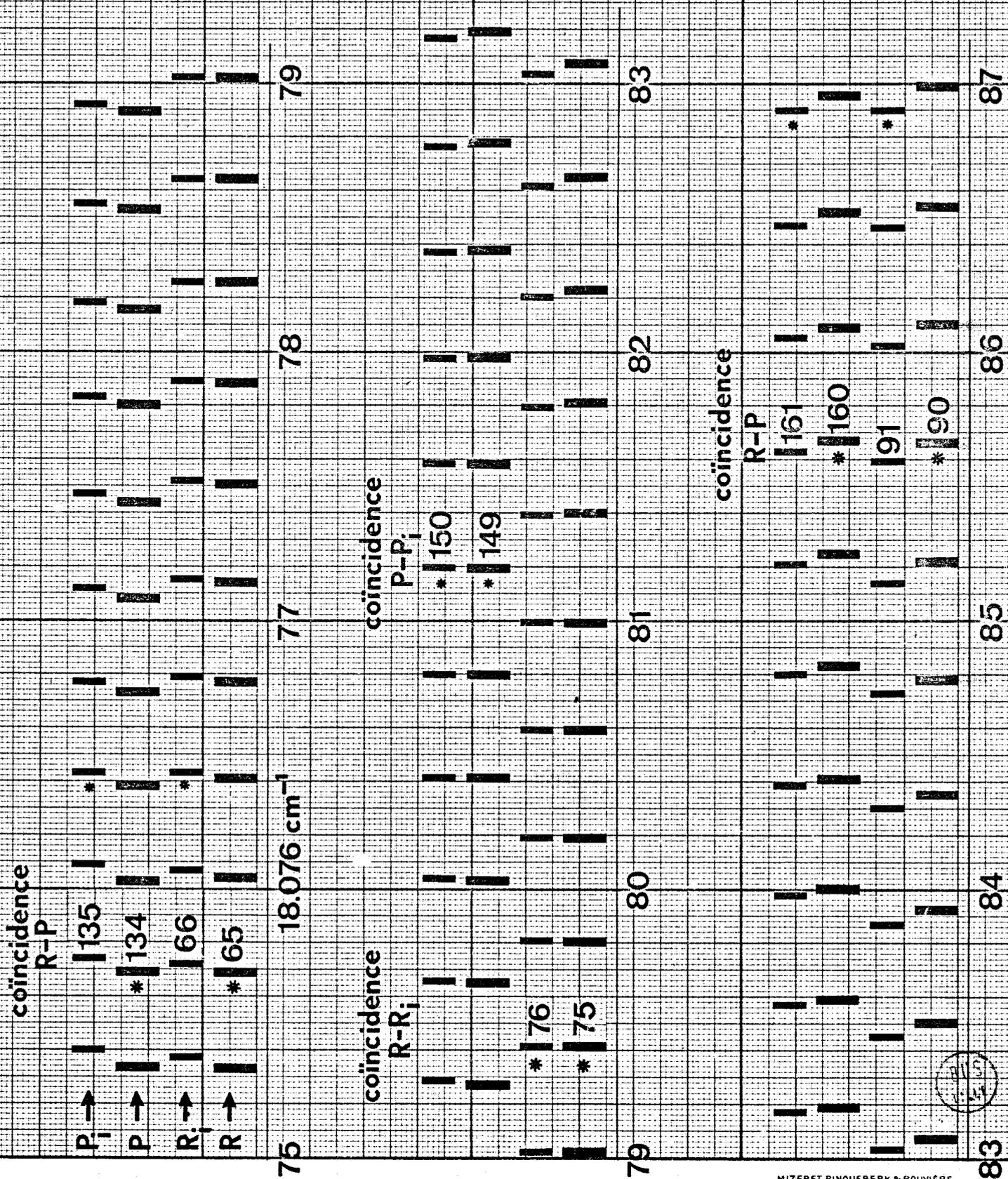
et nous arrivons à la conclusion très encourageante qu'il se produit dans cette région spectrale une coïncidence des raies appartenant aux quatre branches R, R_1 , P et P_1 . Ceci explique parfaitement le fait que nous observons une zone floue entre les raies $J_R = 67$ et $J_R = 83$. Alors que la seule superposition des branches R et R_1 devrait donner un maximum de netteté l'anticoïncidence des branches P et R empêche toute mesure précise.

Nous avons rassemblé tous ces résultats sur un schéma (planche 16 page 62) où, par nécessité, nous avons représenté les raies par des segments de droite dont les hauteurs sont proportionnelles aux intensités calculées.

En ce qui concerne la région β , nous indiquons dans le tableau VI page 37 les valeurs de v_P pour quelques raies. Il n'y a plus coïncidence R-P d'une extrémité à l'autre de cette zone nette. L'intensité des raies P est beaucoup plus faible que celle des raies R. On soupçonne leur présence sur les films, mais il est impossible de donner un résultat de mesure valable. Nous ne chercherons pas de raies P dans la région γ , les raies R correspondantes y ont déjà une intensité très faible.

Ainsi les formules (3-XXIII) et (3-XXIV) établies à partir de coïncidences R-R semblent compatibles avec la superposition des branches P_i et R. Nous les proposons pour décrire la structure de rotation de la branche o-o de ce spectre visible de la molécule AuGa.

Planche 16 - Superposition des raies R, P, R_i et P_i (18.075 à 18.087 cm⁻¹)



V - STRUCTURE DE ROTATION APPROCHEE DES MOLECULES Au⁶⁹Ga et Au⁷¹Ga

a) Valeurs approchées des constantes de rotation

A partir des valeurs de B_0 trouvées précédemment et de la formule (3-XXV), nous avons immédiatement, pour la molécule Au⁶⁹Ga :

$$\begin{array}{ll} B'_e = 0,0613 \text{ cm}^{-1} & B''_e = 0,0594 \\ \alpha'_e = 36 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1} & \alpha''_e = 16 \cdot 10^{-5} \end{array}$$

et pour la molécule Au⁷¹Ga :

$$\begin{array}{ll} B'_{ei} = 0,0600 & B''_{ei} = 0,0581 \\ \alpha'_{ei} = 35 \cdot 10^{-5} & \alpha''_{ei} = 15 \cdot 10^{-5} \end{array}$$

D'autre part, si D_v est de la forme (3 - XXVI), la connaissance que nous avons de D_0 , α_e et B_e entraîne :

$$\begin{array}{ll} D'_e = 1,91 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1} & D''_e = 1,64 \cdot 10^{-8} \\ \beta'_e = 0,024 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1} & \beta''_e = 0,0115 \cdot 10^{-8} \end{array}$$

et

$$\begin{array}{ll} D'_{ei} = 1,83 \cdot 10^{-8} & D''_{ei} = 1,57 \cdot 10^{-8} \\ \beta'_{ei} = 0,023 \cdot 10^{-8} & \beta''_{ei} = 0,0110 \cdot 10^{-8} \end{array}$$

b) Remarque sur les inversions de dégradé aux têtes

Le sens du dégradé dépend du signe de $(B'_v - B''_v) -$

Or, ici B'_e et B''_e sont très voisins et les coefficients α_e importants.

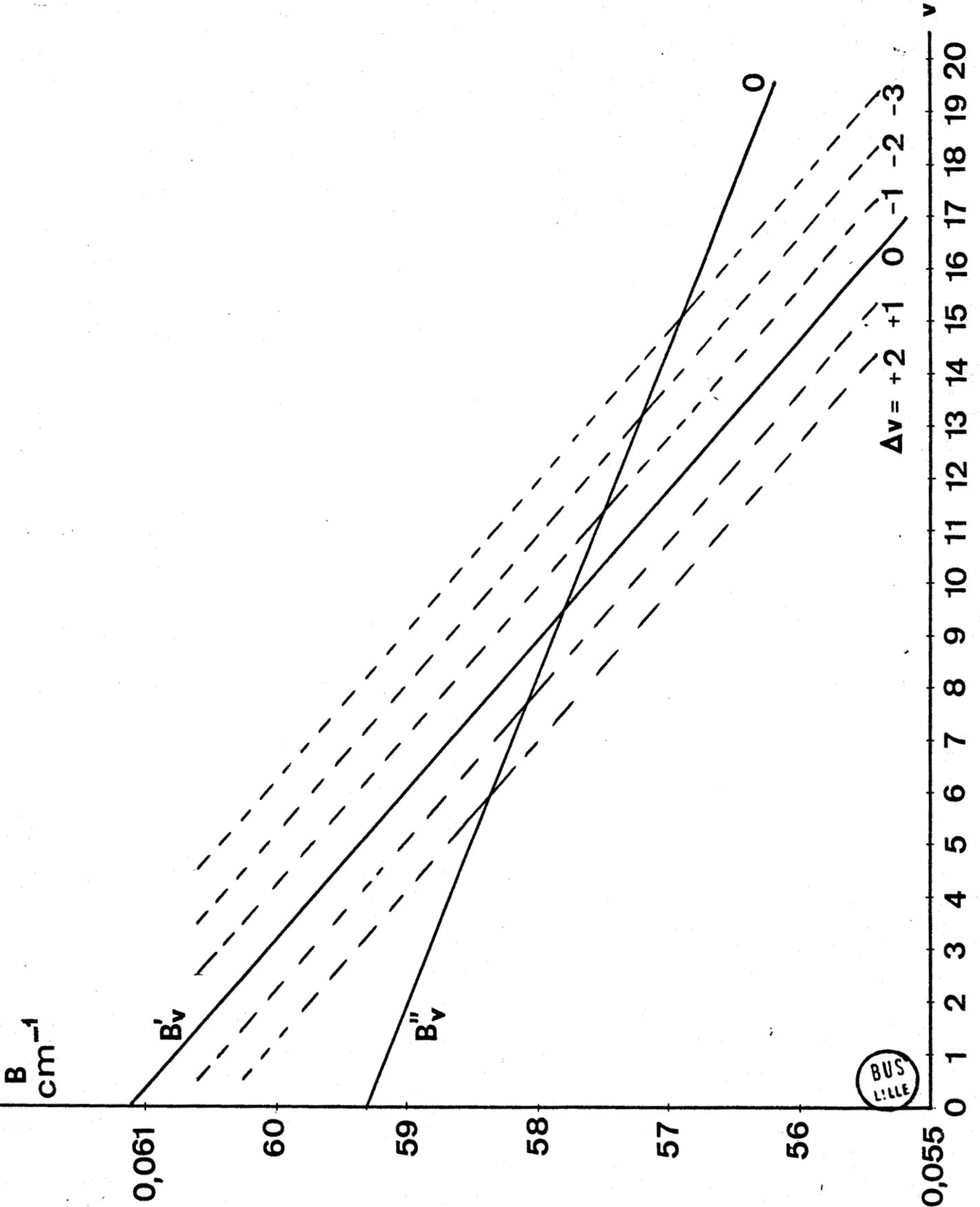
Pour connaître le numéro de la bande où le renversement doit avoir lieu, il suffit de tracer pour cette séquence $\Delta v = 0$, les courbes $B'_v = f(v)$ et $B''_v = f(v)$ dans le même système d'axes et de voir en quel point elles se coupent (planche 17 page 65) Pour les autres séquences, il suffit de déplacer la courbe B'_v précédemment tracée de $|\Delta v|$ vers la gauche ou vers la droite suivant que Δv est positif ou négatif. Le point d'intersection avec la courbe B''_v , qui n'a pas bougé, situe l'endroit où le renversement doit avoir lieu -(14).

En ce qui concerne la molécule Au^{74} , on peut noter les points d'intersection suivants :

$\Delta_v = +2$	bandes dégradées vers le rouge si	$v' > 6$
$\Delta_v = +1$	"	" $v' > 8$
$\Delta_v = 0$	"	" $v' > 10$
$\Delta_v = -1$	"	" $v' > 12$
$\Delta_v = -2$	"	" $v' > 14$
$\Delta_v = -3$	"	" $v' > 16$

Ces bandes n'ont pas été observées sauf celles appartenant à la séquence $\Delta v = +2$, et sur lesquelles nous reviendrons au chapitre IV. Ces résultats semblent conformes à la réalité car dans la séquence $\Delta v = +1$ (planche IX page 17), la bande 9-8 a un profil "en flamme".

Planche 17 - Courbes B'_v et $B''_v = f(v)$



c) Importance de l'étude des retournements de dégradé dans les bandes -

Si nous avons pu déterminer B_0 et D_0 avec précision, nous ne sommes pas absolument certains des valeurs de B_e , α_e et β_e calculés théoriquement à partir de formules et résultats numériques approchés.

Or, nous avons la chance d'observer, dans certaines bandes de ce spectre visible de la molécule AuGa, des retournements de dégradé - ce phénomène va nous permettre de corriger les valeurs de B_v et D_v obtenues à partir des résultats précédents et de mettre en évidence l'évolution des coefficients B_v et D_v en fonction de v .

Par suite, nous pourrons donner avec une meilleure précision les valeurs de B_e , D_e , α_e et β_e .

Connaissant alors B_v et D_v pour toutes les bandes du spectre, nous pourrons calculer les positions des raies zéro et reprendre les tableaux de Deslandres en tenant compte de l'interaction vibration-rotation. Tout ceci fera l'objet du chapitre IV

CHAPITRE 4

ETUDE DES RETOURNEMENTS DE

DEGRADE DANS LES BANDES.

STRUCTURES DE VIBRATION ET DE

ROTATION DE LA MOLECULE AuGa.

CHAPITRE IV

Etude des retournements de dégradé dans les
bandes - Structures de vibration et de rota-
tion des molécules Au^{69}Ga et Au^{71}Ga

I - RETOURNEMENTS DE DEGRADE DANS LES BANDES DE LA SEQUENCE $\Delta v = +1$

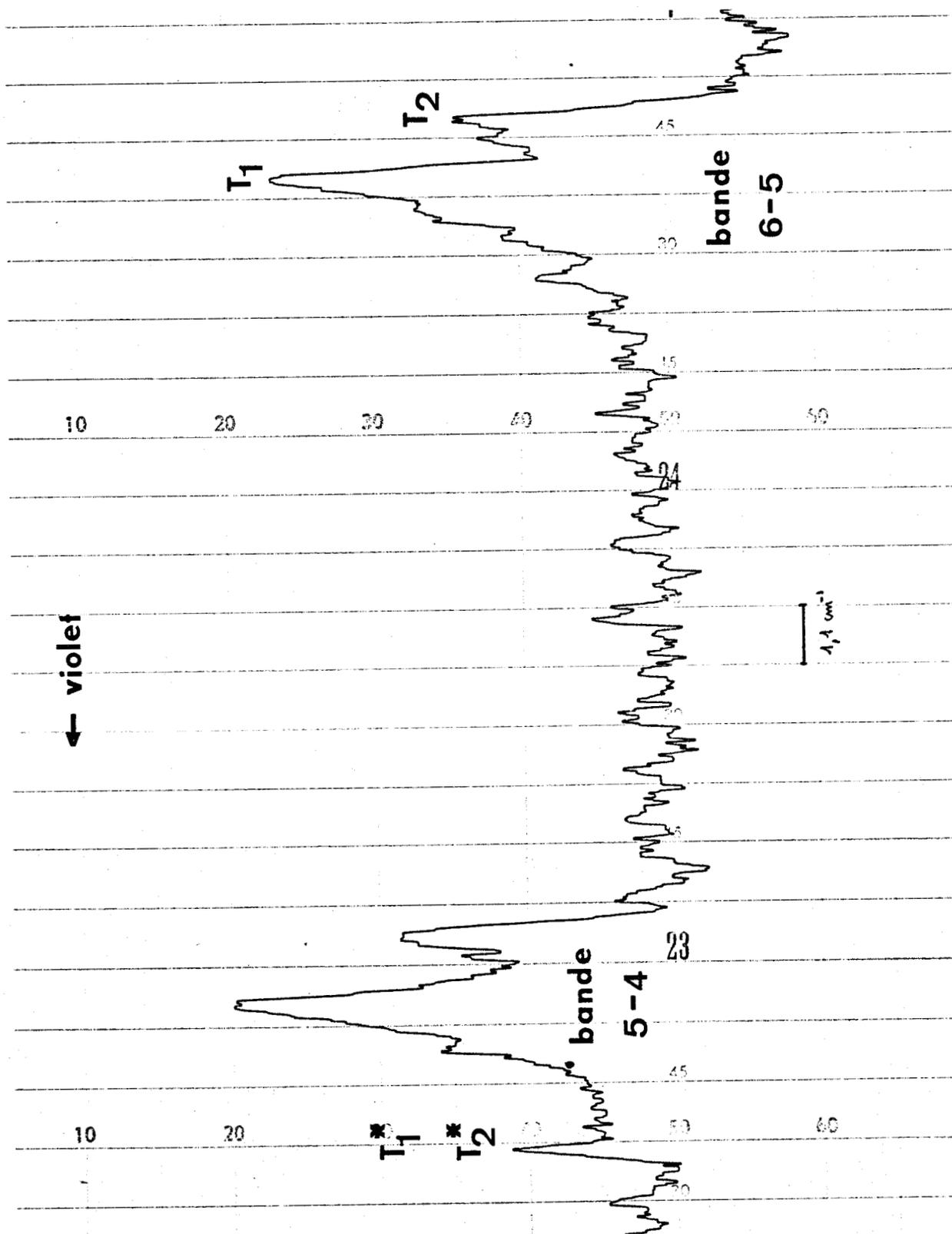
a) Observation du phénomène-mesures

Nous avons signalé, au début du chapitre III, la présence de bandes dégradées vers le rouge dans la région $18.160 - 18.260 \text{ cm}^{-1}$ (planche 9 page 17). Ces bandes n'appartiennent à aucun spectre connu. Elles apparaissent toujours en même temps que le spectre de la molécule Au_1Ga , que nous venons de dépouiller. L'intensité de leurs têtes est du même ordre de grandeur que celle des têtes des bandes de la séquence $\Delta v = +1$ situées dans ce domaine spectral. Le phénomène est très net (planches 18-19 et 20 pages 68 à 70).

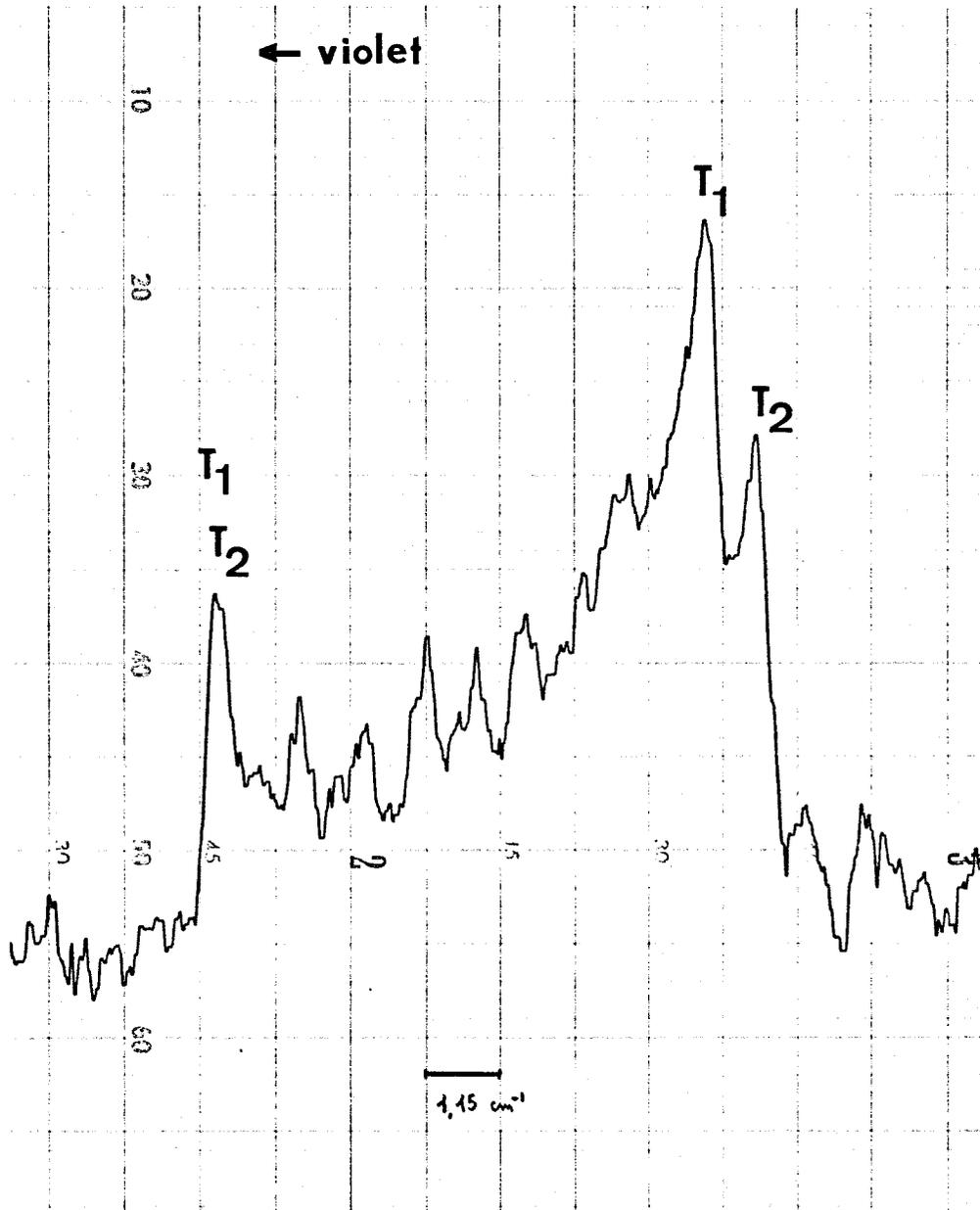
On peut, en outre, remarquer que ces têtes ne sont pas dédoublées. S'agirait-il d'un retournement du dégradé relatif à l'isotope le plus abondant ?

Si nous associons ces nouvelles têtes, auxquelles nous affectons le nombre d'onde ν_{T1}^* , à celles de la molécule Au^{69}Ga , nous remarquons une diminution de

de la bande 6-5



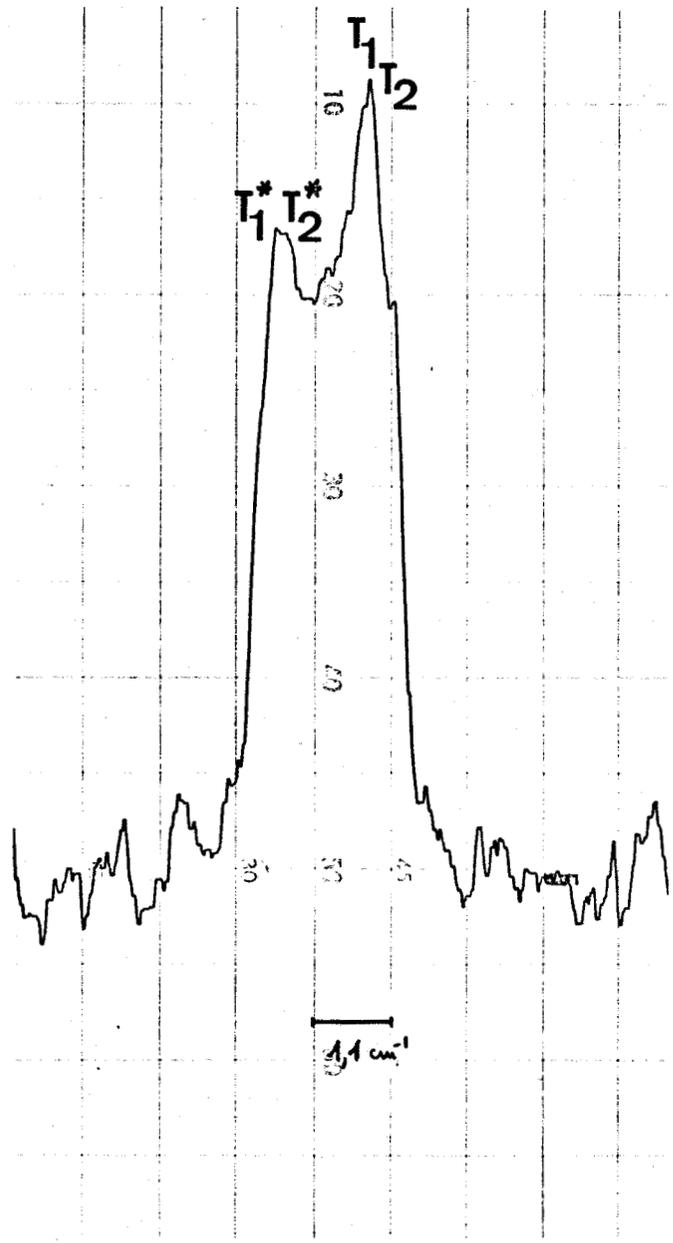
de la bande 7-6



BHS
LILLE

Planche 20 - Enregistrement de la bande 8-7

← violet



l'intervalle qui les sépare au fur et à mesure que v augmente.

En effet, nous mesurons :

$$v_{T1}^* - v_{T1} = 16,9 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1} \text{ pour la bande 6-5}$$

$$v_{T1}^* - v_{T1} = 7,7 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1} \text{ pour la bande 7-6}$$

$$v_{T1}^* - v_{T1} = 1,8 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1} \text{ pour la bande 8-7}$$

Au delà de $v' = 8$, à l'emplacement présumé de la bande 9-8, nous observons un maximum d'intensité dégradé dans les deux sens (planche 21 page 72).

Nous nous posons alors la question : ce maximum correspondrait-il à un point d'inflexion de la courbe $v = f(m)$ relative à la bande 9-8 ?

b) Recherche d'une solution par le calcul

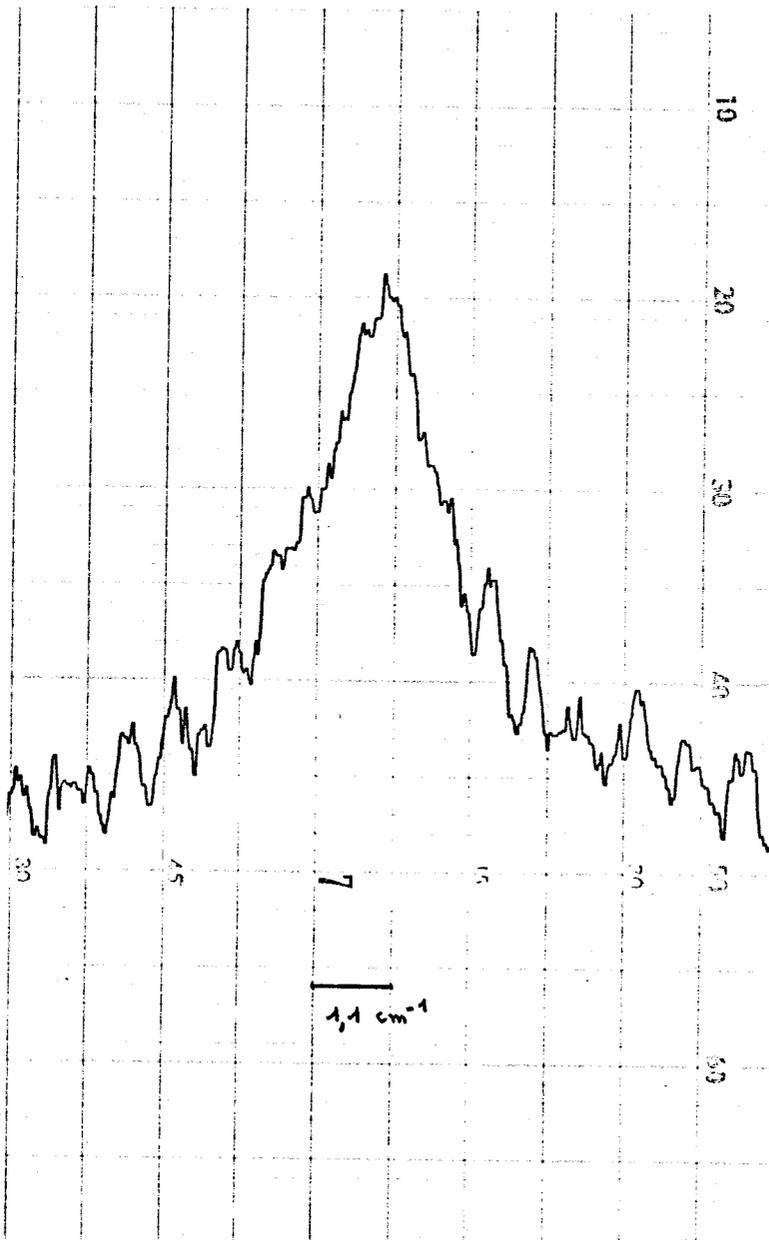
Ayant obtenu, avec une bonne approximation, les valeurs des constantes de rotation B_e, α_e, D_e et β_e nous pouvons calculer, pour chaque bande, les coefficients $(B'_v + B''_v)$, $(B'_v - B''_v)$, $(D'_v + D''_v)$ et $(D'_v - D''_v)$ qui interviennent dans la formule (3-1).

Pour connaître les numéros m_{T1} et m_{T1}^* des têtes d'une même bande, nous cherchons les racines de l'équation du troisième degré dérivée de l'expression (3-1) :

Planche 21 - Enregistrement de la bande 9-8

72

← violet



BUS
LILLE

$$\frac{d(v - v_0)}{dm} = (B'_v + B''_v) + 2(B'_v - B''_v)m - 6(D'_v + D''_v)m^2 - 4(D'_v - D''_v)m^3 = 0 \quad (4-1)$$

Le produit des racines de cette équation (4-1) s'écrit :

$$\eta = m_{T1} \cdot m_{T1}^* \cdot m_{T1}^{**} = \frac{B'_v + B''_v}{4(D'_v - D''_v)} \text{ de l'ordre de } 10^7.$$

Il est positif puisque $(D'_v - D''_v)$ est fonction croissante de v .

Or, les bandes de la séquence $\Delta v = +1$ sont dégradées vers le violet. Cela signifie qu'il y a au moins une racine négative m_{T1} .

Par conséquent, l'équation (4-1) admet deux racines négatives m_{T1} et m_{T1}^* et une racine positive m_{T1}^{**} .

En d'autres termes, nous devrions observer deux retournements de dégradé situés l'un sur la branche P, l'autre sur la branche R. Ce n'est pas le cas. Connaissant la loi de répartition des intensités dans une bande (chapitre 3 page 56), nous situons rapidement le maximum aux environs de $m=100-130$. Alors, des deux nombres $|m_{T1}^*|$ et m_{T1}^{**} , nous choisissons le plus petit. La somme des racines de l'équation (4-1) est très faible :

$$S = m_{T1} + m_{T1}^* + m_{T1}^{**} = - \frac{3(D'_v + D''_v)}{2(D'_v - D''_v)} \approx -20$$

C'est donc la branche P qui est à l'origine du retournement de dégradé.

A partir des valeurs de m_{T1} et m_{T1}^* et de la formule (3-1), nous calculons, pour chaque bande, $(v_{T1}^* - v_{T1})$ que nous comparons aux résultats de mesure.

Cette première tentative s'est soldée par un échec. Les valeurs numériques de B_e , α_e , D_e et β_e proposées précédemment ne conviennent pas.

Nous remarquons cependant que la moindre variation de B_v et D_v entraîne une modification relativement importante de $(B'_v - B''_v)$ et $(D'_v - D''_v)$ coefficients de m^2 et m^4 respectivement.

Cela se traduit par un changement appréciable de $(v_{T1}^* - v_{T1})$.

Nous portons toute notre attention sur ces coefficients et, dans un second stade, nous corrigeons $(B'_v - B''_v)$ et $(D'_v - D''_v)$ de façon à ce que $(v_{T1}^* - v_{T1})$ calculé pour chaque bande, soit égal au résultat correspondant de nos mesures. Alors, les courbes expérimentales $B_v = f(v)$ et $D_v = f(v)$ s'écartent fort peu d'une droite.

Bien que très encourageant, ce résultat ne nous satisfait pas. En effet, à partir des constantes de rotation déterminées expérimentalement, nous espérons pouvoir calculer $v_0 - v_T$ pour toutes les bandes de ce spectre visible et établir un nouveau tableau de Deslandres relatif aux raies zéro. Pour cela, il est nécessaire de connaître avec une très grande précision l'évolution de B_v et D_v en fonction de v .

Le choix d'un couple $(B'_v - B''_v)$, $(D'_v - D''_v)$ étant arbitraire, nous essayons, dans un troisième stade, de calculer B_v et D_v de façon à avoir à la fois :

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (4-II) \quad \text{et} \quad D_v = D_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (4-III)$$

rigoureusement et $(v_{T1}^* - v_{T1})$ égal à la valeur proposée correspondante.

Nos efforts sont restés vains. Très rapidement nous remarquons que la forme (4-II) ne reflète pas l'évolution réelle de B_v .

Nous cherchons alors une solution convenable avec B_v de la forme :

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (4 - IV)$$

c) Résultats

Nous proposons les expressions numériques suivantes:

$$B'_v = 0,06129225 - 0,000371 \left(v + \frac{1}{2}\right) + 5 \cdot 10^{-6} \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (4-V)$$

$$B''_v = 0,05939945 - 0,000215 \left(v + \frac{1}{2}\right) + 2 \cdot 10^{-6} \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (4-VI)$$

$$D'_v = 1,8808 \cdot 10^{-8} + 0,0313 \cdot 10^{-8} \quad (4-VII)$$

$$D''_v = 1,6195 \cdot 10^{-8} + 0,0223 \cdot 10^{-8} \quad (4-VIII)$$

Elles ont été établies de façon à respecter les valeurs de B_0 et D_0 que nous connaissons.

A partir de ces expressions de B_v et D_v de l'équation (4-I) et de la formule (3-I) nous calculons

pour la bande 6-5

$$m_{T1} = -75 \quad v_{T1} - v_0 = -4,30 \text{ cm}^{-1}$$

$$m_{T1}^* = -311 \quad v_{T1}^* - v_0 = +12,58 \text{ cm}^{-1}$$

$$m_{T1}^{**} = +369 \quad v_{T1}^{**} - v_0 = +86,94 \text{ cm}^{-1} \text{ non observable}$$

$$v_{T1}^* - v_{T1} = 16,88 \text{ cm}^{-1} \text{ (nous avons mesuré } \Delta v_{T1} = 16,9 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1} \text{)}$$

pour la bande 7-6

$$m_{T1} = -89 \quad v_{T1} - v_0 = -4,99 \text{ cm}^{-2}$$

$$m_{T1}^* = -273 \quad v_{T1}^* - v_0 = +2,67 \text{ cm}^{-1}$$

$$m_{T1}^{**} = +345 \quad v_{T1}^{**} - v_0 = +71,25 \text{ cm}^{-1} \text{ non observable}$$

$$v_{T1}^* - v_{T1} = 7,66 \text{ cm}^{-1} \text{ (} \Delta v_{T1} \text{ mesuré } = 7,7 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1} \text{)}$$

pour la bande 8-7

$$m_{T1} = -111 \quad v_{T1} - v_0 = -5,96$$

$$m_{T1}^* = -227 \quad v_{T1}^* - v_0 = -4,12$$

$$m_{T1}^{**} = +321 \quad v_{T1}^{**} - v_0 = +58,40 \text{ cm}^{-1} \text{ non observable}$$

$$v_{T1}^* - v_{T1} = 1,84 \text{ cm}^{-1} \text{ (} \Delta v_{T1} \text{ mesuré } = 1,8 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1} \text{)}$$

II - STRUCTURE DE ROTATION DES MOLECULES Au⁶⁹Ga et Au⁷¹Ga

a) Etude de la bande 9-8 et l'effet isotopique

Avant de conclure qu'il s'agit bien là des constantes de rotation de la molécule Au⁶⁹Ga, il nous faut répondre aux deux questions que nous avons posées au début de ce chapitre :

- 1°) Est-ce que le maximum d'intensité dégradé dans les deux sens et situé à l'emplacement de la bande 9-8 correspond à un point d'inflexion de la courbe $\nu = f(m)$?

Il suffit d'écrire, pour $\nu' = 9$ et $\nu'' = 8$

$$\frac{d(\nu - \nu_0)}{dm} = 0 = 0,115935 + 0,001006 m - 23,9232 \cdot 10^{-8} m^2 - 1,476 \cdot 10^{-8} m^3 \quad (5-IX)$$

Cette équation admet une racine réelle $m_{T1}^{**} = +299$ pour laquelle $\nu_{T1}^{**} - \nu_0 = 47,95 \text{ cm}^{-1}$, difficilement observable. Les deux autres racines sont complexes conjuguées. L'expression $\left[\frac{d(\nu - \nu_0)}{dm} \right]_{9-8}$ passe par un

minimum positif pour $m = 158$ qui est le point d'inflexion de la courbe $\nu - \nu_0 = f(m)$.

La pente de la tangente à cette courbe en ce point est très faibles : $P = 0,0092$.

- 158

Nous avons affaire à ce qu'on appelle couramment une "bande en flamme".

Au delà de cette bande 9-8 à 20 cm^{-1} environ, on peut voir un maximum d'intensité plus faible et très étalé qui pourrait correspondre à la bande 10-9. La pente de la tangente au point d'inflexion a considérablement augmenté. Si nous n'étions pas gênés par d'autres séquences, nous pourrions peut-être observer la bande 11-10.

Nous ne devons pas espérer aller au delà.

2°) Pourquoi n'observons-nous qu'un seul retournement de dégradé ?

A partir des valeurs des constantes de rotation de la molécule AU^{69}Ga , nous calculons, avec une très bonne approximation, celles de B_{ei} , α_{ei} , D_{ei} , β_{ei} et γ_{ei} relatives à l'isotope Au^{71}Ga :

$$B_{ei} = \rho^2 B_e \quad \alpha_{ei} = \rho^3 \alpha_e \quad D_{ei} = \rho^4 D_e \quad \text{et} \quad \beta_{ei} = \rho^5 B_e$$

γ_e étant petit, nous ne commettons pas une grosse erreur en écrivant : $\gamma_{ei} = \rho^4 \gamma_e$ et nous recommençons la résolution des équations $\frac{d(v-v_0)}{dm} = 0$ pour

chacune des bandes 6-5, 7-6, 8-7.

Nous trouvons :

pour la bande 6-5

$$v_{T2}^* - v_{T2} = 18,1 \text{ cm}^{-1} \quad \text{or} \quad v_{T1} - v_{T2} = 1,1 \text{ cm}^{-1}$$

ce qui entraîne $\nu_{T2}^* - \nu_{T1}^* = 0,12 \text{ cm}^{-1}$ de l'ordre de l'erreur de mesure.

pour la bande 7-6

$$\nu_{T2}^* - \nu_{T2} = 8,65 \text{ cm}^{-1} \text{ sachant que } \nu_{T1} - \nu_{T2} = 0,8 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{T2}^* - \nu_{T1}^* \text{ vaut } 0,14 \text{ cm}^{-1} \text{ ce qui est encore acceptable}$$

pour la bande 8-7

$$\nu_{T2}^* - \nu_{T2} = 2,5 \text{ cm}^{-1} \text{ comme } \nu_{T1} - \nu_{T2} = 0,4 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{T2}^* - \nu_{T1}^* \text{ est de l'ordre de : } 0,26 \text{ cm}^{-1}$$

les retournements ne sont plus superposés.

Un enregistrement au microdensitomètre (planche 20 page 70) nous confirme ce résultat. Sur le cliché on observe un léger flou. L'écart n'est pas mesurable.

pour la bande 9-8

La courbe $\nu = f(m)$ a un point d'inflexion en $m = -160$.

En ce point, la tangente a pour pente $P = +0,0050$. Cette bande en flamme se superpose à celle de la molécule Au^{69}Ga portant le même numéro.

CONCLUSION

Nous n'avons observé qu'un seul retournement de dégradé à cause du faible intervalle entre les têtes

ν_{T1}^* et ν_{T2}^* . Il n'apparaît pas sur l'enregistrement de la bande 6-5 (planche 18 page 68). On le soupçonne à la tête (ν_T^*)₇₋₆ (planche 19 page 69). Il est très net dans la bande 8-7 (planche 20 page 70).

b) Constantes de rotation des molécules Au⁶⁹Ga et Au⁷¹Ga

Après résolution des structures de rotation dans la bande 0-0, après résolution des retournements de dégradé dans les bandes de la séquence $\Delta v=+1$ et vérification des hypothèses qui nous ont permis cette étude, nous proposons les constantes de rotation suivantes :

Au ⁶⁹ Ga	$B'_e = 0,06129225$	$B''_e = 0,05939945$
	$\alpha'_e = 371.10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	$\alpha''_e = 215.10^{-6}$
	$\gamma'_e = 5.10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	$\gamma''_e = 2.10^{-6}$
	$D'_e = 1,8808.10^{-8} \text{ cm}^{-1}$	$D''_e = 1,6195.10^{-8}$
	$\beta'_e = 313.10^{-12} \text{ cm}^{-1}$	$\beta''_e = 223.10^{-12}$
Au ⁷¹ Ga	$B'_{ei} = 0,06001187$	$B''_{ei} = 0,05815861$
	$\alpha'_{ei} = 359,4.10^{-6}$	$\alpha''_{ei} = 208,3.10^{-6}$
	$\gamma'_{ei} = 4,8.10^{-6}$	$\gamma''_{ei} = 1,9.10^{-6}$
	$D'_{ei} = 1,80304.10^{-1}$	$D''_{ei} = 1,55254.10^{-8}$
	$\beta'_{ei} = 296,9.10^{-12}$	$\beta''_{ei} = 211,5.10^{-12}$

III - Structure de vibration des molécules Au⁶⁹Ga et Au⁷¹Ga

a) Tableaux de Deslandres des raies zéro

La distorsion centrifuge se manifeste nettement dans ce spectre visible de la molécule AuGa. La contribution à la valeur de ν_T des termes d'ordre supérieur à 2 n'est pas négligeable. Nous ne pouvons donc pas calculer $\nu_0 - \nu_T$ à partir de la formule simplifiée (3-XIII).

Pour connaître exactement la position de la raie zéro par rapport à la tête de chaque bande, nous devons opérer de la même façon que précédemment, c'est à dire : résoudre l'équation (4-1) et reporter la solution dans l'expression (3-1). Un tel calcul, appliqué aux quelques 100 bandes connues est fastidieux. Nous avons la chance de pouvoir l'exécuter sur machine électronique.

Grâce à la procédure Bairstow, nous pouvons afficher (tableaux 10 et 11 pages 82 à 85) pour chaque bande, les valeurs de m_T , m_T^* , m_T^{**} et celles de ν_T , ν_T^* et ν_T^{**} correspondantes.

A partir de ces résultats, nous établissons deux nouveaux tableaux de Deslandres des raies zéro. Le classement des bandes ayant été fait, la reproduction de ces tableaux n'offre pas d'intérêt.

b) Constantes de vibration des molécules Au⁶⁹Ga et Au⁷¹Ga

Les formules de vibration qui semblent les mieux adaptées aux tableaux de Deslandres des raies zéro sont les suivantes :

Tableau X - Valeurs de m_T et de $(v_T - v_0)$
pour la molécule Au⁶⁹Ga (nombres d'ondes en cm⁻¹)

Δv	$v' v''$	m_T	$v_T - v_0$	m_T^*	$v_T^* - v_0$	m_T^{**}	$v_T^{**} - v_0$
+ 1	1 - 0	-41	-2,48	- 482	+ 127,68	+ 506	+ 229,17
	2 - 1	-46	-2,72	- 448	+ 93,50	+ 476	+ 189,78
	3 - 2	-51	-3,01	- 414	+ 65,74	+ 448	+ 156,70
	4 - 3	-57	-3,35	- 381	+ 43,50	+ 421	+ 129,03
	5 - 4	-65	-3,77	- 346	+ 26,00	+ 394	+ 106,01
	6 - 5	-75	-4,30	- 311	+ 12,58	+ 369	+ 86,94
	7 - 6	-89	-4,99	- 273	+ 2,67	+ 345	+ 71,25
	8 - 7	-111	-5,97	- 227	+ 4,12	+ 321	+ 58,40
0	0 - 0	-33	-1,996	- 577	+ 253,91	+ 591	+ 366,46
	1 - 1	-36	-2,16	- 542	+ 198,59	+ 558	+ 306,90
	2 - 2	-39	-2,34	- 507	+ 152,60	+ 527	+ 255,89
	3 - 3	-43	-2,55	- 473	+ 114,63	+ 497	+ 213,05
	4 - 4	-48	-2,80	- 440	+ 83,55	+ 469	+ 176,98
	5 - 5	-53	-3,09	- 406	+ 58,38	+ 441	+ 146,73
6 - 6	-59	-3,44	- 373	+ 38,28	+ 415	+ 121,45	
- 1	0 - 1	-30	-1,78	- 641	+ 363,24	+ 649	+ 480,19
	1 - 2	-32	-1,91	- 603	+ 290,71	+ 614	+ 403,84
	2 - 3	-35	-2,06	- 567	+ 229,97	+ 581	+ 339,00
	3 - 4	-38	-2,22	- 532	+ 179,34	+ 549	+ 284,04
	4 - 5	-41	-2,41	- 498	+ 137,37	+ 518	+ 237,57
	5 - 6	-44	-2,63	- 464	+ 102,83	+ 489	+ 198,37
	6 - 7	-49	-2,88	- 431	+ 74,64	+ 461	+ 165,42
	7 - 8	-55	-3,17	- 399	+ 51,88	+ 435	+ 137,80
	8 - 9	-61	-3,52	- 367	+ 33,75	+ 409	+ 114,74
	9 - 10	-69	-3,94	- 334	+ 19,56	+ 385	+ 95,55
	10 - 11	-80	-4,46	- 300	+ 8,73	+ 361	+ 79,67
11 - 12	-93	-5,13	- 264	+ 0,77	+ 399	+ 66,56	



- TABLEAU X (suite) -

Δv	$v' v''$	m_T	$v_T - v_0$	m_T^x	$v_T^x - v_0$	m_T^{xx}	$v_T^{xx} - v_0$
- 2	1 - 3	- 29	- 1,72	- 669	+ 409,64	+ 674	+ 526,11
	2 - 4	- 31	- 1,84	- 630	+ 330,16	+ 638	+ 443,38
	3 - 5	- 33	- 1,97	- 593	+ 263,55	+ 604	+ 373,17
	4 - 6	- 36	- 2,12	- 557	+ 207,95	+ 571	+ 313,67
	5 - 7	- 39	- 2,29	- 522	+ 161,73	+ 540	+ 263,33
	6 - 8	- 43	- 2,48	- 488	+ 123,55	+ 510	+ 220,84
	7 - 9	- 47	- 2,70	- 456	+ 92,21	+ 481	+ 185,06
	8 - 10	- 51	- 2,96	- 423	+ 66,71	+ 454	+ 155,01
	9 - 11	- 57	- 3,26	- 392	+ 46,18	+ 429	+ 129,85
	10 - 12	- 63	- 3,61	- 360	+ 29,86	+ 404	+ 108,86
	11 - 13	- 71	- 4,02	- 329	+ 17,11	+ 381	+ 91,39
- 3	2 - 5	- 28	- 1,66	- 698	+ 459,66	+ 700	+ 575,00
	3 - 6	- 30	- 1,77	- 657	+ 372,51	+ 663	+ 485,27
	4 - 7	- 32	- 1,90	- 619	+ 299,49	+ 627	+ 409,22
	5 - 8	- 35	- 2,03	- 582	+ 238,50	+ 593	+ 344,82
	6 - 9	- 38	- 2,19	- 547	+ 187,74	+ 561	+ 290,35
	7 - 10	- 41	- 2,36	- 513	+ 145,69	+ 531	+ 244,37
	8 - 11	- 44	- 2,56	- 480	+ 111,05	+ 502	+ 205,61
	9 - 12	- 48	- 2,79	- 447	+ 82,70	+ 474	+ 173,03
	10-13	- 53	- 3,04	- 416	+ 59,69	+ 448	+ 145,70
	11-14	- 59	- 3,34	- 385	+ 41,21	+ 423	+ 122,83
	12-15	- 65	- 3,69	- 355	+ 26,55	+ 400	+ 103,76



Tableau XI - Valeurs de m_T et de $(v_T - v_0)$
pour la molécule Au^{71}Ga (nombres d'ondes en cm^{-1})

Δv	$v' - v''$	m_T	$v_T - v_0$	m_T^*	$v_T^* - v_0$	m_T^{**}	$v_T^{**} - v_0$
+ 1	1 - 0	- 41	- 2,42	- 489	+ 129,47	+ 512	+ 230,05
	2 - 1	- 45	- 2,65	- 485	+ 95,38	+ 482	+ 190,87
	3 - 2	- 50	- 2,93	- 421	+ 67,62	+ 454	+ 157,91
	4 - 3	- 57	- 3,25	- 387	+ 45,31	+ 427	+ 130,31
	5 - 4	- 64	- 3,65	- 353	+ 27,68	+ 400	+ 107,28
	6 - 5	- 74	- 4,15	- 318	+ 14,07	+ 375	+ 88,19
	7 - 6	- 87	- 4,79	- 281	+ 3,94	+ 351	+ 72,43
	8 - 7	- 107	- 5,68	- 237	- 3,15	+ 327	+ 59,50
0	0 - 0	- 33	- 1,95	- 584	+ 254,82	+ 597	+ 366,21
	1 - 1	- 36	- 2,11	- 548	+ 199,97	+ 565	+ 306,93
	2 - 2	- 39	- 2,29	- 513	+ 154,29	+ 533	+ 256,63
	3 - 3	- 43	- 2,49	- 480	+ 116,49	+ 504	+ 214,08
	4 - 4	- 47	- 2,73	- 446	+ 85,48	+ 475	+ 178,19
	5 - 5	- 52	- 3,00	- 413	+ 60,30	+ 447	+ 148,04
	6 - 6	- 59	- 3,33	- 380	+ 40,11	+ 421	+ 122,80
- 1	0 - 1	- 30	- 1,75	- 647	+ 362,98	+ 655	+ 478,68
	1 - 2	- 32	- 1,87	- 610	+ 291,30	+ 620	+ 403,27
	2 - 3	- 35	- 2,01	- 573	+ 231,17	+ 587	+ 339,12
	3 - 4	- 37	- 2,17	- 538	+ 180,95	+ 555	+ 284,67
	4 - 5	- 41	- 2,35	- 504	+ 139,25	+ 525	+ 238,56
	5 - 6	- 45	- 2,56	- 471	+ 104,84	+ 496	+ 199,61
	6 - 7	- 49	- 2,80	- 436	+ 76,68	+ 468	+ 166,80
	7 - 8	- 54	- 3,08	- 406	+ 53,88	+ 441	+ 139,26
	8 - 9	- 61	- 3,41	- 374	+ 35,64	+ 415	+ 116,21
	9 - 10	- 68	- 3,81	- 341	+ 21,29	+ 391	+ 97,01
	10 - 11	- 78	- 4,30	- 308	+ 10,27	+ 368	+ 81,06
	11 - 12	- 91	- 4,91	- 273	+ 2,07	+ 346	+ 67,88

BIS
MIL

- TABLEAU X I - (suite)

Δv	$v' \quad v''$	m_T	$v_T - v_0$	m_T	$v_T - v_0$	m_T	$v_T - v_0$	m_T	$v_T - v_0$	m_T	$v_T - v_0$
- 2	2 - 4	- 31	- 1,80	- 636	+ 330,44	+ 644	+ 442,51				
	3 - 5	- 33	- 1,93	- 599	+ 264,60	+ 610	+ 373,12				
	4 - 6	- 36	- 2,07	- 563	+ 209,52	+ 577	+ 314,23				
	5 - 7	- 39	- 2,24	- 529	+ 163,65	+ 546	+ 264,33				
	6 - 8	- 42	- 2,42	- 495	+ 125,67	+ 516	+ 222,14				
	7 - 9	- 46	- 2,63	- 462	+ 94,41	+ 488	+ 186,56				
	8 - 10	- 51	- 2,88	- 430	+ 68,91	+ 461	+ 156,62				
	9 - 11	- 56	- 3,16	- 399	+ 48,30	+ 435	+ 131,50				
	10 - 12	- 63	- 3,49	- 368	+ 31,85	+ 411	+ 110,50				
	11 - 13	- 70	- 3,88	- 337	+ 18,92	+ 387	+ 93,00				
	12 - 14	- 80	- 4,35	- 305	+ 8,99	+ 365	+ 78,46				
	- 3	5 - 8	- 35	- 1,99	- 589	+ 240,07	+ 600	+ 345,37			
		6 - 9	- 37	- 2,14	- 554	+ 189,75	+ 568	+ 291,42			
		7 - 10	- 41	- 2,30	- 519	+ 147,96	+ 537	+ 245,80			
8 - 11		- 44	- 2,49	- 486	+ 113,46	+ 508	+ 207,29				
9 - 12		- 48	- 2,71	- 455	+ 85,14	+ 481	+ 174,84				
10 - 13		- 53	- 2,95	- 423	+ 62,08	+ 455	+ 147,58				
11 - 14		- 58	- 3,23	- 393	+ 43,49	+ 430	+ 124,72				
12 - 15		- 64	- 3,56	- 363	+ 28,68	+ 406	+ 105,62				
13 - 16		- 72	- 3,93	- 333	+ 17,05	+ 384	+ 89,69				



pour la molécule Au⁶⁹Ga :

$$\nu_{0,v',v''} = 18059,9 + 218,60 v' - 1,30v'^2 + 0,0040 v'^3 \\ - 225,70 v'' + 0,60 v''^2 + 0,0005 v''^3(4-X)$$

pour la molécule Au⁷¹Ga :

$$\nu_{0,v',v''}^i = 18059,9 + 216,26 v' - 1,26v'^2 + 0,0045 v'^3 \\ - 223,21 v'' + 0,56 v''^2 + 0,0010 v''^3(4-XI)$$

Elles nous permettent d'écrire les constantes de vibration :

Au ⁶⁹ Ga :	$\nu_e = 18063,28 \text{ cm}^{-1}$	$\omega''_e = 226,30 \text{ cm}^{-1}$
	$\omega'_e = 219,90 \text{ cm}^{-1}$	$\omega''_e x''_e = 0,6008 \text{ cm}^{-1}$
	$\omega'_e x'_e = 1,306 \text{ cm}^{-1}$	$\omega''_e y''_e = -0,0005 \text{ cm}^{-1}$
	$\omega'_e y'_e = 0,0040 \text{ cm}^{-1}$	
Au ⁷¹ Ga :	$\nu_{ei} = 18063,20 \text{ cm}^{-1}$	$\omega''_{ei} = 223,77 \text{ cm}^{-1}$
	$\omega'_{ei} = 217,52 \text{ cm}^{-1}$	$\omega''_{ei} x''_{ei} = 0,5615 \text{ cm}^{-1}$
	$\omega'_{ei} x'_{ei} = 1,267 \text{ cm}^{-1}$	$\omega''_{ei} y''_{ei} = -0,0010 \text{ cm}^{-1}$
	$\omega'_{ei} y'_{ei} = 0,0045 \text{ cm}^{-1}$	

c) Observation des bandes de la séquence $\Delta v = +2$

En plus des retournements du dégradé dans les bandes de la séquence $\Delta v = +1$, nous observons un système de têtes doubles dégradées vers le rouge et recouvrant les trois séquences $\Delta v = -1$, $\Delta v = 0$, $\Delta v = +1$

On ne peut attribuer ces bandes aux séquences déjà étudiées, car, comme nous n'avons vu au chapitre 2 (page 26), il n'existe pour celles-ci aucune bande de retour. D'autre part, un rapide calcul montre que ces nouvelles têtes ne correspondent à aucun retournement de dégradé.

Les mesures donnent les résultats suivants :

$\nu_{T1}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{T2}(\text{cm}^{-1})$
18103,2	18104,7
18073,2	18075,1
18043,0	18045,3
18012,9	18015,6
17981,2	17984,3
17948,4	17951,9

Les formules de vibration (2-V) et (2-VI) nous indiquent que ces bandes appartiendraient à la séquence $\Delta v = +2$ avec v' supérieur à 16. La précision n'est que de 12cm^{-1} ce qui est inacceptable. v' étant très grand, la distorsion centrifuge est importante. Le programme de calcul de $\nu_T - \nu_0$ précédemment établi nous permet de donner la position des raies zéro pour ces bandes. Malgré cela nous ne sommes pas arrivés à les classer convenablement.

d) Discussion

Les formules de vibration (4-X) et (4-XI) donnent les nombres d'onde des raies zéro avec une précision voisine de l'erreur de mesure tant que v' et v'' sont in-

érieurs à 6.

Au delà, tant que v' et v'' n'atteignent pas 10, l'erreur est inférieure à 1 cm^{-1} . Pour les bandes dont les nombres quantiques v' et v'' sont supérieurs à 10, l'erreur atteint 7 cm^{-1} . Leur classement n'est pas bon. Alors, nous avons pensé introduire dans la formule de vibration un terme du quatrième degré : $\omega_e z_e v^4$.

Cela ne suffit pas.

Nous sommes donc amenés à conclure que les distances $v_{\text{T}} - v_0$ calculées à partir des formules (4-V) à (4-IX) ne sont exactes que pour v' et v'' petits.

Il semble, d'autre part, que les bandes 11-12 et 12-13 manifestent des retournements de dégradé ne correspondant pas aux têtes v_{T}^* prévues par le calcul.

Nous nous proposons de prolonger cette étude car nous n'avons pas, pour l'instant, suffisamment d'éléments pour déterminer avec précision l'évolution de B_v et D_v en fonction de v .

IV- Identification des états électroniques

a) états électroniques possibles de la molécules AuGa

Rappelons brièvement les règles qui permettent de déterminer les termes électroniques possibles d'une molécule diatomique XY connaissant l'état initial des atomes X et Y séparés (X différent de Y) :

* La projection du moment orbital sur l'axe internucléaire se conserve. On convient de désigner par Λ sa valeur absolue soient L_x et L_y les moments orbitaux des atomes séparés. Supposons L_x supérieur ou égal à L_y . Leurs projections sur l'axe de la molécule parcourent les valeurs : $M_x = -L_x, -L_x + 1, \dots, L_x$

$$M_y = -L_y, -L_y + 1, \dots, L_y$$

la valeur absolue de la somme $M_x + M_y$ détermine Λ obtenu lors du rapprochement des atomes.

$$\Lambda = |M_x + M_y|$$

Sachant que les termes pour lesquels $\Lambda \neq 0$ sont doublement dégénérés, ceux avec $\Lambda = 0$ ne l'étant pas, on trouve qu'on peut avoir $(2L_y + 1)(L_x + 1)$ termes dont la répartition est la suivante :

$$\begin{array}{l} 1 \text{ terme avec } \Lambda = L_x + L_y \\ 2 \text{ termes avec } \Lambda = L_x + L_y - 1 \\ \hline \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 2 L_y + 1 \text{ termes avec } \Lambda = L_x - L_y \\ 2 L_y + 1 \text{ termes avec } \Lambda = L_x - L_y - 1 \\ \hline \end{array}$$

$$2 L_y = 1 \text{ termes avec } \Lambda = 0$$

* D'après la règle générale d'addition des moments, les valeurs possibles du spin total de tous les électrons sont :

$$S = S_x + S_y, S_x + S_y - 1, \dots, |S_x - S_y|$$

en désignant par S_x et S_y les spins des atomes x et y respectivement.

Comme pour les atomes, la multiplicité du terme est $2S + 1$.

* Pour les termes Σ ($\Lambda = 0$), la question se pose en outre de déterminer leur signe. Pour des considérations de symétries, on trouve que sur le nombre total de termes $\Sigma, (L_y + 1)$ sont des états Σ^+ et L_y des états Σ^-

Appliquons ces règles à la molécule AuGa :

L'état fondamental du Gallium est un état ${}^2P_{1/2}$;

celui de l'or est un état ${}^2S_{1/2}$

Les états possibles de la molécule AuGa, non excitée sont donc :

$$1,3_{\Pi} \text{ et } 1,3_{\Sigma^+}$$

Si l'on suppose que seul l'atome d'or est excité (niveau $({}^2D_{5/2})$), les états possibles de la molécule AuGa excitée sont :

$$1,3_{\Phi}, \quad 2,1,3_{\Delta}, \quad 3,1,3_{\Pi}, \quad 2,1,3_{\Sigma^+}, \quad 1,3_{\Sigma^-}$$

b) Choix de la transition qui est à l'origine du spectre visible de la molécule AuGa

L'absence de toute branche Q nous a invité à admettre

que la transition qui est à l'origine du spectre visible que nous venons de dépouiller est une transition $\Sigma^- - \Sigma$

D'après les règles de sélection, la transition $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$ est interdite. Dans le cas présent, il s'agit donc d'une transition $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$.

D'autre part, seuls les termes de même multiplicité peuvent se combiner. Nous avons donc le choix entre les transitions :



A faible dispersion et pour un nombre quantique de rotation J relativement peu élevé, il n'est pas possible de distinguer si les raies de rotation sont simples ou formées de trois composantes de même intensité.

Nous avons observé des raies pour lesquelles J est voisin de 300. Ces raies paraissent être simples.

Il y a de fortes chances pour que la transition

${}^1\Sigma^+ \leftrightarrow {}^1\Sigma^+$ soit bien celle qui est à l'origine de ce spectre visible.

c) Caractéristiques de la molécule AuGa (14)

L'énergie de dissociation D_e d'une molécule diatomique, dans un état donné, est de la forme $D_e = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e}$

La distance internucléaire r_e de la molécule au repos

est telle que $B_e = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r_e^2}$ c'est à dire :

$$r_e = \frac{4,10610}{\sqrt{\mu_A B_e}} \text{ \AA} \quad \text{avec } \mu_A \text{ masse réduite d'Aston} \\ \text{et } B_e \text{ en cm}^{-1}$$

La constante de rappel de l'oscillateur anharmonique k_e pour des déplacements infiniment petits est donné par :

$$k_e = 4\pi^2 \mu c^2 \omega_e^2 = 5,8883 \cdot 10^{-5} \mu_A \omega_e^2 \text{ N/m} \\ \omega_e \text{ étant exprimé en cm}^{-1}$$

Les caractéristiques de la molécule Au^{69}Ga sont :

état $X^1\Sigma^+$	état $A^1\Sigma^+$
$D_e = 21.300 \text{ cm}^{-1}$	$D_e = 9.260 \text{ cm}^{-1}$
$r_e = 2,357411 \text{ \AA}$	$r_e = 2,320726 \text{ \AA}$
$k_e = 154,02 \text{ N.m}^{-1}$	$k_e = 145,43 \text{ N.m}^{-1}$

et celles de la molécule Au^{71}Ga

état $X^1\Sigma^+$	état $A^1\Sigma^+$
$D_{ei} = 22.300 \text{ cm}^{-1}$	$D_{ei} = 9.340 \text{ cm}^{-1}$
$r_{ei} = 2,357423 \text{ \AA}$	$r_{ei} = 2,320737 \text{ \AA}$
$k_{ei} = 153,80 \text{ N.m}^{-1}$	$k_{ei} = 145,33 \text{ N.m}^{-1}$

d) Discussion

La différence entre le premier niveau excité de l'or :

$${}^2D_{5/2} \text{ et le niveau fondamental } {}^2S_{1/2} \text{ est de } 9.161,2 \text{ cm}^{-1} \\ (17)$$

Entre l'état fondamental du Gallium $^2P_{1/2}$ et son premier état excité $^2S_{1/2}$, l'écart est de : $24.788,6 \text{ cm}^{-1}$

Prenons comme origine des énergies potentielles, l'énergie de la molécule AuGa au repos dans son état fondamental.

Alors, la différence : $D_e(A^1\Sigma^+) - D_e(X^1\Sigma^+)$, calculée à partir des résultats précédents, est voisine de 6.000 cm^{-1} .

Cette valeur est très approximative car nous n'avons pas tenu compte du terme $\omega_e y_e$ que nous connaissons mal.

Néanmoins, nous pouvons conclure qu'il y a de fortes chances pour que seul l'atome d'or soit excité.

CHAPITRE 5

COMPARAISON DES COMPOSES BINAIRES
DE L'OR A DES MOLECULES ANALOGUES.
DISCUSSION SUR LA FORMULE
DE KRASNOV & MAKSIMOV.

CHAPITRE V - Comparaison des composés
de l'or à des molécules analogues -
Discussion sur la formule de Krasnov
et Maksimov

I - Composés binaires de l'Or, du Chlore, du Brome, de l'Iode

a) Composés binaires de l'Or, des halogènes avec les alcalinoterreux

D'après Krasnov et Maksimov (18), la constante de vibration ω_e du niveau fondamental peut être calculée avec une bonne approximation en fonction de la masse réduite de la molécule à partir de la formule :

$$\omega_e = \frac{A}{\mu} + B \quad (5-1)$$

où A et B sont des coefficients déterminés expérimentalement pour diverses molécules de même type.

Appliquée aux monohalogénures alcalinoterreux et aux composés de l'or avec les éléments de la deuxième colonne du classement de Mendeleiev, cette formule donne pleinement satisfaction si l'on choisit $A = 5220$ pour tous les corps.

Cette étude, qui a été faite par J. Schiltz (2) a permis d'atteindre une précision de l'ordre de 3% (tableau 12 page 98)

Nous allons essayer d'employer la même méthode pour les autres molécules diatomiques de type semblable.

Remarquons, cependant, que le Fluor ne suit pas la même règle et qu'il est difficile de prévoir le comportement des coefficients A et B car la formule (15-1) n'a jamais reçu d'explication théorique

b) Composés binaires de l'Or, des halogènes avec les éléments de la colonne du Bore

Les différentes valeurs de ω_e utilisées dans cette première partie proviennent pour la plupart de la table (39) de Herzberg (14).

Lorsqu'on trace les courbes $\omega_e = f\left(\frac{1}{\mu}\right)$ relatives aux composés binaires de l'Or, des halogènes avec les éléments de la colonne III du classement périodique de Mendeleiev, on remarque que les points ne s'alignent plus comme dans le cas précédent.

Cependant, si l'on tolère une marge d'erreur de 5% environ, il est possible de trouver, à l'exemple de J. Schiltz, une constante A - convenant à toutes les combinaisons envisagées ici.

Cherchant une loi générale valable pour toutes les molécules diatomiques qui contiennent un atome d'or ou d'halogène, nous serons amenés à modifier légèrement les valeurs initiales de A. Nous ne donnerons donc, dans ces paragraphes I-b, I-c, et I-d, qu'un ordre de grandeur de A. Ici A est voisin de 5750.

c) Composés binaires de l'Or, des halogènes avec les éléments de la colonne IV

L'écart à une droite de la courbe $\omega_e = f\left(\frac{1}{\mu}\right)$ augmente

lorsqu'on passe de la colonne III à la colonne IV.

Si l'on ne tient pas compte du Silicium, on peut effectivement tracer une droite convenable. R. Houdart propose $A = 11.175$ (19).

Alors, l'erreur sur ω_e des composés du Silicium atteint 25%.

Nous avons préféré faire passer une droite le plus près possible de tous les points expérimentaux. Nous trouvons A voisin de 7.300 avec une erreur sur ω_e de l'ordre de 6%.

d) Composés binaires de l'Or, du Chlore, du Brome et de l'Iode avec les éléments de la colonne V

Le nombre de composés binaires de l'Or, des halogènes avec les éléments de la colonne V dont on connaît la constante ω_e , est moins important que précédemment.

Il est donc difficile de se limiter à une seule droite $\omega_e = f\left(\frac{1}{\mu}\right)$.

La constante A de la formule de Krasnov et Maksimov est de l'ordre de 10.000.

II - Discussion sur la formule de Krasnov et Maksimov

a) Remarque sur la constante A

Si l'on trace la courbe $A = f(N)$ - N étant le numéro d'une des colonnes envisagées précédemment - on remarque que les points A semblent s'aligner sur une parabole. Nous corrigeons les valeurs que nous avons trouvées précédemment pour que la courbe soit effectivement une parabole.

Cette correction n'augmente pratiquement pas l'erreur. Elle n'est, cependant pas, définitive car une remarque semblable peut être faite sur B.

b) Remarque sur la constante B

Pour un même élément choisi parmi l'Or, le Chlore, le Brome et l'Iode, la constante B semble évoluer sur une parabole quand on passe d'une colonne à la suivante. Nous corrigeons donc à la fois A et B pour qu'il en soit ainsi, en respectant, bien entendu, la loi que nous venons d'énoncer pour A.

c) Résultats généraux

Ayant choisi les valeurs de A et B qui convenaient le mieux pour décrire les droites $\omega_e = \frac{A}{\mu} + B$ relatives aux composés de l'Or, des halogènes avec les éléments des colonnes II, III, IV et V, nous exprimons l'évolution de A et B non pas en fonction de N mais en fonction du nombre n d'électrons p de la dernière couche électronique ($n = N - 2$) :

$$A = 522 (n^2 + 10) \quad (5-II)$$

$$B_{Cl} = -26 n^2 + 44 n + 92 \quad (5-III)$$

$$B_{Br} = -12 n^2 + 22 n + 90 \quad (5-IV)$$

$$B_I = -8 n^2 + 12 n + 72 \quad (5-V)$$

$$B_{Au} = -16 n^2 + 48 n + 65 \quad (5-VI)$$

Les résultats numériques du calcul de ω_e à partir des formules (5-I) à 5-VI) sont affichés dans les tableaux 12, 13, 14 et 15 pages 98 à 101).

Tableau XII * $\omega_e = \frac{A}{\mu} + B$

- composés binaires de l'or et des homogènes
avec les éléments de la colonne II

Molécule	masse réduite : μ	ω_e expérimental	formule proposée	ω_e calculé	différence(%)
Be Cl ³⁵	7,168	846,6	A= 5220 B= + 92	820,2	- 3,2
Mg Cl	14,23	465,4		458,8	- 1,4
Ca Cl	18,68	369,8		371,4	+ 0,5
Sr Cl	25,00	302,3		300,8	- 95
Ba Cl	27,90	279,3		279,1	- 0,1
Mg Br ⁷⁹	18,40	373,8	A= 5220 B= + 90	373,7	0,0
Ca Br	26,59	285,3		286,3	+ 0,4
Sr Br	41,53	216,5		215,7	- 0,4
Ba Br	50,13	193,8		194,1	+ 0,2
Mg I ¹²⁷	20,41	(312) ?	A= 5220 B= + 72	327,7	(+4,9) ?
Ca I	30,47	242		243,3	+ 0,5
Sr I	51,85	173,9		172,7	- 0,7
Ba I	65,98	?		151,1	?
MgAu	21,40	308	A= 5220 B= + 65	309,0	+ 0,3
Ca Au	33,25	221		222,0	+ 0,4
Sr Au	60,83	153,2		150,8	- 1,6
Ba Au	81,16	128,8		129,3	+ 0,4

BHS

- TABLEAU XIII * $\omega_e = \frac{A}{\mu} + B$
 composés binaires de l'or et des halogènes
 avec les éléments de la colonne III

Molécule	masse réduite : μ	ω_e expérimental	formule- proposée	ω_e calculé	différence(%)
B Cl	8,38	839,12		795,2	- 5,2
Al Cl	15,24	481,30	A= 5742	486,8	+ 1,1
Ga Cl	23,21	365,0	B= 110	357,4	- 2,1
InCl	26,82	317,4		324,1	+ 2,1
Tl Cl	29,87	287,5		302,2	+ 5,1
B Br	9,66	684,3		694,4	+ 1,5
Al Br	20,11	378,0	A= 5742	385,5	+ 2,0
Ga Br	37,23	263,0	B= 100	254,2	- 3,3
In Br	47,49	221,0		220,9	0
Tl Br	57,98	192,1		199,0	+ 3,6
Al I	22,26	316,1		333,95	+ 5,6
Ga I	44,68	216,4	A= 5742	204,5	- 5,5
In I	60,32	177,1	B= 76	171,2	- 3,3
Tl I	78,31	150		149,3	- 0,5
Al Au	23,74	332,59	A= 5742	338,9	+ 1,9
Ga Au	51,07	226,30	B= 97	209,4	- 7,3

BUS
LILLE

-TABLEAU XIV * $\omega_e = \frac{A}{\mu} + B$

composés binaires de l'or et des halogènes
avec les éléments de la colonne IV

Molécule	masse réduite : μ	ω_e expérimental	formule proposée	ω_e calculé	différence(%)
Si Cl	15,55	535,4	A=7308 B= 76	546,0	+2,0
Ge Cl	23,75	407,6		383,7	-5,8
Sn Cl	27,02	352,5		346,5	-1,7
Pb Cl	29,93	303,8		320,2	+5,4
Si Br	20,77	425,4	A=7308 B= 86	437,85	+2,9
Ge Br	38,05	296,6		278,1	-6,2
Sn Br	47,77	247,7		239,0	-3,5
Pb Br	57,16	207,5		214,85	+3,5
Si Au	24,63	390,9	B= 97	393,7	+ 0,7
Ge Au	53,47	249,64		233,7	-6,4
Sn Au	74,63	199,0		194,9	+2,6
Pb Au	102,04	158,6		168,6	+6,3

- TABLEAU VX * $\omega_e = \frac{A}{\mu} + B$

composés binaires de l'or et des halogènes avec
les éléments de la colonne V

Molécule	masse réduite μ	ω_e expérimental	formule proposée	ω_e calculé	différence(%)
As Cl			A= 9918		
Sb Cl	27,17	369,0		355,0	- 3,8
BiCl	29,97	308,0	B= -10	320,9	+ 4,2
As Br			A= 9918		
Sb Br			B= 48		
Bi Br	57,30	209,3		221,1	+ 5,6
As I			A= 9918		
Sb I			B= 36		
Bi I	78,98	163,9		161,6	- 1,4
As Au	54,64	254,8	A= 9918	246,5	- 3,2
Sb Au	75,76	204		195,9	- 4,0
BiAu	103,09	157,7	B= 65	161,2	+ 2,2



d) Discussion

Ces lois d'évolution de A et B en fonction du nombre d'électrons p de la dernière couche, sont assez surprenantes.

Vu l'écart important entre la courbe expérimentale $\omega_e = f\left(\frac{1}{\mu}\right)$ et une droite, nous mettons en doute les expressions numériques (5-II) à (5-VI). Nous les avons signalées parce qu'elle ne perturbaient que très peu la détermination de A et B.

Ce que nous voulons surtout mettre en évidence c'est l'écart entre ω_e calculé à partir de la formule de Krasnov et Maksimov et ω_e expérimental. Nous pensons que A et B sont des fonctions de μ dont les parties principales sont des constantes.

Nous nous proposons d'essayer de déterminer ces fonctions.

CONCLUSION

nous invitent à explorer cette région.

Même si l'on s'en tient aux composés de l'or avec les métaux trivalents, ce travail peut avoir de nombreux prolongements.

En effet, parmi les molécules dont nous avons obtenu les spectres avec le même appareillage (11,19,20,21), la molécule AuIn semble également avoir un spectre dans le proche U.V et un dans le proche Infrarouge. Le classement n'en a pas encore été fait.

Nous pensons, d'autre part, reprendre l'étude de la molécule Au Al(1) et chercher s'il existe un composé binaire de l'or et du Bore.

BIBLIOGRAPHIE

1. - J. RUAMPS - Thèses de doctorat ès sciences - Lille 1957.
2. - J. SCHILTZ - Thèses de doctorat ès sciences - Lille 1962.
3. - J. LUTS - D.E.A. Lille 1967.
4. - H. GIROZ - Bulletin Soc. Franc. Electriciens, 6ème série IX (1949)
5. - Doc. Commerciale - The pyrometer instrument C., INC. (U.S.A.)
6. - Doc. Commerciale - Jobin et Yvon - Spectrographe Z.3.
7. - HACURLER, CORNET, BARCHEWITZ. Journal de Ph. et le Radium 21 (1960)
8. - NESMEYANOV. Vapor pressure of the chemical elements - Elsevier (1963)
9. - A.N. ZAIDEL - PERGAMON (1961) / G. HARRISSON, M.I.T. (N.Y. 1952).
10. - J.H. BEYNON. Mass. Spectrometry. Elsevier (1960).
11. - R. HOUDART et J.L. BOCQUET. C.R.A.S. t. 264. p. 1717 (1967) série B.
12. - J. SCHILTZ - C.R.A.S. t. 252. p. 1750 (1961).
13. - R. HOUDART - C.R.A.S. t. 261. p. 2609 (1965). série B.
14. - G. HERZBERG. - Molecular spectra - VAN NOSTRAND (1950).
15. - G. BRUHAT - A. KASTLER - Optique - Masson.
16. - J. SCHILTZ - Cours D.E.A. - Lille.
17. - LANDOLT - BORNSTEIN. Atom und molecularphysik (Springer 1950).
18. - R. HOUDART. - C.R.A.S. t. 262. p. 550. (1966). Série B.
19. - R. HOUDART et J.L. BOCQUET. C.R.A.S. t. 263. p. 151 (1966). Série B.
20. - R. HOUDART et J.L. BOCQUET. C.R.A.S. t. 264. p. 860 (1967). Série B.
21. - J.L. BOCQUET et R. HOUDART. C.R.A.S. t. 265. p. 979 (1967). Série B.