

THÈSE

présentée à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

René HOUDART



Contribution à l'étude des spectres
des composés diatomiques de l'or



Soutenue le 6 Mars 1970, devant la COMMISSION D'EXAMEN

MM. BECART	Président
SCHILTZ	Examineur
GOUDMAND	Examineur
RUAMPS	Membre invité

UNIVERSITE DE LILLE
FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, M. PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ARNOULT, BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY, CORDONNIER.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie Générale
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYER Marcel	Mathématiques
M. DEFRETIN René (Doyen)	Directeur du Laboratoire de Biologie Maritime de Wimereux
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Animale
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. PHAM MAU QUAN	Mathématiques
Mme SCHWARTZ Marie Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée E.N.S.C.L.
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BENABOU Jean	Mathématiques
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. SAVARD Jean	Chimie Générale
M. SCHALLER François	Biologie Animale
M. SCHILTZ René	Physique
M. LEBRUN André	E.E.A.

.../...

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODART Marcel	Biologie Végétale
M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. BUI TRONG LIEU	Mathématiques
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1er Cycle
M. DERCOURT Jean Michel	Géologie et Minéralogie
M. DEVRAINE Pierre	Chimie Minérale
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique
M. LINDER Robert	Biologie Végétale
Mle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Minérale Appliquée
M. PROUVOST Jean	Géologie et Minéralogie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques

PROFESSEUR ASSOCIE

M. DEDECKER Paul	Mathématiques
------------------	---------------

MAITRES DE CONFERENCES

M. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLET Pierre	Physique
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Calcul Numérique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean	Electrotechnique
Mme DRAN Raymonde	Chimie Organique
M. DRIEUX Baudoin	Calcul Numérique
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	Calcul Numérique
M. JOLY	Biologie Animale
Mle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie Générale
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANDAIS Jean	Chimie Organique
M. LAURENT François	Automatique
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. MAES Serge	Physique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MONSIGNY Michel	Chimie Biologique

.../...

M. MONTEL Marc
M. PANET Marius
M. PONSOLLE
M? PARSY Fernand
M. ROUSSEAU Jean Paul
M. SAADA Georges
M. RACZY
M. SALMER Georges
M. SMET Pierre
Mme ZINN JUSTIN Nicole
M. ROY Jean Claude

Physique
Electrotechnique
Chimie
Mécanique des Fluides
Physiologie Animale
Electronique
Radioélectrique
Electronique
Physique
Mathématiques
Psychophysiologie

à mes parents

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de spectroscopie optique du Département de Physique de la Faculté des Sciences de Lille sous la direction de Monsieur le Professeur SCHILTZ à qui je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude.

Je remercie Monsieur le Professeur BECART qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le Jury et Monsieur le Professeur GOUDMAND qui a accepté d'en être membre.

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur le Professeur RUAMPS qui m'a fait l'honneur de se joindre au Jury pour juger mon travail.

J'accorde toute ma reconnaissance à l'équipe du laboratoire dont la collaboration sincère m'a été des plus précieuses.

Je remercie également tous les membres du personnel technique du Département pour leur aide efficace.

SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION</u>	page : 1
<u>CHAPITRE I. Appareillage</u>	
- Le four de King	3
- L'alimentation électrique	8
- Les spectrographes	9
- Etalonnage des spectres	14
<u>CHAPITRE II. Analyse de vibration des composés de l'or avec les éléments de la colonne du carbone</u>	
- Généralités	17
- Analyse de vibration de la molécule Au Si	18
- Analyse de vibration de la molécule Au Ge	25
- Analyse de vibration de la molécule Au Sn	36
- Analyse de vibration de la molécule Au Pb	44
- Interprétation qualitative des spectres obtenus dans le cadre de l'approximation des orbitales moléculaires	-48
<u>CHAPITRE III. Etude de la structure de rotation des bandes O - O des molécules Au Si et Au Ge</u>	
- Rappels théoriques	59
- Analyse de la structure de rotation de la bande O - O de la molécule Au Si	63
- Analyse de la structure de rotation de la bande O - O de la molécule Au Si	68
- Etude de la limite de dissociation des courbes de potentiel des états moléculaires observés	73

<u>CHAPITRE IV. Analyse de vibration des composés</u>	
<u>de l'or avec les éléments de la colonne de l'azote</u>	
- Généralités	82
- Analyse de vibration de la molécule Au As	83
- Analyse de vibration de la molécule Au Sb	90
- Analyse de vibration de la molécule Au Bi	97
- Interprétation qualitative des transitions observées	103
<u>CHAPITRE V. Récapitulation des résultats. Discussion</u>	110
<u>CONCLUSION</u>	119
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	121

INTRODUCTION

De nombreux spectres des composés diatomiques de l'or avaient déjà été observés avant la découverte, en spectrométrie de masse, de la molécule Au Sn qui fut le point de départ de la partie expérimentale de ce travail. Utilisant un four de King, il nous a été possible de mettre en évidence les spectres des composés de l'or avec les éléments des colonnes du silicium et du phosphore. Le spectre moléculaire du composé or phosphore n'a pu être observé.

Dans une première partie, sous le titre général "Appareillage", sont décrites les quelques modifications apportées aux appareils utilisés par J. RUAMPS et J. SCHILTZ.

Dans la seconde partie, figurent les résultats obtenus dans l'analyse de vibration des spectres diatomiques des composés de l'or avec les éléments de la colonne du silicium. Les spectres des molécules Au Si, Au Ge, Au Sn se trouvent dans l'infra-rouge photographique. Ils se composent de deux systèmes. La photographie n'a permis l'observation que d'un seul système de la molécule Au Pb. Mais le tracé d'une courbe empirique a permis de déterminer approximativement la position, dans l'infra-rouge du système non observé. Il semble avoir été découvert près de cette position mais seule une étude à haute dispersion, à l'aide du S.I.S.A.M., nous donnera une confirmation de son attribution à la molécule Au Pb. Nous avons ensuite interprété qualitativement ces spectres dans le cadre de l'approximation des orbitales moléculaires et étudié le dédoublement spin orbite de ces molécules.

Dans la troisième partie, nous analysons la structure de rotation des bandes 0 - 0 des molécules Au Si et Au Ge, structure que nous avons pu dépouiller malgré leur masse importante et la présence de nombreux isotopes dans le cas du germanium. Les constantes de rotation, les distances internucléaires de ces molécules ont été calculés et les courbes de potentiel tracées.

La quatrième partie rassemble les résultats obtenus pour les composés de l'or avec les éléments de la colonne de phosphore. La grande volatilité de ces corps rend difficile l'étude des spectres.

Pour les molécules Au As et Au Sb, quatre systèmes ont été observés, pour la molécule Au Bi un seul. Le couplage (ω, ω) permet de rendre correctement compte des états observés quoique notre interprétation laisse quelques problèmes en suspens.

Dans la conclusion, nous comparons, pour les spectres connus des composés de l'or, les configurations de tous les états observés. Cette comparaison est certainement une indication intéressante pour prévoir l'allure des spectres encore inconnus des composés de l'or et pour les spectres des molécules dont un des composés sera le cuivre ou l'argent.

CHAPITRE I

APPAREILLAGE

LE FOUR DE KING

I - Description générale

Le four de King, utilisé par J. RUAMPS (1) et J. SCHILTZ (2) n'a subi que peu de modifications (fig. 1). L'amenée du courant se fait par les faces avant et arrière du four. L'isolement est réalisé par un joint torique protégé du rayonnement thermique par un épaulement métallique. Le tube de carbone est muni à ses extrémités d'embouts coniques en graphite qui s'emboîtent dans des logements, prévus à cet effet dans la face avant et dans une électrode intermédiaire. Le passage du courant depuis la face arrière jusqu'à cette électrode intermédiaire est assuré par la tuyauterie de refroidissement qui sert en même temps de ressort de compression pour le tube de carbone et ses embouts.

II - Modification de la face avant du four

J. LUTS (3), en étudiant le spectre de la molécule Au Mg, a décelé la présence d'une fêlure dans la face avant. Travaillant en dépression, il constata que les vapeurs étaient entraînées vers l'arrière du four, donc vers les parties les plus froides où elles n'étaient que faiblement émissives. Les différents colmatages successifs se sont révélés inefficaces surtout à cause du mauvais refroidissement. En effet, la circulation de l'eau s'effectuait dans un serpentin en tuyau de cuivre soudé à l'étain à l'extérieur de la face avant.

Nous avons donc été obligés de construire une nouvelle face avant. Pour éviter l'apparition de failles dues à la coulée, il a été décidé, pour réaliser cette pièce, d'utiliser du laiton en plaque et en cylindre, le laminage réduisant considérablement le risque de fêlure. Une mesure de résistivité de l'alliage a montré que celle-ci était peu différente de celle du bronze utilisée précédemment. Le problème de l'étanchéité entre les éléments a été résolu par une brasure à l'argent. La solidité de cette jonction nécessitant un refroidissement efficace, la circulation de l'eau s'effectue maintenant dans une spirale creusée dans la masse.

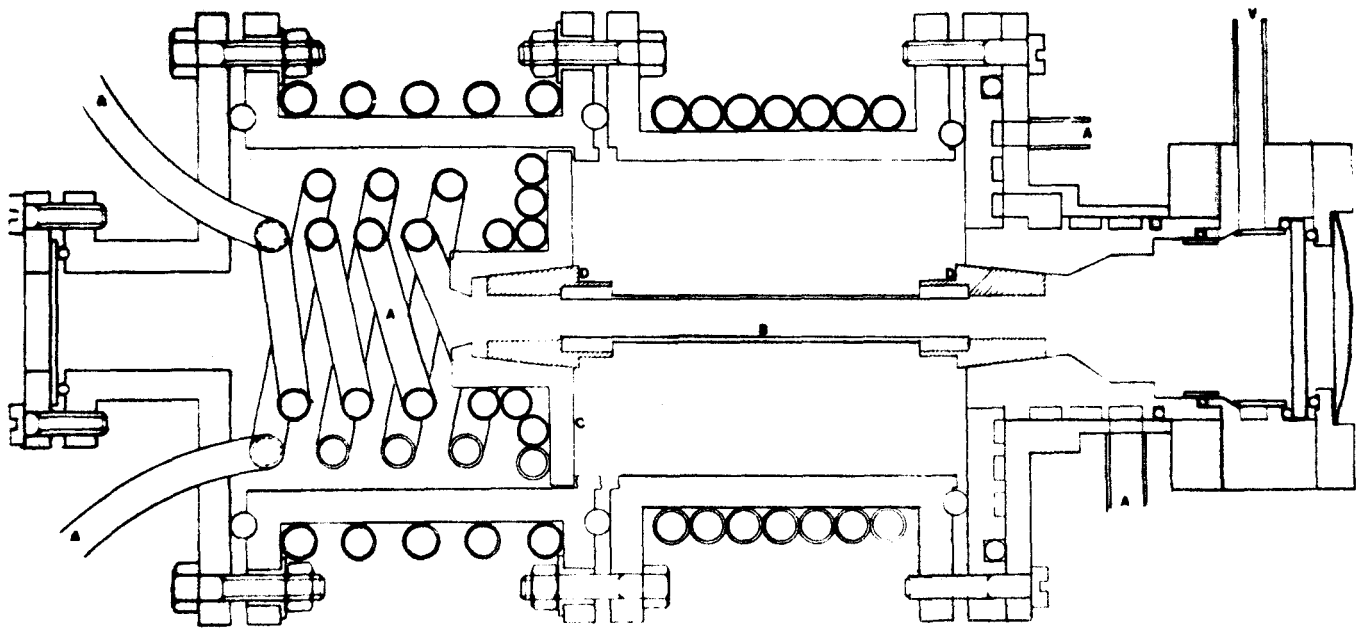


fig. 1 - Le four de King

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

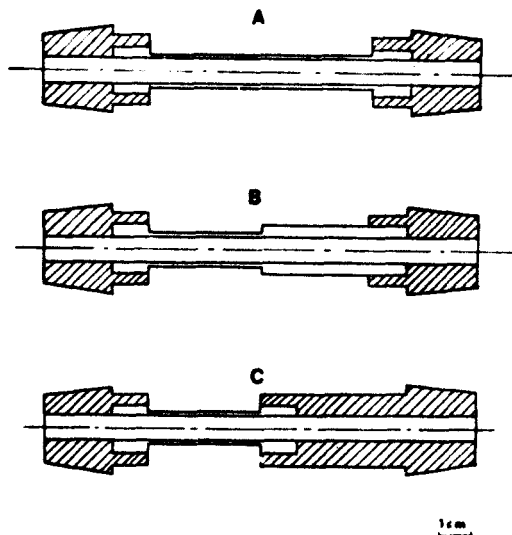


Fig 2 - Différents types de four

III - Installation de balayage des vapeurs étudiées

L'existence de cette fêlure ne présentait pas cependant que des inconvénients, surtout dans le cas des fours à deux sections (fig. 2, B et C). Lorsque l'on travaillait à une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique ainsi que l'avait fait J. RUAMPS (1) pour le spectre de la molécule Au Mg, l'argon contenu dans le four s'échappait lentement par l'avant du four et entraînait les vapeurs vers la partie la plus mince du four, donc la plus chaude, et là, elles devenaient beaucoup plus émissives. Au contraire, dans le cas du travail en dépression, l'air pénétrait dans le four et entraînait les vapeurs vers l'arrière où elles se condensaient. En plus de la faible émissivité des vapeurs, il y avait apparition des bandes de CO, bandes très étendues et très intenses qui empêchaient toute observation correcte.

Or, si l'on veut diminuer l'élargissement des raies, dû aux chocs, donc obtenir les raies très fines nécessaires pour une étude de rotation précise, il est absolument obligatoire de travailler à faible pression. Si le changement de la face avant a permis d'améliorer de façon considérable l'étanchéité du four et d'atteindre des pressions d'argon aussi faibles qu'on pouvait le souhaiter, il n'a, en aucune façon, favorisé la progression des vapeurs vers l'avant du four.

Il a donc fallu créer artificiellement un mouvement gazeux dans le tube de carbone de façon à amener la vapeur étudiée dans les parties les plus chaudes du four où elle est fortement émissive. Nous avons construit, dans ce but, une installation entièrement métallique, en tuyau de cuivre, comportant neuf vannes et deux robinets aiguille Edward (fig.3). Ce montage permet toutes les manipulations nécessaires à une bonne obtention des spectres (pompage, dégazage, entrée d'argon à la pression désirée). De plus, les robinets aiguille et les deux réservoirs permettent d'assurer un balayage suffisamment lent du four, condition nécessaire pour l'obtention de spectres intenses, fins et contrastés. Ces vapeurs doivent rester approximativement en équilibre thermique sous peine de ne pouvoir observer que des intensités de bandes incorrectes. Si le courant d'argon est trop violent, il refroidit les vapeurs en même temps qu'il les pousse vers l'avant du four, ce qui va à l'encontre du but poursuivi.

La vitesse de balayage dépend non seulement de la volatilité des produits, mais aussi des pressions dans l'enceinte du four et dans les réserves d'argon, de l'ouverture des robinets aiguille et du four utilisé. En effet, deux fours ne sont jamais identiques surtout les fours à deux sections.

Il nous est donc difficile de donner des valeurs numériques des pressions et des ouvertures des robinets aiguille, chaque cas est un cas particulier que l'on peut résoudre, sans difficulté, avec un peu d'entraînement.

IV - Types de fours utilisés - Nettoyage par chauffage

Cette nouvelle installation a rendu aisée l'utilisation des différents types de fours de carbone (fig.2).

Type A : four à une seule section. Il est utilisé pour les corps ayant une faible tension de vapeur.

Types B et C : fours à double section. Ils servent pour les corps qui ont des tensions de vapeur très différentes. On place le corps le plus volatil dans la partie la plus épaisse du four où la température est la plus faible. Le four du type B tend à être peu à peu abandonné au profit du four du type C qui est d'un usinage plus facile. Ils sont utilisés aussi quand les deux corps en présence ont une tension de vapeur très faible.

Les températures atteintes par les différents types de four sont mesurées à l'aide d'un pyromètre optique. Dans le cas des deux derniers types de fours (B et C), il est relativement facile, pour une pression donnée, de tracer, pour chacune des parties du four, la courbe représentant les variations de la température en fonction de la puissance consommée.

La présence d'impuretés dans le carbone constituant les fours, par exemple le calcium (spectre de la molécule Au Ca (4)) nécessite un nettoyage prolongé sous vide à une température assez élevée, de l'ordre de 2800° C. On peut terminer le nettoyage des fours par un ou plusieurs balayages lents en utilisant les réserves d'argon. Cette circulation de gaz entraîne les vapeurs émises au cours du dégazage vers la pompe à palettes.

Pour supprimer ce nettoyage prolongé, qui est loin d'être parfait, nous allons maintenant utiliser, au laboratoire, des fours en graphite pur qui nous seront fournis par la société L.G.D. (Les Graphites Divers).

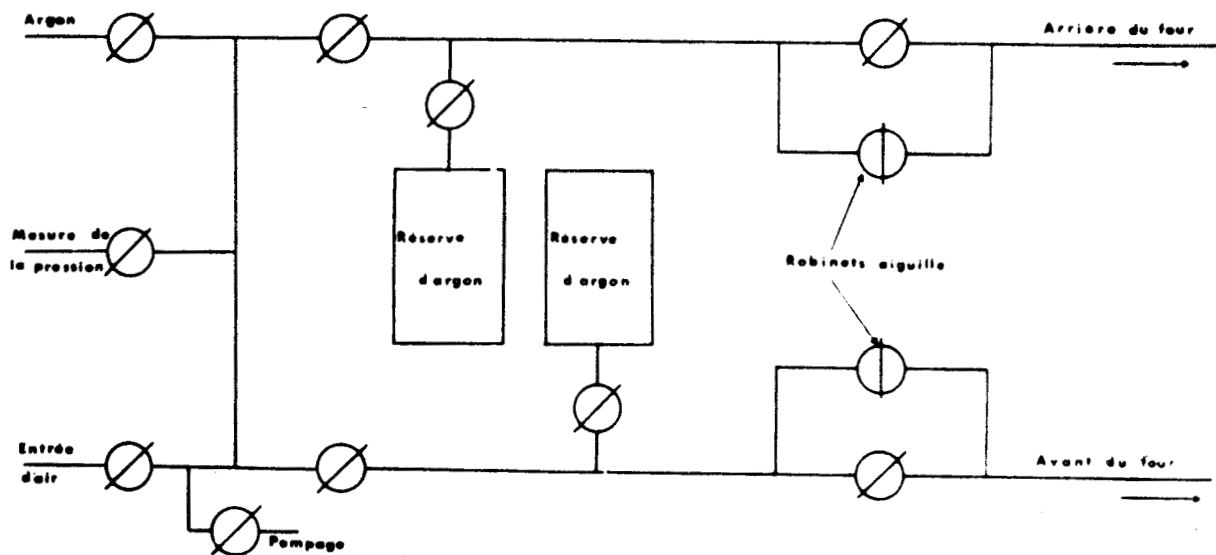


Fig 3 - Installation à vide

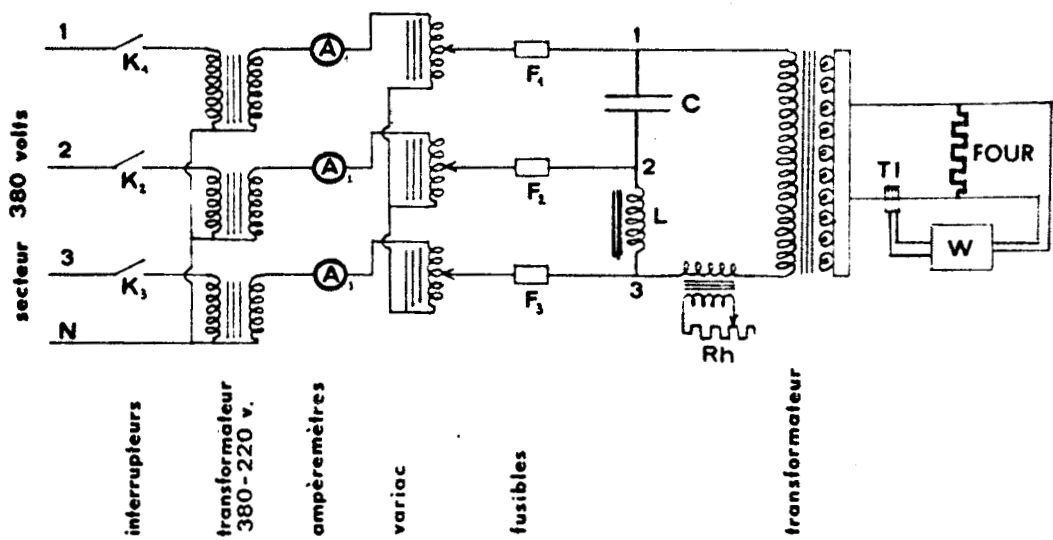


fig.4 - Schéma du montage de Giroz pour l'alimentation du four

L'ALIMENTATION ELECTRIQUE

Il faut obtenir, par courant monophasé, dans la faible résistance du four, une puissance pouvant varier de 0 à 10 kW et cela en évitant de trop déséquilibrer le secteur triphasé.

Le montage utilisé est celui de GIROZ (5). J. SCHILTZ (2) en a indiqué les avantages et les inconvénients. Le schéma du montage est donné par la figure 4. Le courant triphasé est relié en étoile aux bornes d'entrées d'un autotransformateur Variac à trois enroulements prévus chacun pour une intensité de 50 ampères. A la sortie, on monte en triangle un condensateur, une bobine d'inductance et le circuit primaire du transformateur qui se comporte comme une résistance pure. Nous avons reconstruit cette alimentation de façon à rendre mobile l'ensemble alimentation four.

LES SPECTROGRAPHES

L'étude des spectres se fait en deux étapes.

- En premier lieu, une étude préliminaire, effectuée sous une pression de l'ordre de une atmosphère d'argon dans le four, permet la localisation du spectre. Cette étude nécessite des spectrographes ayant une dispersion suffisamment faible pour montrer la totalité du spectre (spectrographes à prismes). Un avantage supplémentaire présenté par ces appareils est leur grande clarté. Les durées des poses sont courtes. Les différentes conditions d'obtention des spectres peuvent donc être rapidement étudiées.

- En second lieu, une étude détaillée permet de mettre en évidence la structure de vibration et parfois, dans les cas les plus favorables, la structure de rotation. Il faut alors utiliser des spectrographes à haute résolution (réseau).

I Spectrographes à faible dispersion

- Le spectrographe Cojan

Sur une longueur utile de film de 12 cm, il permet l'étude des spectres entre 3900 Å et 9000 Å .

Dispersion : vers 3900 Å : 15 Å par mm
 vers 8500 Å : 100 Å par mm.

- Le spectrographe Z₃ (fig.5)

Il est construit par les Etablissements Jobin et Yvon. Son optique, en quartz, permet, pour une longueur de films de 54 cm, d'étudier des spectres entre 2020 Å et 9000 Å. Entre 3900 Å et 9000 Å, il a une dispersion équivalente à celle du spectrographe Cojan.

Dispersion : vers 2050 Å : 2 Å par mm
 vers 3900 Å : 15 Å par mm
 vers 8500 Å : 100 Å par mm.

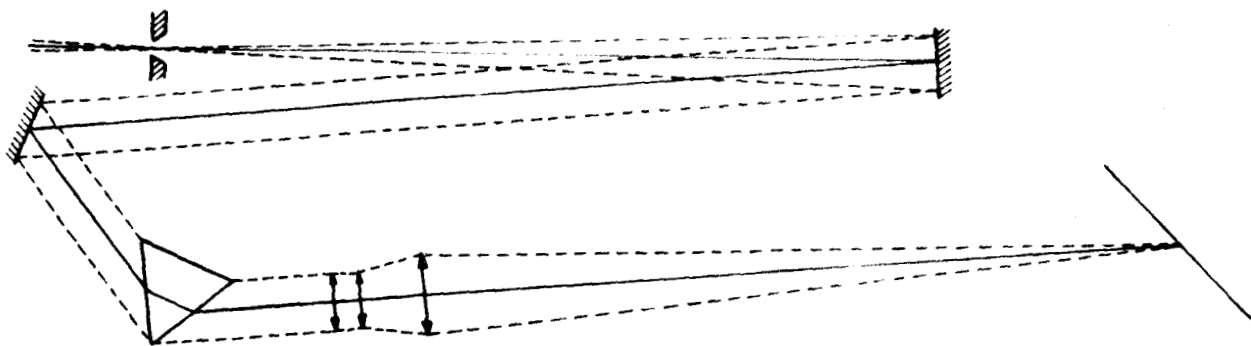


Fig 5 - Spectrographe JOBIN - YVON Z 3

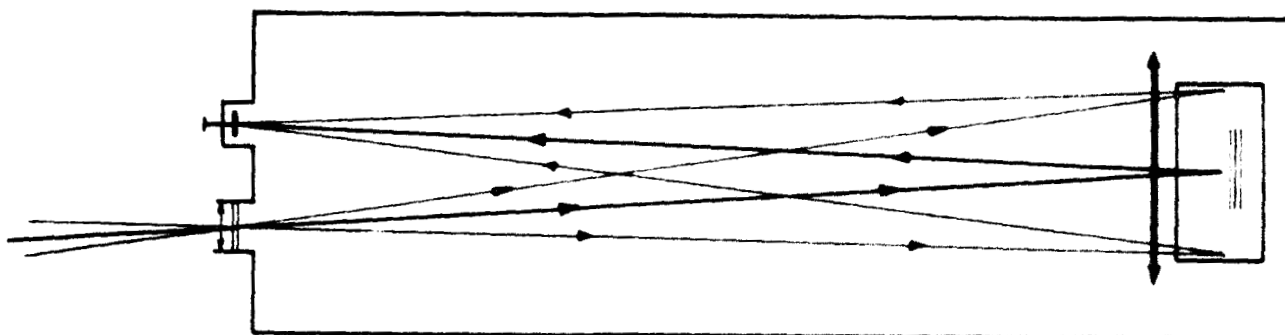


Fig 6 - Spectrographe à réseau

II Spectrographe à haute dispersion

Nous avons utilisé le spectrographe à réseau mis au point par J. FACHE (6). Le réseau Bausch et Lomb utilisé est plan. Il compte 2160 traits par millimètre sur une longueur gravée de 75 mm, soit un pouvoir de résolution réel d'environ 110 000. La luminosité optimale correspond à une longueur d'onde de 6000 Å dans le premier ordre. Elle diminue très rapidement après 7500 Å. A partir de cette longueur d'onde, ce réseau est remplacé par un autre qui ne comporte que 600 traits par millimètre pour une longueur gravée identique (pouvoir de résolution réel dans le second ordre : environ 63 000). Le châssis porte film, à courbure variable, permet la photographie d'une plage nette d'environ 400 Å avec une dispersion moyenne meilleure que 2 Å par millimètre.

La figure 6 montre le schéma du spectrographe. La face avant est une plaque de duralumin de 5 mm d'épaisseur. Elle porte une fente Bouty en dessous de son centre et au-dessus un cadre à glissière pouvant recevoir le châssis porte-film à courbure réglable. Une autre plaque identique porte une lentille traversée deux fois comme collimateur et objectif. C'est un achromat Soptel corrigé de l'astigmatisme et de l'aplanétisme pour le plan focal. Cet achromat a un diamètre de 10 centimètres et une distance focale de 2 mètres. Il est monté dans un support en laiton fileté au pas de 1 mm.

Nous avons, par rapport au montage initial, transformé le bâti. Afin de rendre les variations de température négligeables pendant la durée des poses, le spectrographe a été entouré d'une couche de polystyrène expansé, incluse entre deux plaques de contreplaqué. Enfin, ce bâti repose sur un montage en cornières Dexion.

III - Optique extérieure à ce spectrographe

Le dispositif optique utilisé pour éclairer la fente du spectrographe à réseau Bausch et Lomb est représenté par la figure 7. La lentille L_1 , portée par l'enceinte, très près de la glace de sortie, fait l'image du fond (A) du tube de carbone sur un diaphragme à iris (D) porté par la lentille L_2 . Celle-ci fait l'image de l'extrémité avant (B) du four sur la fente du spectrographe. La lentille L_3 donne une image du diaphragme (D) sur L_4 , cette image doit couvrir le réseau R le plus exactement possible. Le diaphragme (D) et la fente permettent d'éliminer la lumière issue des parois du four, lumière qui donnerait un fond continu intense sur la plaque photographique:

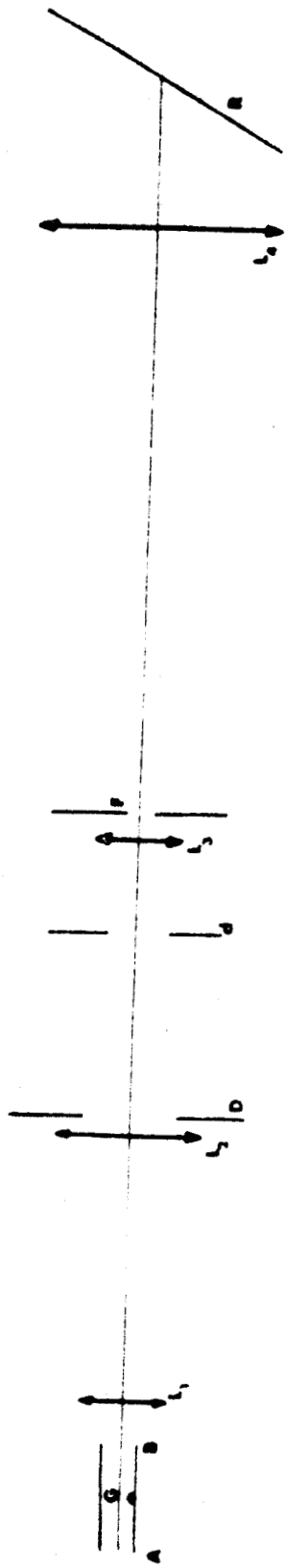


Fig 7 - Dispositif d'éclairage de la fente

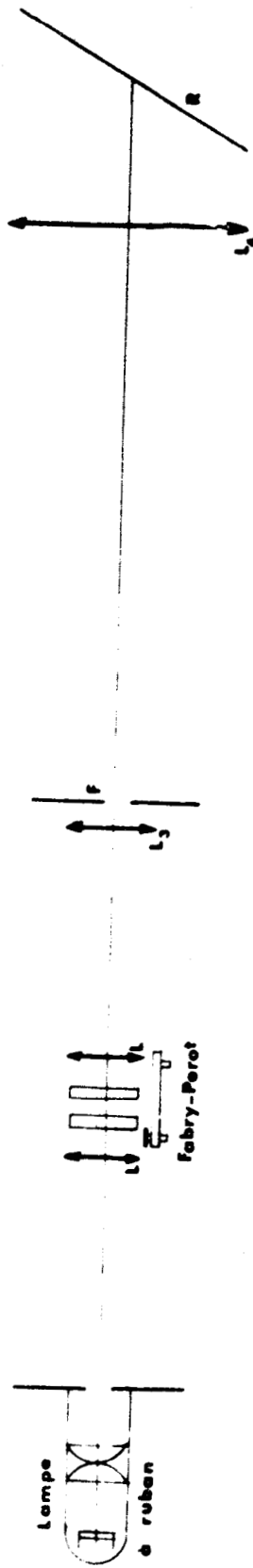


Fig 8 - Montage du spectre cannelé

L'image du globule G se forme en avant de L_3 . Cette image peut être facilement éliminée en prenant la précaution de la cacher pendant la pose, par un "cache globule" de forme appropriée.

ETALONNAGE DES SPECTRES - MODE OPERATOIRE

I-Spectres à faible dispersion

L'étalonnage des spectres obtenus à l'aide des spectrographes à prismes nous a été rendu facile grâce à une lampe au thorium qui nous a été donnée par les Etablissements Visseaux. Dans le rouge et l'infrarouge, zone où se trouvent de nombreux spectres des composés que nous avons étudiés, l'étalonnage a été effectué à l'aide des lampes à gaz rare - notamment le néon, le krypton et l'argon - Nous ne nous sommes guère servis de l'arc au fer qui présente de nombreux inconvénients à cause de son instabilité (manque de précision sur le temps de pose) et des incertitudes sur les longueurs d'onde, incertitudes incompatibles avec des mesures précises.

II - Spectrographe à haute dispersion

- Etalonnage avec une lampe spectrale

L'étalonnage avec la lampe spectrale doit être réalisé le plus rapidement possible après la pose du spectre à étudier pour éviter des variations de pression et de température dans le spectrographe. Il est nécessaire de couvrir le réseau aussi exactement que possible et dans les mêmes conditions qu'avec le four. Si ces conditions ne sont pas remplies, il peut se produire, à cause des défauts de mise au point et des aberrations, des déplacements de spectres pouvant atteindre 200 mK dans le rouge. Le four possédant une lentille sur sa face avant, dont l'effet est de rejeter l'image du globule le plus loin possible derrière le four, nous avons muni la lampe spectrale d'une lentille qui joue le même rôle.

- Spectre cannelé de Fabry-Pérot

Dans le montage utilisé pour le réseau Bausch et Lomb, le spectre n'étant pas normal, la dispersion varie de façon non négligeable le long d'un film. Le petit nombre de raies apparaissant sur un film rend l'interpolation illusoire. Il est commode, dans ce cas d'étalonner les spectres obtenus par les cannelures d'un étalon de Fabry Pérot (7) d'épaisseur 5 mm. Afin de diminuer au maximum les variations d'épaisseur du Fabry Pérot, le modèle que nous avons utilisé, avait des cales en invar. Avec un tel montage, deux cannelures seront, dans l'échelle des nombres d'ondes, distantes de $\Delta\sigma = \frac{1}{2ne} = 1 \text{ cm}^{-1}$.

Le montage optique du spectre cannelé est indiqué par la figure 8. Les réglages avec la lampe à ruban de tungstène et l'utilisation de l'arc électrique ont été clairement indiqués par J. SCHILTZ et il n'est pas nécessaire d'y revenir.

- Etalonnage des cannelures

Le spectre d'étalonnage, les cannelures ayant été photographiés après développement, on pointe, de part et d'autre de chaque raie d'étalonnage, cinq à six cannelures au comparateur à deux microscopes. On moyenne les mesures par interpolation graphique ce qui réduit fortement l'imprécision sur la position de chacune d'entre elles (au maximum 10 mK soit $0,01 \text{ cm}^{-1}$). Le pointé de la raie, puisque l'on ne peut faire aucune moyenne est moins précis, d'autant que les intensités des diverses raies sont très différentes. L'erreur maximale est certainement inférieure à 30 mK. La distance des cannelures est de 1 cm^{-1} à 1 mK près. On peut donc calculer, en cm^{-1} , la distance de la raie à la cannelure la plus proche. Cela permet, à partir du nombre d'ondes de la raie dans le vide calculé à partir des tables interférométriques (8) (9) de déduire le nombre d'ondes exact de cette cannelure. Ce nombre d'ondes est de la forme $p + \epsilon$ (p entier). La courbe ϵ en fonction de p est une droite aux erreurs de pointé près. On peut alors, sur les agrandissements graduer les cannelures en valeur de p , la courbe fournissant les valeurs de ϵ .

- Agrandissements - Enregistrements

Les spectres, obtenus avec le réseau Bausch et Lomb étant très fins, permettent un agrandissement important (10 à 15 fois). Pour faire disparaître le grain de la plaque qui devient gênant, nous avons repris la méthode de translation du papier photographique au cours de la pose (méthode de Zeeman). Cette méthode contribue non seulement à éliminer le grain de la plaque photographique, mais encore, sur un tirage à grand contraste, à augmenter le contraste et la finesse des spectres. Elle permet, en outre, de tirer parti de toute l'information contenue sur une hauteur de raie égale à la translation.

En plus de cela, nous enregistrons, à l'aide d'un microdensitomètre, la portion de spectre à dépouiller. La courbe obtenue peut être utilisée pour discuter des intensités relatives des raies de rotation et même, dans certains cas, pour repérer des phénomènes peu visibles tels que la position de la raie zéro d'une bande.

III - Mode opératoire

Ayant dégazé le four, comme il a été indiqué dans un chapitre précédent, nous commençons toujours par une étude à faible dispersion, du spectre d'émission de l'élément destiné à être combiné avec l'or.

Cette recherche s'effectue à différentes conditions de pression et de température dans l'infra-rouge proche, le visible et l'ultra-violet proche (3000 Å).

Le spectre de ce corps, s'il apparaît, et le spectre de la molécule Au_2 connu depuis longtemps (10) (11) peuvent donc être facilement identifiés. Cela nous permet donc d'affirmer, avec peu de chances d'erreur, que tout spectre supplémentaire qui apparaît quand on mélange l'or avec l'autre corps est généralement le spectre diatomique de la molécule du composé.

CHAPITRE II

ANALYSE DE VIBRATION DES COMPOSES
DE L'OR AVEC LES ELEMENTS DE LA
COLONNE DU CARBONE

GENERALITES

L'étude de ces spectres a été entreprise à la suite de la découverte de la molécule Au Sn en spectroscopie de masse (12). Les trois molécules Au Si, Au Ge et Au Sn possèdent un spectre dans l'infra-rouge proche composé de deux systèmes. Les figures 9, 10, 11 montrent ces systèmes obtenus à faible dispersion à l'aide des spectrographes Cojan et Z_3 . On peut remarquer que le système le plus rouge s'éloigne assez rapidement dans l'infra-rouge au fur et à mesure que la masse de la molécule augmente. L'autre, tout au moins pour ces trois molécules conserve une longueur d'onde presque constante.

En photographie, nous n'avons observé qu'un seul système attribuable avec certitude à la molécule Au Pb. La variation régulière du système le plus rouge des trois molécules Au Si, Au Ge, Au Sn nous a permis le tracé d'une courbe empirique permettant de donner une position approximative du système non observé de la molécule Au - Pb. Celui-ci semble avoir été obtenu par enregistrement dans l'infra-rouge. Mais, bien qu'il apparaisse uniquement quand l'or et le plomb sont en présence dans le four, seule une étude à grande dispersion nous permettront d'affirmer que ce système est celui qui est recherché.

Spectres à faible dispersion



Fig 9 - Molécule AuSi (x)



Fig 10 - Molécule AuGe (x)

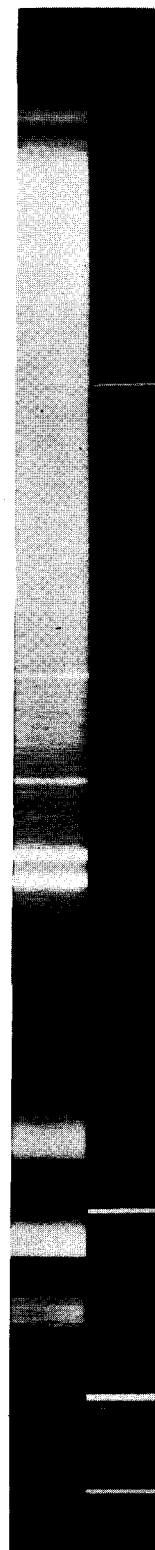


Fig 11 - Molécule AuSn (x)

(x) Etalonnage: Spectre du néon, rouge à droite.
(6900 Å à 9000 Å)

ANALYSE DE VIBRATION
DE LA MOLECULE Au Si

Après avoir enveloppé de la poudre de silicium dans une feuille d'or, les deux corps, qui ont une tension de vapeur à peu près équivalente (13) sont introduits dans un four, à une seule section, préalablement dégazé. Le chauffage du four n'est commencé qu'après plusieurs rinçages à l'argon. Au rouge sombre, il y a formation d'un alliage qui se rassemble au fond du four. Dès que la température s'élève, le globule "mouille" les parois du four.

I - Description d'ensemble du spectre

Vers 2500° C, on observe, dans l'infra-rouge proche, l'apparition de bandes qui doivent appartenir à la molécules Au Si. En effet, elles n'apparaissent que, lorsque l'or et le silicium, produits très purs, sont simultanément en présence dans le four. Les longueurs d'onde des bandes ne sont données dans aucune table.

La photographie prise au spectrographe Cojan avec du film I R Kodak a déjà été publiée (14). La figure 9 en donne un agrandissement. Le spectre est constitué de deux systèmes de bandes peu séparés, l'un dans la région 7850 Å que nous avons appelé système A, le second nommé système B se trouve compris entre 7000 et 7600 Å.

Le système A apparaît à cette faible dispersion comme une raie très large (environ 100 Å à mi-hauteur) ainsi qu'on peut le voir sur l'enregistrement (fig. 12) effectué à l'aide du microdensitomètre du laboratoire. Quant au système B, que nous allons étudier d'abord, on n'y distingue que trois têtes avec dégradé vers le rouge.

II - Description du système B

Le système B de la molécule Au Si, analysé avec le spectrographe à grande dispersion (réseau de 2160 traits par millimètre) ne montre que trois séquences dont une seule est bien contrastée. Toutes les têtes sont doubles (têtes R et Q).

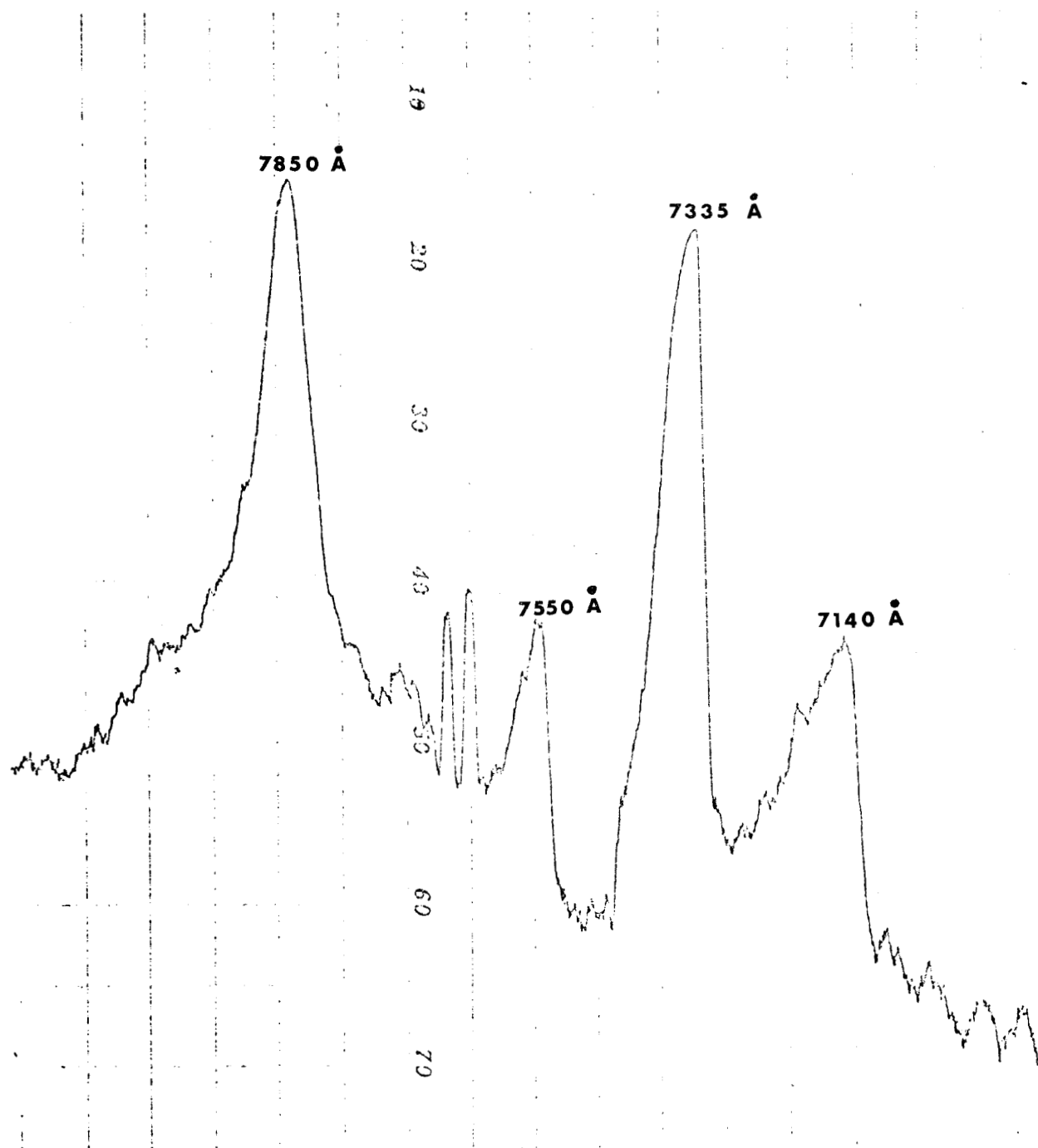


Fig 12 - Enregistrement du spectre de la molécule Au Si

La séquence la plus contrastée correspondant à $\Delta v = 0$ ne montre que peu de têtes (fig. 13). Les trois premières têtes doubles sont très nettes et très intenses, les trois dernières deviennent de plus en plus floues. La présence de ces têtes très serrées rend malheureusement les pointés et la numérotation des raies de rotation difficiles. La structure de rotation, par contre, gêne le pointé des dernières têtes. Malgré toutes ces difficultés, la relative pureté isotopique du silicium (abondance de l'isotope 28 : environ 92 pour cent (15)) permet une étude précise des phénomènes. Nous dépouillerons, dans un prochain chapitre, la structure de rotation de la bande 0 - 0.

Les séquences $\Delta v = + 1$ et $\Delta v = - 1$ sont nettement moins intenses que la séquence principale. Aussi, le dépouillement en est-il délicat bien que la structure de rotation ne soit pas apparente ; on observe encore des têtes doubles ; les cinq premières sont nettes, les suivantes de plus en plus floues.

III - Classement du système B

En présence de têtes R et Q, si l'on ne peut déterminer l'origine de la bande, on peut prendre avec une bonne précision (16) la position de la tête Q comme raie zéro de la bande. Compte-tenu de cette remarque, c'est le classement des têtes Q qui figure dans le tableau 1. De celui-ci, il est possible d'extraire les formules relatives à la structure de vibration de la molécule sous les deux formes classiques suivantes :

$$\begin{aligned} \nu_{v',v''Q} = & 13\,631,45 + (387,35 v' - 2,19 v'^2 + 0,02 v'^3) \\ & - (389,58 v'' - 1,35 v''^2 + 0,02 v''^3) \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \nu_Q = & 13\,632,68 + \left\{ 389,53 \left(v' + \frac{1}{2}\right) - 2,22 \left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 + 0,02 \left(v' + \frac{1}{2}\right)^3 \right\} \\ & - \left\{ 390,94 \left(v'' + \frac{1}{2}\right) - 1,32 \left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2 + 0,02 \left(v'' + \frac{1}{2}\right)^3 \right\} \end{aligned} \quad (2)$$

Le tableau 1 permet de constater que la formule (2) est vérifiée, à $0,3 \text{ cm}^{-1}$ près, pour les quatre premières têtes de bandes de la séquence principale et pour les cinq premières têtes Q des deux autres séquences sauf pour les bandes 0 - 1 et 1 - 2. Le manque de netteté dû à l'absence de contraste ou à la présence d'une structure de rotation rend la position des autres têtes moins sûres. Les écarts sont alors plus grands et peuvent même atteindre 3 cm^{-1} .

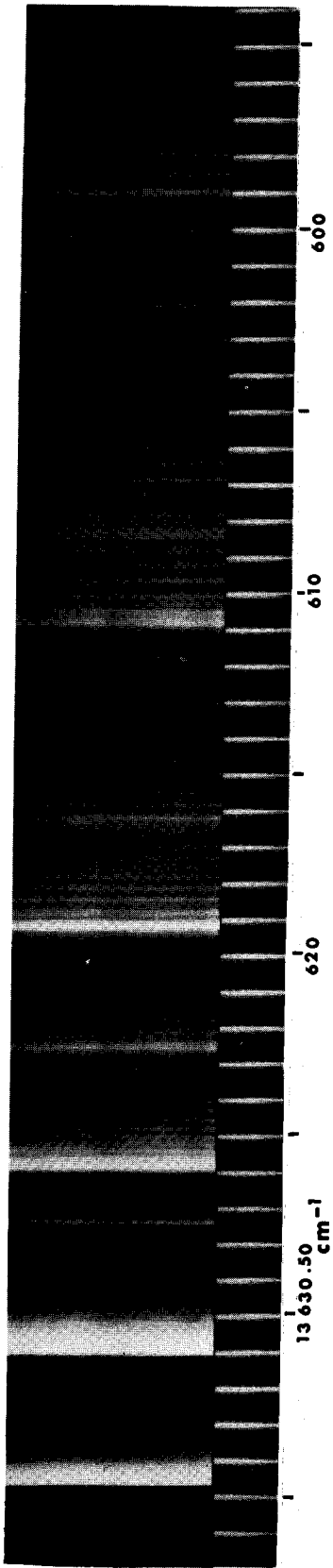


Fig 13 - Séquence $\Delta v=0$ du système B

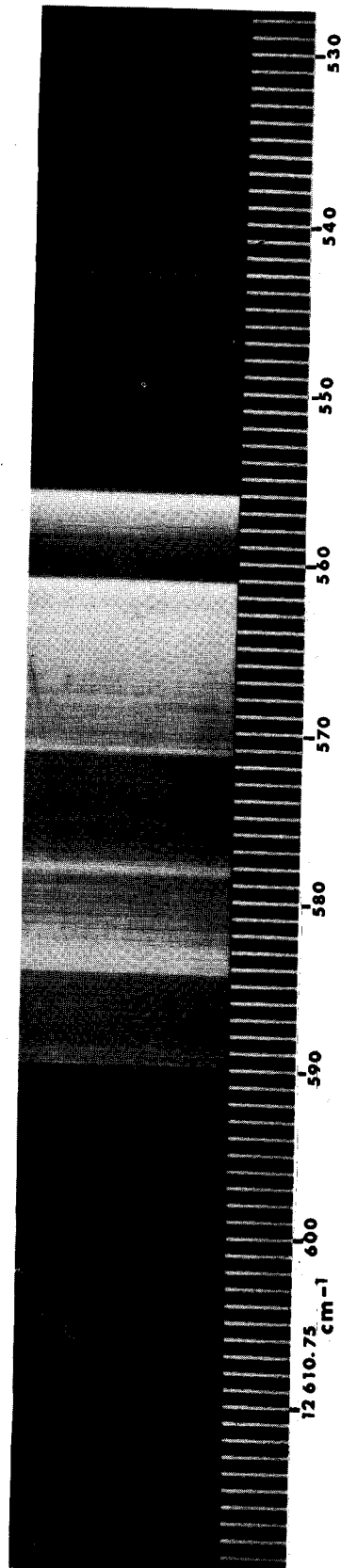


Fig 14 - Inversion du dégradé du système A

Tableau 1

Nombres d'onde des têtes Q du système B de la molécule Au Si (*)

v'	v''	v mesuré (cm ⁻¹)	v calculé (cm ⁻¹)	Remarque
1	- 0	14 017,3	14 016,7	
2	- 1	14 009,5	14 009,3	
3	- 2	14 000,5	14 000,4	
4	- 3	13 989,8	13 989,9	
5	- 4	13 977,7	13 977,9	
6	- 5	13 964,0	13 964,4	
7	- 6	13 949	13 949,2	
8	- 7	13 932	13 932,6	
9	- 8	13 914 ?	13 914,3	floue
10	- 9	13 896 ?	13 894,5	floue
11	- 10	13 876 ?	13 873,2	très floue
0	- 0	13 631,45	13 631,45	
1	- 1	13 628,2	13 628,4	
2	- 2	13 623,3	13 623,6	
3	- 3	13 617,0	13 617,2	
4	- 4	13 609 ?	13 609,1	} Noyées dans la structure de rotation
5	- 5	13 598 ?	13 599,3	
0	- 1	13 244,5	13 243,2	
1	- 2	13 243,6	13 242,7	
2	- 3	13 240,3	13 240,4	
3	- 4	13 236,3	13 236,3	
4	- 5	13 230,9	13 230,4	
5	- 6	13 223,1	13 222,8	
6	- 7	13 212,4	13 213,1	
7	- 8	13 198 ?	13 201,9	floue
8	- 9	13 186 ?	13 188,8	très floue
9	- 10	13 172 ?	13 173,9	} bandes peu sûres
10	- 11	13 154 ?	13 157,2	

(*) Les distances des têtes de la branche R par rapport aux têtes de la branche Q sont comprises entre 1 et 4 cm⁻¹

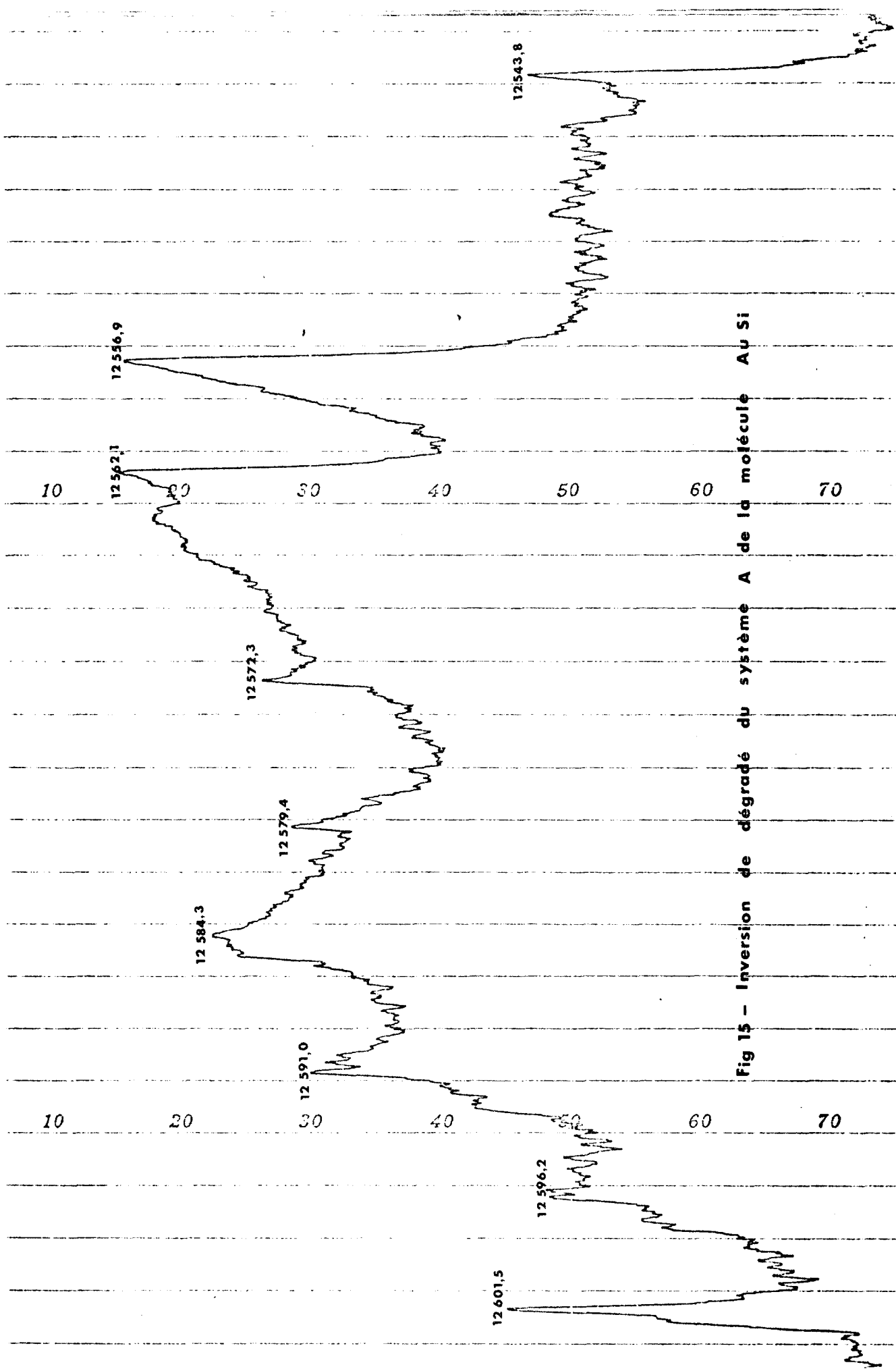


Fig 15 - Inversion de dégradé du système A de la molécule Au Si

IV - Description du système A

A faible dispersion, le système A ne semblait compter qu'une seule séquence, quoiqu'après les deux raies 7664,91 et 7698,98 Å du potassium apparaissent faiblement des têtes très serrées. A grande dispersion, nous obtenons, à partir de ces deux raies du potassium une série de têtes doubles peu intenses et peu contrastées. Elles sont dégradées vers le rouge et deviennent de plus en plus nettes à fur et à mesure que l'on s'approche de la bande en forme de ruban dont le nombre d'onde est $12601,7 \text{ cm}^{-1}$. Après cette bande, on peut encore distinguer quelques têtes doubles dont la première est floue. Enfin, nous observons des têtes simples intenses tantôt dégradées vers le rouge, tantôt vers le violet. Après la tête $12543,8 \text{ cm}^{-1}$ dégradée vers le violet, on distingue encore des têtes doubles peu intenses et peu contrastées qui semblent former des séquences. Une photographie de la zone où s'effectue le renversement de dégradé est donné par la figure 14. L'enregistrement (fig. 15) de cette même zone a été effectué avec un film ~~non~~ ^{moins} exposé.

Les nombres d'ondes de ce système qui n'a pu être classé sont rassemblés dans le tableau 2. R.F. BARROW, W.J.M. GISSANE et D.N. TRAVIS (17) donnent comme valeur de ν_{00} pour ce système, la valeur $12\ 561 \text{ cm}^{-1}$. La photographie de la figure 14 ne nous permet pas une telle affirmation. Les auteurs précédemment cités ne donnant ni tableau de nombres d'onde, ni photographie ou enregistrement, il nous est impossible de connaître l'allure du spectre obtenu.

Tableau 2

Nombres d'ondes des têtes ν du système A de la molécule Au Si

12 948,8) R	12 620,0) R	12 471,8 R
12 942,2) R	12 619,3) R	12 455,4 R
12 909,2) R	12 612 ? floue	12 437,8 R
12 905,1) R	12 607,2) R	12 417,8 R
12 869,2) R	12 605,5) R	12 393,9 R
12 866,6) R	12 601,5 Rub	12 394,7) R
12 828,6) R	12 596,2 R	12 390,2) R
12 826,8) R	12 591,5) R	12 374,8) R
12 821,4) R	12 590,2) R	12 371,3) R
12 816,3) R	12 585,0) R	12 354,9) R
12 750,2 ?	12 584,3) R	12 349,5) R
12 745,2) R	12 579 ? floue	12 327,3 ?
12 739,5) R	12 575 ? floue	12 303,5) R
12 718,2) R	12 562,1 V	12 300,5) R
12 714,6) R	12 556,9 V	12 276,2) R
12 700 ? floue	12 550 R. floue	12 273,4) R
12 681,1) R	12 549 V. floue	12 260,1) R
12 678,2) R	12 546 ?	12 253,2) R
12 657,5) R	12 543,8 V	12 245,5) R
12 655,0) R	12 516,7) R	12 241,9) R
12 650 R floue	12 513,8) R	12 230,1) R
12 648,2) R	12 491,7) R	12 226,2) R
12 643,7) R	12 487,7) R	12 200,3) R
12 639,7) R		12 198,5) R
12 638,2) R		

R : bandes dégradées vers le rouge, V : bandes dégradées vers le violet,
 Rub : bande en ruban, ? : dégradé incertain.

ANALYSE DE VIBRATION DE LA MOLECULE Au Ge

Aucun spectre moléculaire n'est apparu dans la vapeur de germanium pur ; nous avons alors enveloppé des grains de ce corps dans une feuille d'or. Le four ayant été porté au rouge sombre, l'or et le germanium réagissent faiblement entre eux pour former un alliage qui se rassemble au fond du four. Ce globule étant très mobile, la moindre inclinaison du four le fait partir soit à l'avant soit à l'arrière.

Pour le maintenir en place, deux méthodes sont possibles. La première consiste à creuser, à l'aide d'une fraise de dentiste, un logement dans la paroi du four. Ce procédé très délicat (danger de percement de la paroi du four) n'a pas été utilisé dans le cas particulier de la molécule Au Ge. La seconde nécessite deux cales de carbone (taillées dans du carbone pur et dégazées) que l'on place de part et d'autre du globule. Cette méthode, si elle ne présente pas l'inconvénient de la précédente, oblige à diaphragmer plus fortement le faisceau pour éviter l'apparition d'un fond continu, dû à l'image de la cale, fond continu qui nuirait au contraste du spectre.

I - Description générale du spectre

L'or et le germanium, produits très purs, étant en présence dans le four, on observe, à une température voisine de 2600° C, deux systèmes de bandes dégradées vers le rouge. La figure 10 donne la photographie de ce spectre. La figure 16 en montre un enregistrement au microdensitomètre. Le système, situé dans la région de 8200 \AA (système A) ne contient que deux séquences dont une seule nette. Le système B s'étend sur 500 \AA (7000 à 7500 \AA). Il comporte cinq séquences dont une seule très nette et deux autres très faiblement apparentes (invisibles sur l'enregistrement) (18).

II - Etude du système B

Sur les cinq séquences qui composent le système B, l'étude à grande dispersion, effectuée avec le réseau Bausch et Lomb de 2160 traits par millimètre, n'a permis d'en mettre en évidence que quatre dont une seule très contrastée.

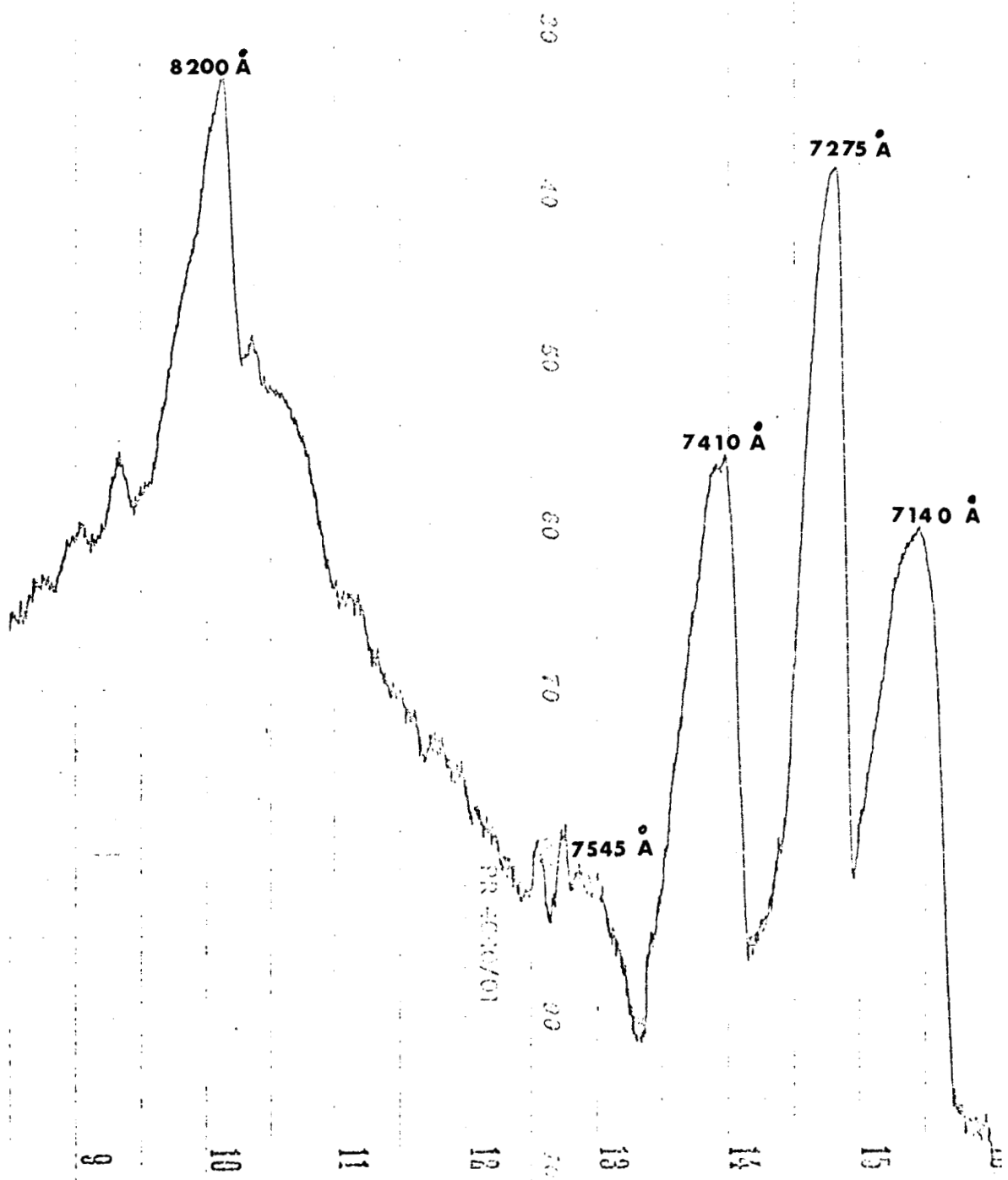


Fig 16 - Enregistrement du spectre de la molécule AuGe

Les trois autres séquences sont bien moins visibles que les séquences correspondantes de la molécule Au Si. L'explication de ce phénomène est simple. Tandis que le silicium comporte un isotope très abondant (^{28}Si : 92,2 %) le germanium en possède cinq (tableau 3).

Tableau 3
Isotopes du germanium (15)

Ge	Masse	Abondance %
70	69,94637	20,52
72	71,94460	27,43
73	72,94645	7,76
74	73,94459	36,54
76	75,94533	7,76

Ce tableau permet de voir que les isotopes 70, 72, et 74 du germanium se trouvent en abondance comparable et de beaucoup supérieure à celle des isotopes 73 et 76 que nous négligerons. Les bandes qui leur correspondraient auraient des intensités très inférieures à celles des autres isotopes.

Une théorie simple montre que les fréquences de vibration d'une molécule isotope et d'une molécule "normale" sont liées par les relations (19)

$$\omega_e^i = \rho \omega_e \quad \omega_e x_e^i = \rho^2 \omega_e x_e \quad \omega_e y_e^i = \rho^3 \omega_e y_e \dots$$

avec $\rho = \sqrt{\frac{\mu}{\mu_i}}$, μ représentant la masse réduite de la molécule.

Les formules relatives à la structure de vibration peuvent donc se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} \nu_{\nu' \nu'' Q}^i &= \nu_{00} + \left\{ \rho \omega'_e \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) - \rho^2 \omega'_e x'_e \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 + \rho^3 \omega'_e y'_e \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^3 \right\} \\ &- \left\{ \rho \omega''_e \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) - \rho^2 \omega''_e x''_e \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 + \rho^3 \omega''_e y''_e \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^3 \right\} \quad (3) \end{aligned}$$

Dans le cas de la molécule Au Ge, nous définirons comme "normale" la molécule Au ^{74}Ge , puisque le germanium 74 est le plus abondant.

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Au } ^{74}\text{Ge}} &= 53,7661 & \rho_{74}^{72} &= 1,01005 \\ \mu_{\text{Au } ^{72}\text{Ge}} &= 52,7009 \\ \mu_{\text{Au } ^{70}\text{Ge}} &= 51,6207 & \rho_{74}^{70} &= 1,02059 \end{aligned}$$

La séquence principale du système B (fig. 18), où les effets isotopiques ne se font que peu sentir est la plus intense et la plus nette. Les intensités des bandes dans les autres séquences sont réparties à peu près équitablement entre les trois isotopes les plus abondants. Il nous sera donc difficile, d'attribuer telle ou telle bande à l'une ou l'autre des molécules isotopiques en nous servant du critère d'intensité.

Ce système réunit des têtes doubles très intenses et des têtes simples peu contrastées. Les classements que nous proposons pour ces têtes sont donnés par les tableaux 4 à 7. Il leur correspond les formules suivantes :

Pour la molécule Au ^{74}Ge (Tableau 4)

$$\begin{aligned} \nu &= 13\,743,34 + \left\{ 242,57 \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) - 0,59 \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 + 0,02 \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^3 \right\} \\ &\quad - \left\{ 249,68 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) - 0,33 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 + 0,02 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^3 \right\} \quad (3 - 1) \end{aligned}$$

Pour la molécule Au ^{72}Ge (Tableau 5)

$$\begin{aligned} \nu &= 13\,743,34 + \left\{ 245,01 \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) - 0,6 \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 + 0,02 \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^3 \right\} \\ &\quad - \left\{ 252,19 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) - 0,34 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 + 0,02 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^3 \right\} \quad (3 - 2) \end{aligned}$$

Pour la molécule Au ^{70}Ge (Tableau 6)

$$\begin{aligned} \nu &= 13\,743,34 + \left\{ 247,56 \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) + 0,61 \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 + 0,02 \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^3 \right\} \\ &\quad - \left\{ 254,82 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) - 0,34 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 + 0,02 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^3 \right\} \quad (3 - 3) \end{aligned}$$

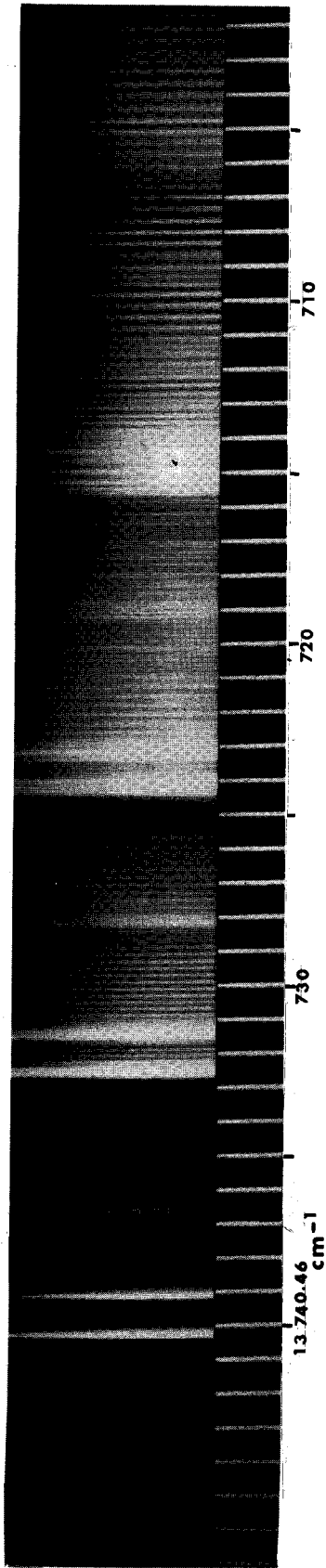


Fig 17 - Séquence $\Delta v=0$ du système B

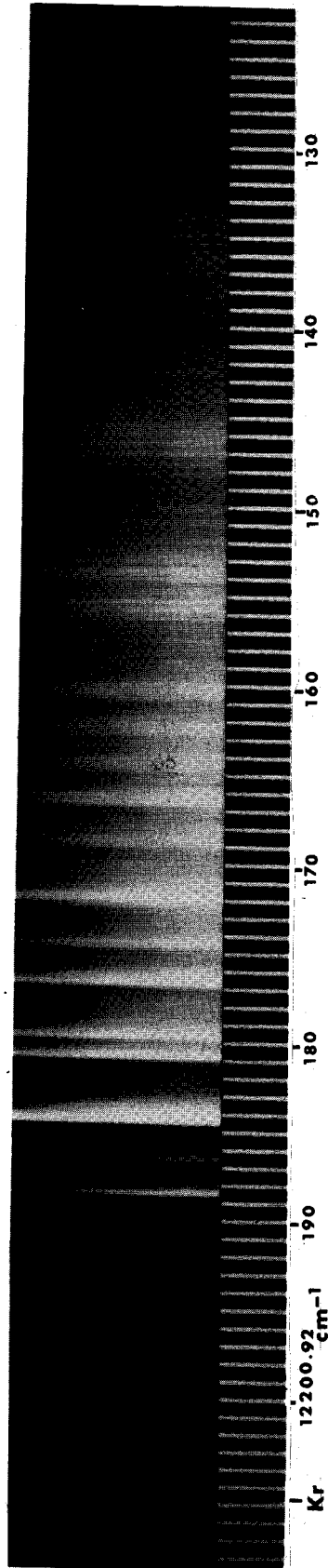


Fig 18 - Séquence $\Delta v=0$ du système A

Pour les têtes simples (molécule Au ^{74}Ge) (Tableau 7)

$$\begin{aligned} \nu = & 13\,748,52 + \left\{ 242,57 \left(\nu' + \frac{1}{2}\right) - 0,59 \left(\nu' + \frac{1}{2}\right)^2 + 0,02 \left(\nu' + \frac{1}{2}\right)^3 \right\} \\ & - \left\{ 249,68 \left(\nu'' + \frac{1}{2}\right) - 0,33 \left(\nu'' + \frac{1}{2}\right)^2 + 0,02 \left(\nu'' + \frac{1}{2}\right)^3 \right\} \quad (3 - 4) \end{aligned}$$

La précision des pointés est de l'ordre de $0,1 \text{ cm}^{-1}$ pour les trois premières têtes doubles de la séquence principale. Elle est de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ pour les autres bandes dont le nombre d'ondes est donné avec un chiffre après la virgule. Les bandes restantes sont connues au mieux à 1 cm^{-1} près. Le point d'interrogation indique une bande très floue (précision du pointé : 1 à 3 cm^{-1})

Les formules (3 - 1) à (3 - 4) sont correctement vérifiées pour les différentes séquences (mieux de $0,5 \text{ cm}^{-1}$). Quand l'écart entre la valeur calculée et la valeur mesurée devient très important, (pour les ν' et ν'' élevés, il peut atteindre 3 cm^{-1}) il s'agit de têtes floues peu contrastées et noyées dans la structure de rotation.

III - Etude du système A

Le système A a été photographié avec le réseau Bausch et Lomb de 600 traits par millimètre, le précédent réseau ne pouvant atteindre cette zone. Tout comme le système B, il montre un ensemble de têtes doubles intenses et de têtes simples peu contrastées. Nous n'avons pu mettre en évidence qu'une seule des deux séquences visibles à faible dispersion. Le tableau 8 donne les classements proposés pour ces têtes. On peut leur faire correspondre les formules :

Pour les têtes Q

$$\begin{aligned} \nu = & 12\,189,32 + \left\{ 242,57 \left(\nu' + \frac{1}{2}\right) - 0,59 \left(\nu' + \frac{1}{2}\right)^2 + 0,02 \left(\nu' + \frac{1}{2}\right)^3 \right\} \\ & - \left\{ 249,68 \left(\nu'' + \frac{1}{2}\right) - 0,33 \left(\nu'' + \frac{1}{2}\right)^2 + 0,02 \left(\nu'' + \frac{1}{2}\right)^3 \right\} \quad (3 - 5) \end{aligned}$$

Pour les têtes simples

$$\begin{aligned} \nu = & 12\,204,12 + \left\{ 242,57 \left(\nu' + \frac{1}{2}\right) - 0,59 \left(\nu' + \frac{1}{2}\right)^2 + 0,02 \left(\nu' + \frac{1}{2}\right)^3 \right\} \\ & - \left\{ 249,68 \left(\nu'' + \frac{1}{2}\right) - 0,33 \left(\nu'' + \frac{1}{2}\right)^2 + 0,02 \left(\nu'' + \frac{1}{2}\right)^3 \right\} \quad (3 - 6) \end{aligned}$$

Tableau 4

Nombres d'ondes des têtes Q de la molécule Au ⁷⁴Ge. (Système B)

v'	v''	v mesuré ₁ (cm ⁻¹)	v calculé ₁ (cm ⁻¹)	Remarques
5	3	14 190	14 190,32	} séquence Δv = + 2 très floue
6	4	14 179	14 178,91	
7	5	non observée	-	
8	6	14 153	14 154,53	
9	7	14 140	14 141,56	
1	0	13 981,3	13 981,12	
2	1	13 973,0	13 972,39	
3	2	13 963,1	13 963,14	
4	3	13 953 ?	13 953,37	floue
0	0	13 739,7	13 739,70	
1	1	13 732,0	13 732,08	
2	2	13 723,9	13 723,95	
3	3	13 715,3	13 715,30	
4	4	13 706	13 706,13	
5	5	13 696	13 696,44	} bandes floues pointées à 1 cm ⁻¹ près.
6	6	13 686	13 686,23	
0	1	13 490,6	13 490,65	
1	2	13 483,6	13 483,64	
2	3	13 475,7	13 476,11	
3	4	13 468,0	13 468,06	
4	5	13 459,2	13 459,49	
5	6	13 449	13 450,40	} bandes floues.
6	7	13 439 ?	13 440,79	

Tableau 5

Nombres d'ondes des têtes Q de la molécule Au ⁷²Ge (Système B)

v'	v''	v mesuré (cm ⁻¹)	v calculé (cm ⁻¹)	Remarques
2	0	14 227	14 226,39	} séquence Δv = + 2 très floue.
5	3	14 195	14 196,72	
6	4	14 186	14 186,27	
7	5	non observée	-	
8	6	14 164	14 164,53	
9	7	14 149	14 147,67	
1	0	13 983,7	13 983,70	
2	1	13 976 ?	13 974,84	floue
3	2	13 967 ?	13 965,76	floue
0	0	13 739,7	13 739,70	
1	1	13 732,0	13 732,00	
2	2	13 723,9	13 723,79	
3	3	13 715,3	13 715,06	
4	4	13 706	13 705,81	} bandes floues pointées à 1cm ⁻¹ près
5	5	13 696	13 696,04	
6	6	13 686	13 685,75	
0	1	13 487,5	13 488,14	
1	2	13 481,0	13 480,95	
2	3	13 473,2	13 473,12	
3	4	13 465 ?	13 464,65	très floue
4	5	13 456	13 455,54	floue
5	6	13 446	13 445,79	floue
6	7	13 437 ?	13 435,40	très floue

Tableau 6

Nombres d'ondes des têtes Q de la molécule Au ⁷⁰Ge (Système B)

v' - v''	v mesuré (cm ⁻¹)	v calculé (cm ⁻¹)	Remarques
5 - 3	14 203	14 201,41	} Séquence Δv = + 2 très floue.
6 - 4	14 190	14 190,69	
7 - 5	14 179	14 179,75	
8 - 6	14 169	14 168,51	
9 - 7	non observée	-	
10 - 8	14 144	14 145,13	
11 - 9	14 133	14 132,99	
12 - 10	14 121 ?	14 120,55	
1 - 0	13 985,5	13 986,09	
2 - 1	13 978 ?	13 977,27	très floue
3 - 2	13 968,1	13 968,28	
4 - 3	13 958 ?	13 959,45	très floue.
0 - 0	13 739,7	13 739,70	
1 - 1	13 732,0	13 731,89	
2 - 2	13 723,9	13 723,59	
3 - 3	13 715,3	13 715,81	
4 - 4	13 706	13 705,33	} bandes floues pointées à 1 cm ⁻¹ près
5 - 5	13 696	13 695,39	
6 - 6	13 686	13 684,91	
0 - 1	13 485,5	13 485,51	
1 - 2	non observée	-	
2 - 3	13 470,6	13 471,37	
3 - 4	13 462	13 461,69	
4 - 5	13 453	13 452,43	très floue

Tableau 7

Nombres d'ondes des têtes simples de la molécule Au ^{74}Ge (système B)

$v' - v''$	ν mesuré (cm^{-1})	ν calculé (cm^{-1})
2 - 0	14 227	14 226,86
1 - 0	13 988	13 986,35
2 - 1	13 978	13 977,74
3 - 2	13 968	13 968,73
4 - 3	13 959	13 959,32
0 - 0	13 744,9	13 744,90
1 - 1	13 737,2	13 737,29
2 - 2	13 729	13 729,16
3 - 3	13 720	13 720,51
0 - 1	13 495	13 495,84

Ces têtes ayant une intensité très inférieure à celle des précédentes (tableaux 4 à 6), les séquences $\Delta v \neq 0$ sont mal connues. Il nous a été impossible de mettre en évidence des têtes isotopiques. Nous avons donc attribué ces têtes à la molécule "normale" Au ^{74}Ge .

La vérification de ces formules se fait en général à mieux de 1 cm^{-1} sauf pour les têtes peu sûres ou très peu intenses. Dans ces cas, l'écart entre la valeur mesurée et la valeur calculée peut atteindre $3,5 \text{ cm}^{-1}$. Il est bien entendu que le manque de renseignements sur ce système ne nous permet en aucune façon d'affirmer que les formules (3 - 5) et (3 - 6) sont exactes.

Tableau 8

Nombres d'ondes des têtes Q du système A de la molécule Au ⁷⁴Ge

v' v''	v mesuré (cm ⁻¹)	v calculé (cm ⁻¹)	
0 - 0	12 185,4	12 185,40	
1 - 1	12 177,8	12 177,79	
2 - 2	12 169,9	12 169,64	
3 - 3	12 162	12 161,01	
4 - 4	12 154 ?	12 151,84	très floue

Nombres d'ondes des têtes simples du système A de la molécule Au ⁷⁴Ge

v' v''	v mesuré (cm ⁻¹)	v calculé (cm ⁻¹)
0 - 0	12 200,5	12 200,50
1 - 1	12 194,0	12 192,89
2 - 2	12 185,4	12 184,76
3 - 3	12 176,1	12 176,11
4 - 4	12 167,6	12 166,94
5 - 5	12 157	12 157,25
6 - 6	12 149 ?	12 147,04
7 - 7	12 138 ?	12 136,31

Analyse de vibration de la molécule Au Sn

La molécule Au Sn a été étudiée à l'aide du spectrographe de masse par M. ACKERMAN et ses collaborateurs (12).

I - Description d'ensemble du spectre

L'étude, dans différentes conditions de pression d'argon et de température, n'a permis de mettre en évidence aucun spectre moléculaire dû à l'étain pur. Le globule obtenu en chauffant des grains d'étain et d'or est très mobile. Il a dû, comme dans le cas du globule composé d'or et de germanium, être calé. Vers 2500°C, il se produit un phénomène d'apparence analogue à la caléfaction et le four est alors rapidement attaqué et percé. Mais dès 2000° C, était apparu un spectre composé, comme ceux des molécules Au Si et Au Ge, de deux systèmes (20), (fig. 11). Le système A, le plus rouge, est situé vers 8900° Å, c'est-à-dire à l'extrême limite de sensibilité du film I - R Kodak. Il ne comporte que deux pics dont un seul intense, mais semble se prolonger au-delà. Le système B (fig. 19) s'étend entre 6950 Å et 7500 Å. On n'observe que cinq têtes de ce système.

L'étain possède de nombreux isotopes naturels dont trois sont suffisamment abondants pour que le spectre qui leur correspond soit observable. Ces isotopes sont les isotopes 116 (abondance 14 %), 118 (abondance 24 %) et 120 (abondance 33 %)

II - Etude du système B

A haute dispersion (réseau de 2160 traits par millimètre) chacune de ces têtes fournit une séquence. La séquence $\Delta v = 0$ où l'effet isotopique ne se fait pas sentir est la plus nette (fig 20). Elle comprend six têtes doubles qui, pour les valeurs croissantes de v' et v'' , s'élargissent et deviennent de plus en plus floues. Les autres séquences sont beaucoup moins intenses. En allant du violet vers le rouge, on remarque deux à trois têtes certaines mais floues, puis une série de têtes plus nettes qui s'estompent peu à peu. Le manque de netteté de ces séquences nous a conduit à classer, non les têtes Q, mais les têtes R et ceci pour l'isotope le plus abondant, à savoir l'isotope 120 (tableau 9).

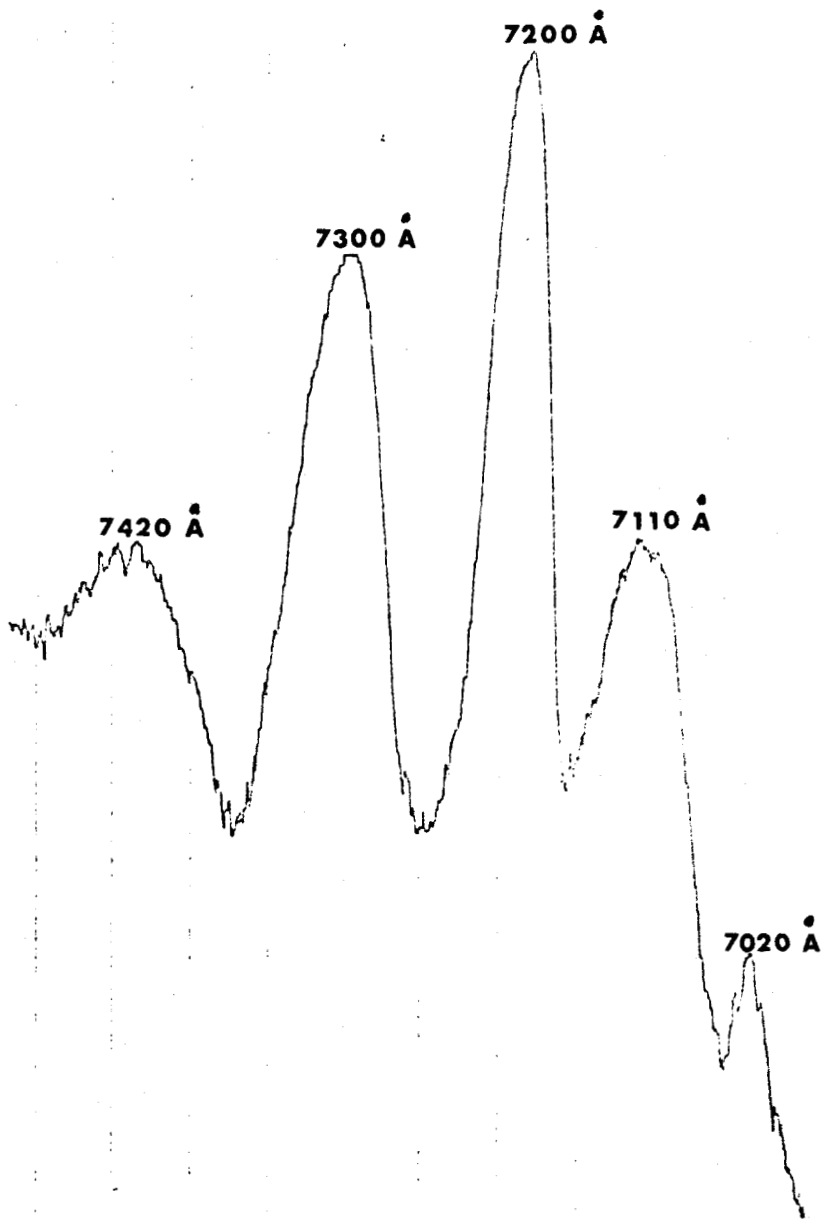


Fig 19 - Enregistrement du système B de la molécule AuSn

Molécule AuSn

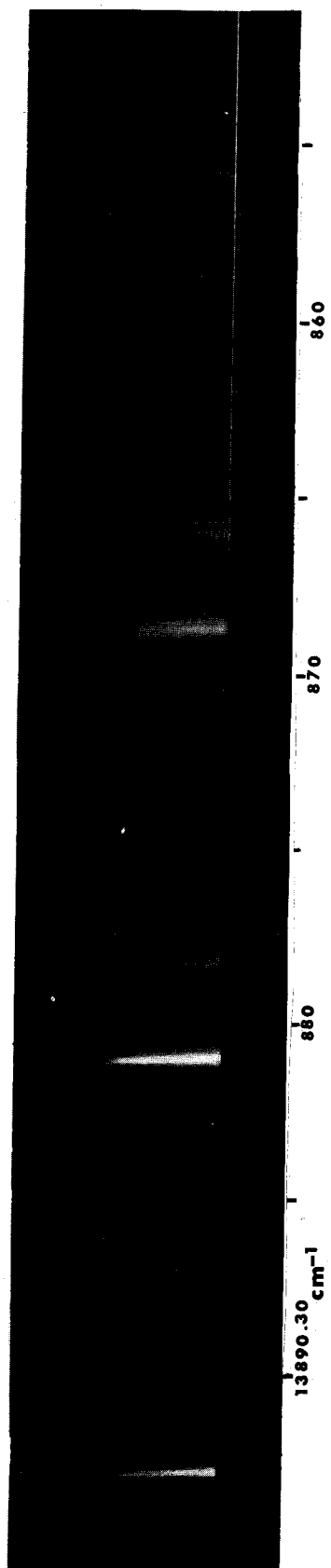


Fig 20 - Séquence $\Delta v = 0$ du système B

La précision des pointés est de l'ordre de $0,2 \text{ cm}^{-1}$ pour les premières têtes de la séquence principale. Pour les autres, elle atteint à peine $0,5 \text{ cm}^{-1}$. Pour les têtes floues, la précision de la mesure est nettement moins bonne ($1 \text{ à } 3 \text{ cm}^{-1}$). Au classement proposé, correspond la formule :

$$\nu = 13\,899,0 + \left\{ 179,0 \left(\nu' + \frac{1}{2}\right) - 1,44 \left(\nu' + \frac{1}{2}\right)^2 + 0,03 \left(\nu' + \frac{1}{2}\right)^3 \right\} \\ - \left\{ 190,4 \left(\nu'' + \frac{1}{2}\right) - 1,26 \left(\nu'' + \frac{1}{2}\right)^2 + 0,03 \left(\nu'' + \frac{1}{2}\right)^3 \right\} \quad (4)$$

Cette formule se vérifie avec un écart inférieur à $0,5 \text{ cm}^{-1}$ pour les séquences $\Delta\nu = \nu' - \nu'' = 0, +1$. Le manque de contraste, la difficulté d'attribuer une tête à l'un ou à l'autre des isotopes fait que les séquences $\Delta\nu = -1$ et $\Delta\nu = -2$ sont mal représentées par la formule (4). L'importance des écarts est due aussi au fait que nous avons classé les têtes R et non les raies zéro des bandes. Nous avons pu relever un certain nombre d'autres têtes et les attribuer à l'isotope 118 et à l'isotope 116 (tableau 10).

III - Etude du système A

Le système A situé à l'extrême limite de sensibilité du film infrarouge Kodak ne peut être étudié à l'aide du réseau de 2160 traits par millimètre qui n'a pas accès à cette région spectrale. Le réseau de 600 traits par millimètre n'a donné quant à lui aucun résultat utilisable.

Le tableau 11 donne les pointés (longueurs d'onde dans l'air et nombres d'ondes dans le vide) effectués sur un film obtenu avec le spectrographe Cojan.

Nous disposons, depuis très peu de temps, d'un monochromateur Jobin et Yvon H R S - 2 qui, muni d'un réseau de 610 traits par millimètre nous permet d'atteindre facilement cette zone. Le faisceau de lumière modulée est reçu à la sortie du monochromateur sur une cellule au sulfure de plomb dont le signal est envoyé dans un amplificateur synchrone construit par J. PRUVOST (21). Les résultats des mesures, obtenues à 3 cm^{-1} près, sont donnés par le tableau 11. Seule la séquence $\Delta\nu = 0$ a pu être étudiée dans le détail. D'après les nombres d'ondes calculés en supposant que les constantes de vibration des niveaux mis en cause sont les mêmes que précédemment, il semble que ces nombres représentent de façon satisfaisante les mesures.

Tableau 9

Nombres d'ondes des têtes R du système B de la molécule Au ¹²⁰Sn

v' - v''	v mesuré (cm ⁻¹)	v calculé (cm ⁻¹)	Remarques
1 - 0	14 069,3	14 069,04	
2 - 1	14 055,0	14 054,65	
3 - 2	14 040,4	14,040,01	
4 - 3	14 025,3	14 025,30	
5 - 4	14 010,4	14 010,32	
6 - 5	13 995,1	13 995,14	
7 - 6	13 979 ?	13 979,16	} très floues
8 - 7	13 963 ?	13 964,28	
9 - 8	13 946 ?	13 948,30	
0 - 0	13 893,2	13 892,76	
1 - 1	13 881,4	13 880,98	
2 - 2	13 869,2	13 868,22	
3 - 3	13 856,5	13 856,28	
4 - 4	13 843,3	13 843,36	floue
5 - 5	13 830 ?	13 830,06	très floue
0 - 1	13 705,4	13 704,76	
1 - 2	13 695,4	13 695,20	
2 - 3	13 685,5	13 685,08	
3 - 4	13 674,0	13 674,40	
4 - 5	13 662,2	13 663,16	
5 - 6	13 650,1	13 651,36	
6 - 7	13 637,5	13 639,00	
7 - 8	13 624 ?	13 626,48	} bandes très floues et peu contrastées
8 - 9	13 611 ?	13 612,60	
9 - 10	13 597 ?	13 598,56	
10 - 11	13 583 ?	13 583,96	

.../...

4 - 6	13 482	13 484,46	
5 - 7	13 469	13 473,98	
6 - 8	13 458	13 462,76	bandes peu
7 - 9	13 446	13 450,80	contrastées et très
8 - 10	13 434	13 438,10	nombreuses
9 - 11	13 421	13 424,66	(effet isotopique)
10 - 12	13 408	13 410,48	
11 - 13	13 395	13 395,56	
12 - 14	13 380 ?	13 379,90	
13 - 15	13 366 ?	13 363,50	
14 - 16	13 351 ?	13 346,36	

Tableau 10

Nombre d'ondes des têtes R des molécules isotopiques Au ^{118}Sn et Au ^{116}Sn

v'	v''	ν mesuré (cm^{-1})	Isotope	ν mesuré (cm^{-1})	ν calculé (cm^{-1})
4	4	13 842,6	116	0,7	0,6
5	5	13 829,3	116	0,7	0,8
0	1	13 704,4	118	1	1,2
1	2	13 694,3	118	1,2	1,4
2	3	13 684,4	118	1,1	1,6
		13 683,3	116	2,2	3,5
3	4	13 672,9	118	1,1	1,7
		13 670,7	116	3,3	3,9
4	5	13 660,9	118	1,3	1,7
5	6	non observée			
6	7	13 636,1	118	1,4	1,8
		13 634,8	116	2,7	4,2 ?
7	8	non observée			
8	9	13 607,9	116	3,1	4,5
9	10	13 594	116	3	4,6
10	11	13 581	118	2	4,7

On voit d'après ce classement que l'écart entre le $\Delta\nu$ mesuré et le $\Delta\nu$ calculé est assez important surtout pour les têtes correspondant à des valeurs élevées de v' et v'' . Cela est dû à ce que la formule (4) représente mal de tels niveaux.

Il existe deux autres séquences $\Delta v = + 1$ et $\Delta v = - 1$, mais le manque d'intensité ne nous permet pas de donner des valeurs, même très approximatives du début de ces séquences.

Nous espérons, en collaboration avec P. NIAY (22) reprendre cette étude avec le SISAM du laboratoire (23).

Tableau 11

Mesures à faible dispersion du système A

Têtes	λ air (Å)	ν vide (cm^{-1})
très floue	8986	11 125
nette	8810	11 348
très floue	8677	11 525

Mesures effectuées avec le spectrographe HRS - 2

ν' ν''	ν mesuré (cm^{-1})	ν calculé (cm^{-1})
0 - 0	11 362	11 362,0
1 - 1	11 351	11 350,6
2 - 2	11 337	11 338,1
3 - 3	11 327	11 325,5
4 - 4	11 315	11 312,6
5 - 5	11 296	11 299,3
6 - 6	11 284	11 285,6
7 - 7	11 273	11 271,5
8 - 8	11 257	11 257,1
9 - 9	11 238	11 242,3

Le nombre d'ondes ν calculé a été calculé en supposant que les constantes des niveaux de vibration du système A étaient les mêmes que celles des niveaux de vibration du système B.

ANALYSE DE VIBRATION DE LA MOLECULE Au Pb.

On découpe une plaquette de plomb dans une feuille de 2 mm d'épaisseur après avoir soigneusement gratté sa surface pour éliminer toute trace d'oxyde. Le plomb chauffé seul se volatilise très vite en émettant une lumière rouge foncée.

Le morceau de plomb, enveloppé dans une feuille d'or semble rester solide jusque vers 800° C. A cette température, une réaction très vive se produit et donne naissance à un globule très mobile qu'il a fallu caler. L'étude sous vide partiel a été rendue impossible, même en utilisant un four à deux sections, à cause de la volatilité du produit.

Le mélange or plomb porté à la température de 1800° C donne en plus des bandes de Pb_2 (24) un système de bandes intenses situées dans la région 6000 - 6500 Å. Ces bandes ne sont pas celles de Pb_2 , Pb O (25), Pb S (26). Elles n'existent que si l'or et le plomb sont simultanément en présence dans le four. Ce système unique (27) comporte une succession de bandes à peu près équidistantes et dégradées vers le rouge (fig. 20 et 21)

A grande dispersion, il apparaît une série de séquences assez pauvres (trois à quatre têtes chacune). Certaines de ces têtes sont difficilement mesurables avec précision. Ces têtes paraissent toutes simples. La structure de rotation est également très floue.

En effet, non seulement le spectre de l'or plomb est obtenu sous pression de gaz étranger mais encore le plomb est un mélange d'isotopes (tableau 12).

Tableau 12
Isotopes du plomb (15)

Isotopes	Masse	Abondance %
204	204, 037935	1,4
206	206, 039928	25,2
207	207, 041695	21,7
208	208, 042779	51,7

Spectre à faible dispersion

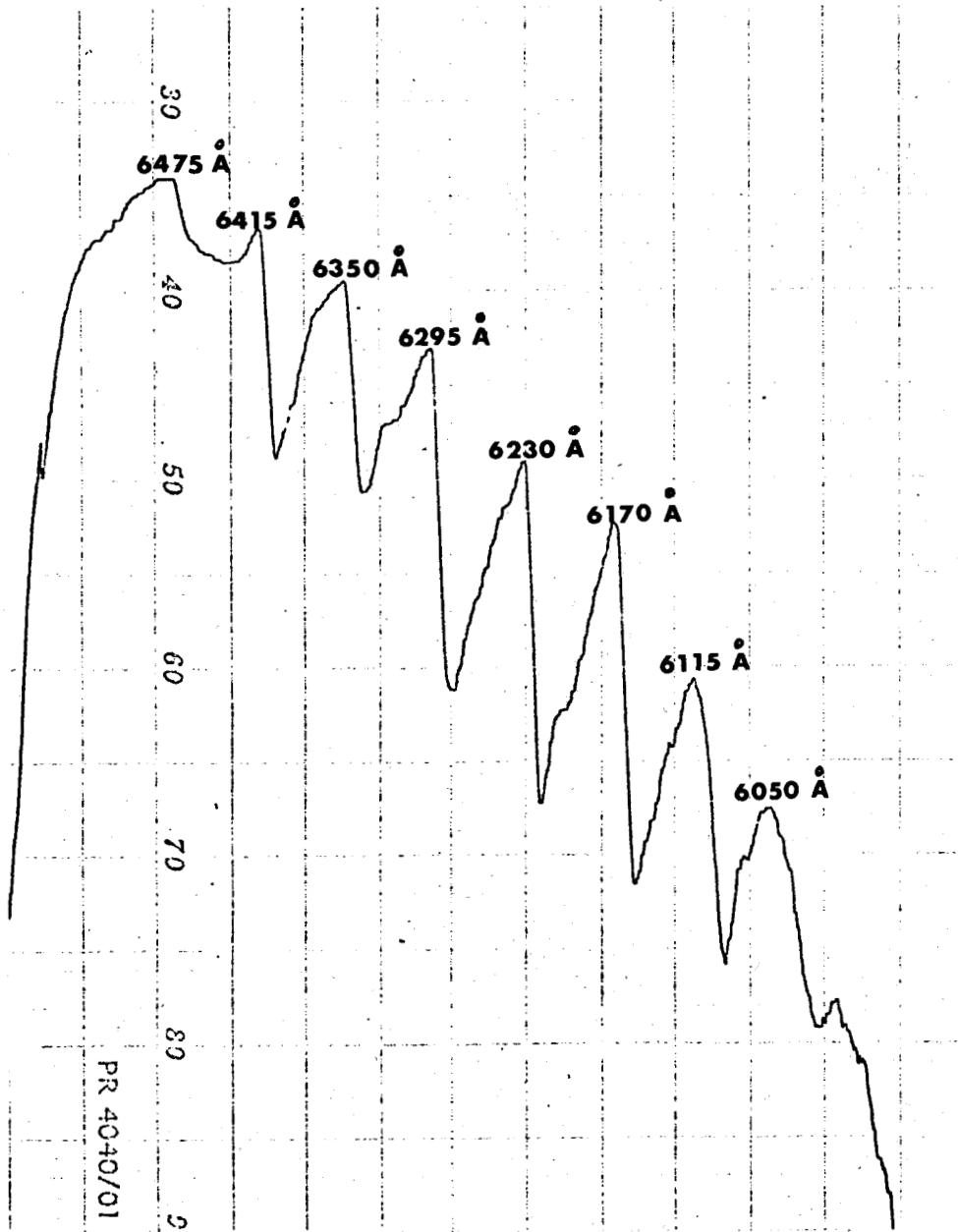
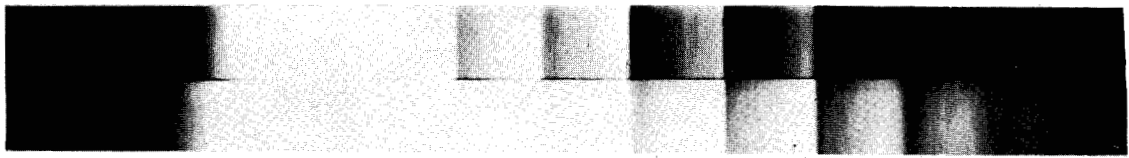


Fig 21 - Molécule AuPb

Pour la molécule Au Pb, le déplacement isotopique est faible ($\rho_{206}^{208} = 1,0023$; $\rho_{207}^{208} = 1,0011$). Il est assez petit pour nous empêcher d'observer, donc de pointer, les têtes correspondant aux divers isotopes, suffisant, toutefois, pour que les têtes soient floues et la structure de rotation illisible. Dans ces conditions, on ne peut guère espérer obtenir une précision des pointés meilleure que 1 cm^{-1} sauf pour quelques têtes très intenses.

Le tableau 13 donne le classement qui nous semble le meilleur. En effet, plusieurs séquences successives ayant des intensités à peu près équivalentes, il nous a été difficile de déterminer exactement la bande 0 - 0.

La formule

$$\begin{aligned} \nu = & 16\,357,6 + \left\{ 152,7 \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) - 0,9 \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 \right\} \\ & - \left\{ 158,6 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) - 0,6 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right\} \end{aligned} \quad (5)$$

vérifie ce classement, tout au moins pour les bandes dont le pointé est aisé, à mieux de 1 cm^{-1} près. Pour les autres, l'erreur entre la valeur mesurée et la valeur calculée augmente très rapidement avec le flou des bandes.

Tableau 13

Nombres d'ondes dans le vide des têtes de la molécule Au Pb

v'	v''	v mesuré (cm^{-1})	v calculé (cm^{-1})	Remarque
4	- 2	16 629 ?	16 634,0	
5	- 3	16 622 ?	16 622,7	bandes sûres mais
6	- 4	16 608 ?	16 610,8	très floues
1	- 0	16 505,4	16 505,7	
2	- 1	16 497,4	16 497,4	
3	- 2	16 489 ?	16 388,5	floue
4	- 3	16 478 ?	16 479,0	floue
0	- 0	16 354,8	16 354,8	
1	- 1	16 350,5	16 348,3	
2	- 2	16 343 ?	16 341,2	floue
0	- 1	16 197,7	16 197,4	
1	- 2	16 191 ?	16 192,1	floue
0	- 2	16 041,1	16 041,2	
1	- 3	16 036,6	16 037,1	
2	- 4	16 031,2	16 032,4	
3	- 5	16 025 ?	16 027,1	peu sûre
0	- 3	15 885,9	15 886,2	
1	- 4	15 884	15 883,2	
2	- 5	15 879	15 879,8	
3	- 6	non observée	15 875,7	
4	- 7	15 871	15 872	floue
0	- 4	15 732,3	15 732,4	
1	- 5	15 730,1	15 730,7	
2	- 6	non observée	15 728,4	
3	- 7	15 724,6	15 725,5	
4	- 8	15 721 ?	15 722,0	
5	- 9	non observée	15 717,9	
6	- 10	15 715 ?	15 713,2	très floue

1 - 6	15 580	15 579,3	
2 - 7	non observée	15 578,2	
3 - 8	15 576,5	15 576,5	
4 - 9	15 574	15 574,2	
5 - 10	15 569 ?	15 571,3	floue
6 - 11	15 565 ?	15 567,8	très floue.

Interprétation qualitative des spectres dans le cadre de l'approximation des orbitales moléculaires

Le modèle le plus pratique pour interpréter avec une précision qualitative raisonnable le spectre énergétique d'une molécule est celui des orbitales moléculaires (28). C'est généralement dans le cadre de cette approximation que l'on calcule quantitativement les niveaux d'énergie des molécules suffisamment légères. Pour les composés de l'or, il est hors de question d'effectuer un tel calcul théorique, par exemple à l'aide du champ auto-cohérent (29). Les moyens de calculs sont, à l'heure actuelle, encore inadaptés et il est probable, que pour d'aussi longs travaux, les processus variationnels présenteraient des problèmes de convergence insolubles.

Pourtant, même si des calculs quantitatifs ne peuvent être menés à bien, il nous a semblé nécessaire, d'aller au delà des résultats purement expérimentaux et d'essayer de donner des spectres obtenus une interprétation générale en termes d'orbitales moléculaires. On conçoit que nos raisonnements ne pourront être que qualitatifs et, de ce fait, la seule preuve de leur validité sera une concordance satisfaisante entre les conséquences tirées des hypothèses les plus plausibles et les résultats expérimentaux.

I - Diagramme de corrélation des orbitales moléculaires.

Le diagramme qui représente l'évolution de l'énergie des orbitales moléculaires en fonction de la distance internucléaire, en respectant les règles de non croisement entre orbitales de même symétrie, constitue le diagramme de corrélation des orbitales moléculaires et permet de les classer par ordre d'énergie croissante. Beaucoup de ces orbitales sont trop profondes pour prétendre jouer le moindre rôle dans les transitions de spectroscopie optique. Seules figureront, sur les diagrammes de corrélation, les orbitales les plus externes, c'est-à-dire celles qui ont une énergie supérieure à - 1 u. a. Soulignons que l'énergie des atomes neutres est fonction de l'état atomique considéré mais nous supposerons que l'ordre de ces états n'est pas modifié.

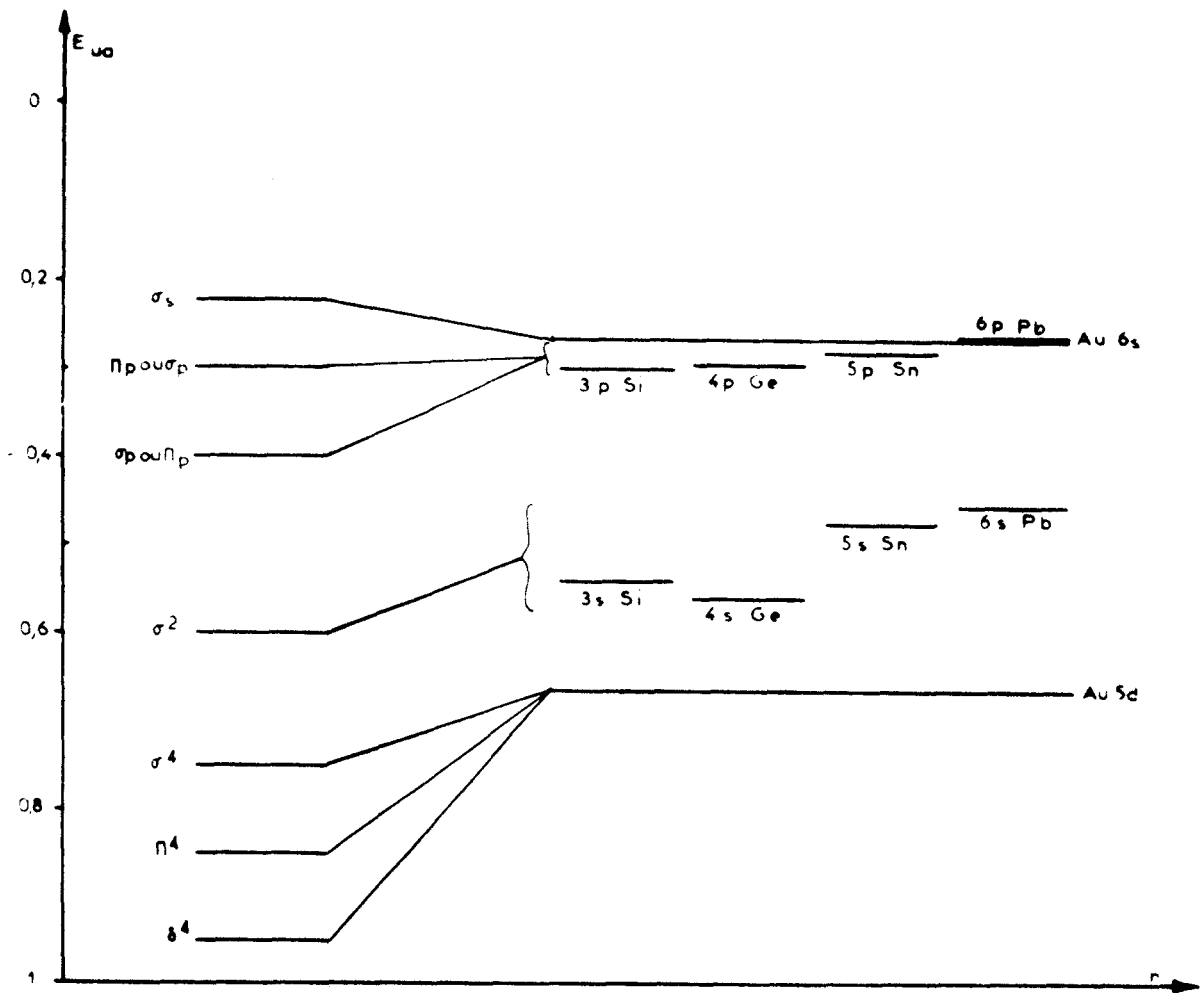


Fig 22 - Diagramme de corrélation

- Les valeurs des énergies des orbitales atomiques sont tirées des tables de FROESE (31) pour les orbitales dans un état fondamental.
- Les énergies des orbitales moléculaires sont empiriques.
- Un seul diagramme a été tracé pour les quatre corps.

Cette hypothèse est concevable si, comme nous le ferons, on ne considère que les états faiblement excités. Par ailleurs, les orbitales σ et π qui se rattachent, pour une distance internucléaire infinie, à un même niveau p atomique où elles sont alors dégénérées restent quasi dégénérées dans la molécule. Il n'est donc pas possible de savoir avec certitude laquelle est la plus basse des deux. D'après des résultats quantitatifs concernant d'autres molécules plus légères (30) leur ordre est fonction du nombre d'occupation de chacune des orbitales. Dans la suite, il sera nécessaire de considérer les deux cas lorsque le problème se posera.

La figure 22 représente schématiquement le diagramme de corrélation des composés de l'or avec les éléments de la colonne du carbone. En fait, le numéro atomique de l'or étant très élevé, l'atome uni de ces composés n'est généralement pas connu. Par conséquent, il a fallu limiter les diagrammes de corrélation au domaine qui s'étend des grandes distances internucléaires aux distances d'équilibre des molécules. Un seul diagramme a été tracé pour les quatre corps. De cette figure, nous pouvons tirer les enseignements suivants :

- Les configurations des quatre molécules étudiées sont :

Au Si	4 δ^4	9 π^4	16 σ^2	17 σ^2	+ 3 électrons de valence
Au Ge	5 δ^4	11 π^4	19 σ^2	20 σ^2	+ 3 électrons de valence
Au Sn	6 δ^4	13 π^4	22 σ^2	23 σ^2	+ 3 électrons de valence
Au Pb	8 δ^4	16 π^4	26 σ^2	27 σ^2	+ 3 électrons de valence.

Seules les orbitales les plus éloignées du cœur sont données.

- Les trois électrons de valence peuvent être placés dans les orbitales π_p et σ_p correspondant à la dernière orbitale p occupée dans l'atome de la famille du carbone et dans l'orbitale σ_s , généralement moins stable, se rattachant à l'orbitale 6s de l'or.

II - Détermination qualitative des plus bas états moléculaires

Bien que les molécules étudiées soient des molécules lourdes, nous supposerons pouvoir adopter les notations spectroscopiques du couplage de type $\Lambda - S$ (cas (a) ou (b) de Hund). En fait, l'interaction spin-orbite est importante et il serait plus juste de considérer que la molécule obéit aux conditions d'un cas intermédiaire entre (a) et (c), l'évolution étant d'autant plus accusée que la masse moléculaire est grande. Toutefois, dans les raisonnements élémentaires qui vont suivre, la distinction entre cas (a) et cas intermédiaire (a)-(c) ne s'impose pas, et, d'un point de vue qualitatif, nous conserverons pour l'instant la notation du cas (a).

Il faut préciser, enfin, que pour un état Σ , il faudrait parler de cas (b) au lieu de cas (a) mais cela ne présente pas de différence fondamentale du point de vue de la structure électronique. La position relative des orbitales quasi dégénérées π_P et σ_P conditionne l'ordre des états moléculaires. Deux possibilités sont donc à envisager:

- 1ère possibilité : l'orbitale π_P est plus stable que l'orbitale σ_P .

L'état fondamental est alors l'état $\pi_P^3 \ ^2\Pi_{3/2}$. Outre la seconde composante de ce doublet, les premiers états excités correspondent à une excitation d'un ou de deux électrons de l'orbitale π_P dans l'orbitale σ_P où plus haut dans l'orbitale σ_S . L'état $^2\Sigma^+$ de la configuration $\sigma_P^2 \sigma_S$ doit être également pris en considération, l'orbitale σ_P étant peu excitée par rapport à l'orbitale π_P . Sur la figure 23 (a) nous avons représenté un diagramme qualitatif indiquant la position approximative des termes électroniques issus de ces configurations. La figure 23 (b) donne leur position après des considérations très élémentaires (28) d'interactions de configuration. L'interaction entre les niveaux $^2\Pi$ correspondant aux configurations π_P^3 et $\pi_P \sigma_P^2$, la seconde étant diexcitée par rapport à la première, entraîne un abaissement substantiel de l'énergie des composantes de l'état $^2\Pi$ de la configuration π_P^3 . Par contre, l'effet d'élévation de l'état $\pi_P \sigma_P^2 \ ^2\Pi$ est contrecarré par l'interaction avec des états plus excités de même espèce.

De même, l'interaction entre les états $^2\Sigma^+$ de configurations respectives $\pi_P^2 \sigma_P$ et $\sigma_P^2 \sigma_S$ sera cause d'une diminution de l'énergie de l'état inférieur $\pi_P \sigma_P \ ^2\Sigma^+$. Toutefois, l'écart entre les énergies non perturbées des états $^2\Sigma^+$ est plus grand que celui entre les états $^2\Pi$ où la diexcitation est mixte. Il est donc probable que l'effet d'interaction sera plus faible pour les états $^2\Sigma^+$ que pour les états $^2\Pi$. Par ailleurs, les trois états de la configuration $\pi_P^2 \sigma_P$ autres que les états $^2\Sigma^+$ seront pratiquement inaffectés par les effets d'interaction dus à la configuration monoexcitée $\pi_P^2 \sigma_S$.

- 2ème possibilité : l'orbitale σ_P est plus stable que l'orbitale π_P

L'état fondamental est alors l'état $^2\Pi_{1/2}$ de la configuration $\sigma_P^2 \pi_P$ et le premier état excité, l'état $^2\Pi_{3/2}$. Les premières configurations excitées sont $\sigma_P \pi_P^2$, π_P^3 puis, plus haut $\sigma_P^2 \sigma_S$. Des raisonnements analogues à ceux du cas précédent permettent de passer de la figure 24 (a) (sans interaction de configuration) à la figure définitive (24 b).

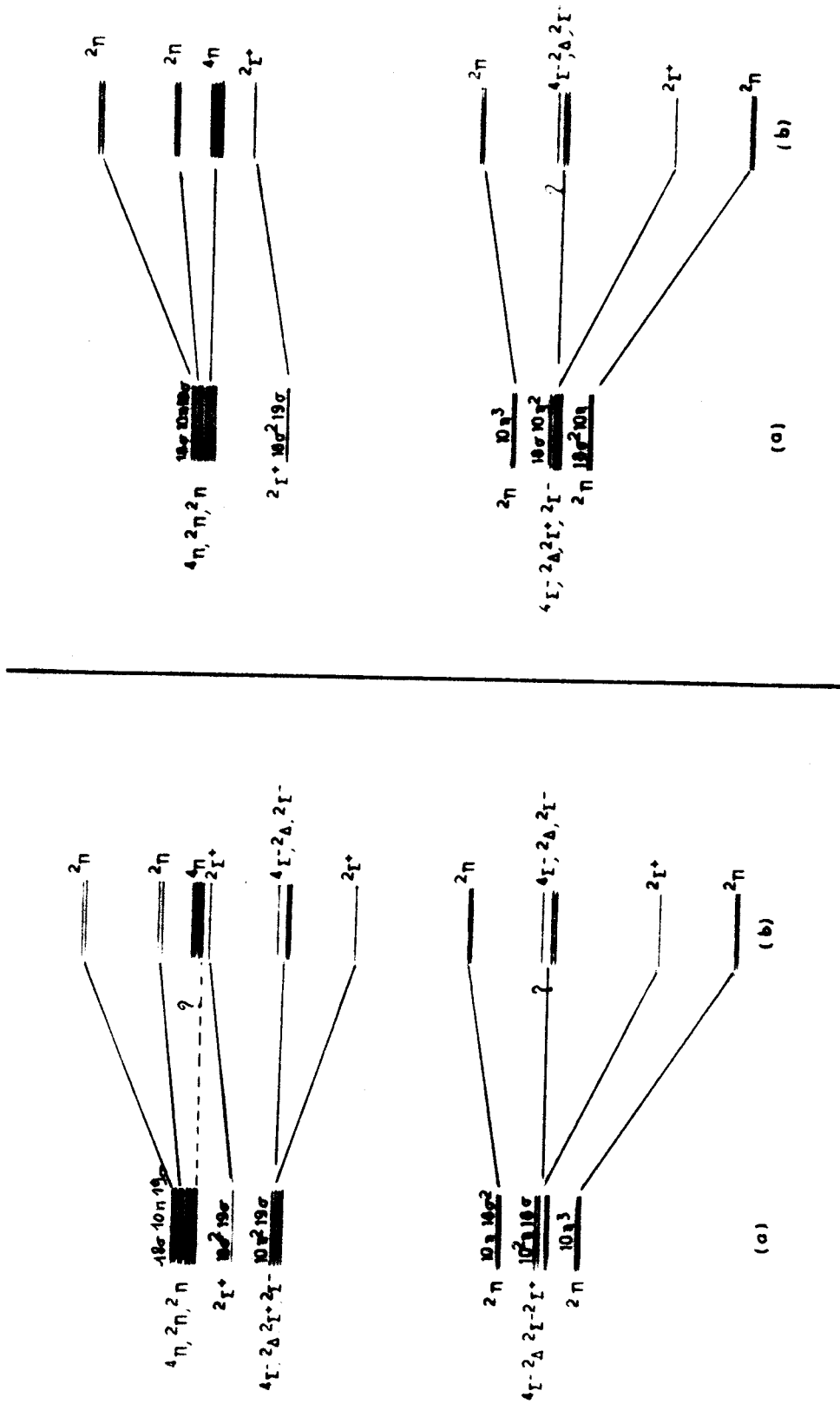


Fig 23 - 1^{ère} possibilité

Fig 24 - 2^{ème} possibilité

Position approximative des termes électroniques issus des configurations

Dans les deux possibilités que nous venons de considérer, aussi probables l'une que l'autre, nous obtenons un état $^2\Pi$ à deux composantes comme état fondamental et un premier état excité de symétrie $^2\Sigma^+$. La seule différence entre les deux possibilités est que le doublet $^2\Pi$ est régulier pour la configuration $\sigma_p^2 \pi_p$ et inversé pour la configuration π_p^3 .

III - Interprétation de l'aspect des spectres obtenus.

Les résultats précédents prévoient que le spectre de basse énergie de chaque composé doit être formé d'un ensemble de deux transitions analogues $^2\Sigma^+ - ^2\Pi_{3/2}$ et $^2\Sigma^+ - ^2\Pi_{1/2}$ sans qu'il soit possible de savoir quelle est la transition la plus énergétique des deux. C'est bien ainsi que se présentent les spectres observés. Exceptionnellement, celui de la molécule la plus lourde (Au Pb) pour lequel n'apparaît qu'un seul système dans la zone spectrale correspondant à la sensibilité des films utilisés n'offre pas l'aspect attendu.

Bien sûr, seule une étude de rotation peut nous renseigner efficacement sur la nature des états de transition. Cette analyse sera entreprise ultérieurement. Auparavant, nous allons nous préoccuper du spectre de la molécule Au Pb à partir de la comparaison des résultats obtenus pour les différents composés.

La figure 25 représente la position des systèmes observés de chaque composé en fonction de la masse moléculaire de ce composé. Pour les trois molécules les plus légères, cette figure fait apparaître directement la variation du dédoublement spin-orbite des états $^2\Pi$. Comme il fallait s'y attendre, le dédoublement croît en même temps que le numéro atomique de l'atome combiné avec l'or, puisque les molécules formées s'approchent de plus en plus du cas (c) de Hund. Cette variation est assez régulière pour qu'on puisse tracer deux courbes A et B réunissant les points correspondant aux systèmes connus A et B et extrapoler la courbe A pour obtenir une position approximative du deuxième système de la molécule Au Pb (s'il existe). On trouve que ce système doit apparaître aux environs de $\nu = 8000 \text{ cm}^{-1}$, c'est-à-dire dans l'infrarouge hors des zones de sensibilité de nos films.

Effectivement, une exploration à faible résolution effectuée à l'aide du monochromateur Jobin et Yvon du type H R S, dont nous avons pu disposer en fin de notre travail, nous a permis de découvrir un système présentant les caractéristiques cherchées dans la région 8800 cm^{-1} . Une étude ultérieure, à haute résolution au moyen du spectromètre S.I.S.A.M. construit au laboratoire (23) nous permettra de vérifier avec certitude que ce système appartient bien au spectre de la molécule Au Pb.

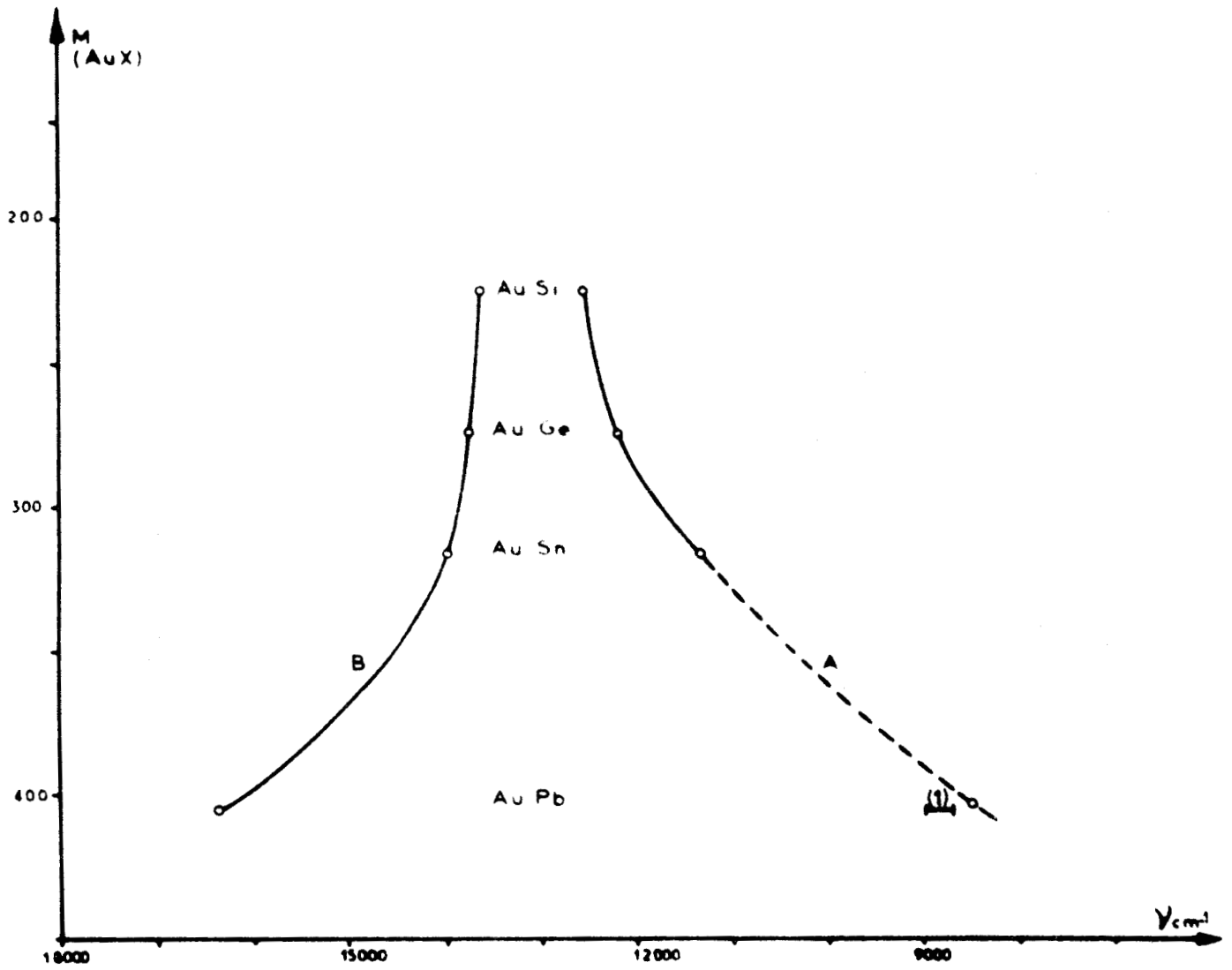


Fig 25 - Position des systèmes observés
 (1)-2^{ème} système attribué à la molécule Au Pb

IV - Interprétation du dédoublement spin-orbite

- Position du problème et méthode d'étude

Le dédoublement spin-orbite des états $^2\Pi$ est dû à l'occupation de l'orbitale π_P . En termes L.C.A.O. (29) et d'après le diagramme de corrélation, cette orbitale π_P doit être dominée par le caractère n p de la dernière orbitale atomique de l'élément X de la colonne du carbone entrant dans la composition de la molécule étudiée. Mais comme π_P est une orbitale de valence, elle contient certainement une forte proportion d'orbitale $5d\pi$ de l'or dont l'énergie est voisine. Nous supposons que la contribution des autres orbitales atomiques est négligeable et nous poserons :

$$\pi_P (\text{Au X}) = a [np \pi_{(X)}] + b [5d \pi_{(\text{Au})}] \quad (6)$$

Dans l'hypothèse du champ axial, le hamiltonien électronique de la molécule est la somme de l'énergie cinétique des particules (noyaux et électrons) et de leurs diverses énergies potentielles d'interactions coulombiennes. L'interaction électrostatique réelle entre électrons V_{ee} est toutefois remplacée par un effet d'écran à symétrie axiale $(V_{ee})_n$.

Dans cette approximation, les états provenant d'une même configuration sont dégénérés. Cette dégénérescence peut être levée en faisant intervenir les effets de perturbation en commençant par les plus importants. Dans les molécules que nous étudions, la perturbation due à l'interaction spin-orbite est du même ordre que la différence $[V_{ee} - (V_{ee})_n]$, couplage intermédiaire aux cas (a) et (c).

En toute rigueur, il faudrait traiter simultanément les deux perturbations. Mais la configuration π_P^3 (ou $\sigma_P^2 \pi_P$) ne donnant qu'un seul état par intervention de la répulsion électronique, cet état se dédoublant sous l'action de l'effet spin-orbite, il suffira, du moins d'un point de vue qualitatif, d'étudier ce dédoublement dans la base des fonctions non perturbées du hamiltonien axial.

- Déduction de la composition L C A O de l'orbitale π_P à partir du dédoublement spin-orbite.

En coordonnées cylindriques (ρ, z, ϕ) le hamiltonien de perturbation spin-orbite peut s'écrire, si l'énergie potentielle U est indépendante de ϕ (32) :

$$H_{so} = - \frac{i \hbar^2}{(2cm)^2} \sum_i \frac{1}{\rho_i} \frac{\partial U}{\partial \rho_i} \frac{\partial}{\partial \phi_i} \sigma_{zi} \quad (7)$$

où la sommation porte sur tous les électrons et où σ_{zi} désigne l'opérateur de projection de spin pour le ième électron.

En supposant que la fonction d'onde de l'état $^2\Pi$ peut être bien représentée par une seule configuration ($\sigma_p^2 \pi_p$ ou π_p^3 selon le cas), on obtient l'écart entre les deux composantes du doublet :

$$\Delta E_{so} = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \langle \pi_p \left| \frac{1}{\rho} \frac{\partial U}{\partial \rho} \right| \pi_p \rangle \quad (8)$$

Compte tenu de la composition L C A O de l'orbitale moléculaire π_p , il vient :

$$\Delta E_{so} = \langle a [n_p \pi(X)] + b [5d \pi(Au)] \left| \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \frac{1}{\rho} \frac{\partial U}{\partial \rho} \right| a [n_p \pi_X] + b [5d \pi(Au)] \rangle \quad (8 - 1)$$

En négligeant les éléments non diagonaux dans la base atomique de l'opérateur spin orbite, il reste :

$$\Delta E_{so} = \left[a^2 \langle [n_p \pi(X)] \left| \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \frac{1}{\rho} \frac{\partial U}{\partial \rho} \right| [n_p \pi(X)] \right. \\ \left. + b^2 \langle [5d \pi(Au)] \left| \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \frac{1}{\rho} \frac{\partial U}{\partial \rho} \right| [5d \pi(Au)] \right] \quad (8 - 2)$$

Au voisinage immédiat du noyau, l'influence de l'autre peut être négligée, ce qui nous permet, dans ces régions, d'assimiler $U(\rho)$ à l'énergie potentielle atomique $U(r)$. Dans ces conditions, les éléments matriciels de la formule précédente peuvent être tirés de travaux concernant les atomes. Ils valent en effet (33) :

$$\langle \chi(X) \left| \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \frac{1}{\rho} \frac{\partial U}{\partial \rho} \right| \chi(X) \rangle \# \langle \chi(X) \left| \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial r} \right| \chi(X) \rangle = \alpha_a^{[\chi(X)]} = n A_{at} \quad (9)$$

où n désigne le nombre d'électrons non appariés dans la couche ouverte qui est la cause de la désintégration spin orbite) tandis que A_{at} représente la constante de spin orbite caractéristique du terme atomique étudié. Ceci nous permet d'écrire :

$$\Delta E_{so} = a^2 \alpha [n_p \pi(X)] + b^2 \alpha [5d \pi(Au)] \quad (10)$$

Les constantes α peuvent être tirées des résultats expérimentaux présentés dans les tables de MOORE (34) ou celles de LANDOLT - BORNSTEIN (35). Les dédoublements spin-orbite dans les molécules étudiées se déduisent de l'analyse de nos spectres. Compte-tenu de la condition de normalisation de la fonction d'onde, la formule ci-dessus permet de calculer la composition L C A O de l'orbitale π_p . Toutes ces valeurs figurent dans le tableau 14.

- Discussion des résultats

Si nos hypothèses ne sont pas trop grossières, nous devons constater que la constante d'interaction spin-orbite déterminée expérimentalement dans la molécule Au X a une valeur intermédiaire entre les coefficients α des couches atomiques n p $\pi_{(X)}$ et 5 d $\pi_{(Au)}$. C'est ce qui se trouve effectivement confirmé par les valeurs du tableau 14.

Un critère plus sensible de la validité de nos approximations est la composition L C A O de l'orbitale π_p . Cette orbitale étant en corrélation avec l'orbitale atomique n p $\pi_{(X)}$, il est logique de penser qu'elle doit être dominée par ce caractère np π dans la molécule. De plus, en tant qu'orbitale de valence, elle peut contenir un fort caractère 5 d $\pi_{(Au)}$. De ce point de vue, les résultats sont tout à fait satisfaisants pour les trois molécules les plus légères. On remarquera en particulier la décroissance régulière du coefficient L C A O qui traduit la participation de l'orbitale 5 d $\pi_{(Au)}$ à la formation de l'orbitale π_p lorsque le numéro atomique de l'élément appartenant à la colonne du carbone augmente. Ce phénomène est certainement à mettre en relation avec l'accroissement correspondant de la différence d'énergie entre les orbitales n p $\pi_{(X)}$ et 5 d $\pi_{(Au)}$.

Par contre, les valeurs de a et b obtenues dans le cas de la molécule Au Pb ne sont pas cohérentes avec les précédentes. On trouve même que b est supérieure à a. Ce changement peut difficilement être expliqué. On peut mettre en doute la validité des valeurs de a et b calculées. En effet, plusieurs hypothèses deviennent caduques dans le cas de la molécule Au Pb. Les deux atomes composants présentent un type de couplage proche du couplage jj. Dans ces conditions, il est peu plausible de considérer l'interaction spin-orbite comme une perturbation. De plus, la valeur $\Delta E_{so} = 8000 \text{ cm}^{-1}$ n'est pas connue avec toute la précision souhaitable. Enfin, rien ne s'oppose à ce qu'il y ait effectivement un changement de structure de l'orbitale π_p pour des causes qui n'apparaîtraient pas clairement avec les données élémentaires qui sont en notre possession. Cette exception mise à part, les résultats de cette étude nous semblent satisfaisants. Ils confirment notre interprétation des spectres obtenus.

Tableau 14

X	$\alpha [np \pi(X)] \text{ cm}^{-1}$	$\alpha [5d \pi(\text{Au})] \text{ cm}^{-1}$	$A_{\text{mol}} = \Delta E_{\text{so}} \text{ cm}^{-1}$	a	b
Si	148,8	4 910	1 071 (*)	0,90	0,44
Ge	939,9	4 910	1 554	0,92	0,40
Sn	2 285,1	4 910	2 551	0,95	0,32
Pb	12 310	4 910	$\approx 8\ 000$ (* *)	0,65	0,76

(*) valeur déterminée à partir de BARROW, GISSANE et TRAVIS (17)

(* *) valeur connue avec une précision insuffisante. L'étude du spectre à haute résolution n'a pas encore été faite.

Les constantes d'interaction spin orbite A_{mol} sont égales à ΔE_{so} d'après la formule $\Delta E_{\text{so}} = A_{\text{mol}} \Lambda (\Sigma' - \Sigma'')$.

C H A P I T R E III

ETUDE DE LA STRUCTURE DE ROTATION
DES BANDES O-O DES MOLECULES
AuSi et AuGe

RAPPELS THEORIQUES

I - Transition ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$

De nombreux auteurs ont déjà étudié en détail les transitions du type ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$. Nous nous contenterons donc d'en rappeler les caractéristiques essentielles. Pour un état ${}^2\Pi$, appartenant au cas (a) de Hund, les termes spectraux peuvent être écrits (36) :

$$\begin{aligned} \text{Niveau } {}^2\Pi_{1/2} : \quad F''_{1c} &= -\frac{A}{2} + \frac{a}{2} (J + \frac{1}{2}) + B_{\text{eff}} J (J + 1) - D_v J^4 \\ F''_{1d} &= -\frac{A}{2} - \frac{a}{2} (J + \frac{1}{2}) + B_{\text{eff}} J (J + 1) - D_v J^4 \end{aligned} \quad (11)$$

$$\text{Niveau } {}^2\Pi_{3/2} : \quad \left. \begin{array}{l} F''_{2c} \\ F''_{2d} \end{array} \right\} = \frac{A}{2} + B_{\text{eff}} J (J + 1) - D_v (J + 1)^4$$

avec $B_{\text{eff}} = B_v (1 + \frac{B_v}{A\Lambda} + \dots)$ où B_v est une constante de rotation pour le niveau v , A la distance des deux sous systèmes. La constante a représente le dédoublement Λ du niveau ${}^2\Pi_{1/2}$. Ce dédoublement a été négligé pour le niveau ${}^2\Pi_{3/2}$ (37). Les indices c et d donnent la parité des sous niveaux dûs au dédoublement Λ (respectivement parité positive et négative).

Pour un état ${}^2\Sigma^+$, MULLIKEN (36) donne les valeurs suivantes pour les termes spectraux :

$$\begin{aligned} J = K + \frac{1}{2} \quad F'_{1} &= \frac{1}{2} \gamma K + B_v K (K + 1) - D_v K^2 (K + 1)^2 \\ J = K - \frac{1}{2} \quad F'_{2} &= -\frac{1}{2} \gamma K + B_v K (K + 1) - D_v K^2 (K + 1)^2 \end{aligned} \quad (12)$$

où γ désigne le dédoublement de spin.

Si l'on tient compte de ces dédoublements; six branches pour chaque sous système sont possibles. En effet, dans le cas (a), la règle de sélection $\Delta K = 0, \pm 1$ n'est plus rigoureuse, les branches correspondant à $\Delta K = \pm 2$ peuvent apparaître ; il s'ensuit que toutes les transitions en accord avec $\Delta J = 0, \pm 1$ et $c \leftrightarrow d$ sont possibles et apparaissent avec des intensités comparables. Les six branches de chaque sous système sont notées $R_{11}, P_{11}, Q_{11}, R_{21}, Q_{21}, P_{21}; R_{22}, P_{22}, Q_{22}, R_{12}, Q_{12}, P_{12}$.

Les lettres P, Q, R indiquent que $\Delta K = -1, 0, +1$. Les deux chiffres, placés en bas et à droite du nom de la branche donnent respectivement les sous niveaux supérieurs et inférieurs concernés par la transition considérée. On peut aussi y ajouter en haut et à gauche l'exposant P, Q, R suivant que $\Delta J = -1, 0, +1$.

Tandis que dans les bandes des molécules Au Si (fig 13 et 14), Au Sn (fig 19) et sans doute Au Pb (bien que dans le cas de cette molécule, aucune tête double n'a été observée) on ne voit apparaître aucune bande attribuable à $\Delta K = \pm 2$, quelques raies de cette branche semblent exister faiblement dans le spectre de la molécule Au Ge (fig 17 et 18). C'est la seule explication qui a pu être trouvée pour les têtes dites simples dont le classement est identique à celui des têtes Q intenses de la molécule Au ^{74}Ge . On peut dire qu'aucune de ces molécules n'atteint le cas (a) de Hund mais, il nous semble que la molécule Au Ge s'en rapproche le plus.

Pour un couplage de spin faible, les termes spectraux de l'état $^2\Pi$ peuvent être mis sous la forme suivante, si on néglige le dédoublement Λ :

$$\begin{aligned} F_{1c} = F_{1d} &= -\frac{A}{2} + B'_{\text{eff}} J(J+1) - D'_{\text{v}} J^2 (J+1)^2 \\ F_{2c} = F_{2d} &= +\frac{A}{2} + B'_{\text{eff}} J(J+1) - D'_{\text{v}} J^2 (J+1)^2 \end{aligned} \quad (11 - 1)$$

Si nous négligeons le dédoublement de spin de l'état $^2\Sigma^+$ et puisque nous n'observons la structure de rotation que pour des valeurs de J élevées, nous pouvons admettre que les nombres d'onde des raies des branches de la transition $^2\Sigma - ^2\Pi$ sont données par les formules :

$$\nu = \nu_{00} + (B'_{\text{v}} + B''_{\text{v}}) m + (B'_{\text{v}} - B''_{\text{v}}) m^2 - 2(D'_{\text{v}} + D''_{\text{v}}) m^3 - (D'_{\text{v}} - D''_{\text{v}}) m^4 \quad (13)$$

avec $m = J + 1$ pour les branches R

$m = -J$ pour les branches P

$$\nu = \nu_{00} - (B'_{\text{v}} - B''_{\text{v}}) m + (B'_{\text{v}} + B''_{\text{v}}) m^2 - 2(D'_{\text{v}} + D''_{\text{v}}) m^3 - (D'_{\text{v}} - D''_{\text{v}}) m^4 \quad (14)$$

avec $m = J$ pour les branches Q.

Nous supposons que la transition est du type $^2\Sigma_{(b)} - ^2\Pi_{(a)}$, la valeur de Ω (cas (c) de Hund) n'a d'importance en ce qui concerne cette transition que pour la nomenclature des branches, les équations précédentes étant les mêmes pour les niveaux $\frac{1}{2}$ et $\frac{3}{2}$.

II - Numérotation des raies

Nous ne tiendrons pas compte des raies de la branche Q. En effet, les valeurs obtenues de B'_e et B''_e étant très peu différentes, les raies de rotation des branches Q sont très serrées (par exemple, pour la molécule Au Si, la raie de rotation $J = 100$ n'est située qu'à 2 cm^{-1} de la raie zéro). De plus, dans la zone où nous commençons à observer la structure de rotation, le calcul des intensités des raies à l'aide des facteurs de Höln - London (38) montre que cette intensité est très petite par rapport à celle des raies des autres branches.

Dans la formule donnant les nombres d'onde des raies de rotation des branches R et P, nous négligerons, dans un premier stade, les termes du troisième et du quatrième degré. L'équation obtenue peut être mise sous la forme :

$$\nu = \nu_t - (B''_v - B'_v) (m - m_t)^2$$

où ν_t et m_t représentent respectivement le nombre d'onde de la tête de bande et le numéro de la raie de rotation correspondant à cette tête.

$$\text{D'où : } \sqrt{|\nu - \nu_t|} = (m - m_t) \sqrt{|B'_v - B''_v|} \quad (15)$$

On voit, à partir de cette équation, que le tracé de $y = \sqrt{|\nu - \nu_t|}$ en fonction d'un numérotage arbitraire des raies ($x = m - m_t - n$) sera une droite de pente $\sqrt{|B''_v - B'_v|}$ dont l'intersection avec l'axe des x permet de déterminer n avec une bonne précision (quelques unités). La valeur $x + n$ représentera alors le numéro de la raie compté à partir de la tête. Si on connaît la raie zéro, un calcul simple permettra ensuite d'obtenir la numérotation exacte.

La précision des pointés est telle que l'échelle de la courbe est insuffisante. Malgré la valeur élevée de J, il nous a été impossible de mettre en évidence, par le seul tracé de cette courbe, la distorsion centrifuge.

III - Détermination des constantes de rotation

La valeur de $|B''_v - B'_v|$ étant déterminée, le sens du dégradé nous permet de dire, dans le cas des molécules étudiées que la valeur de B'_v est inférieure à celle de B''_v . Si l'une des constantes n'est pas connue, il est en général impossible de déterminer avec une bonne précision la valeur de l'autre, quoique la méthode indiquée par J. SCHILTZ (2) permette dans certains cas favorables un calcul approximatif.

Pour les molécules étudiées dans ce mémoire, nous avons la chance de posséder une tête Q qui, si l'on néglige les termes du troisième et du quatrième degré pour la raie correspondant à la tête et si on admet que la tête Q se trouve exactement sur la raie zéro de la bande, permet de déterminer B'_v et B''_v avec la formule suivante (2):

$$\nu_R - \nu_Q = \frac{2 B'_v B''_v}{B''_v - B'_v} \quad (16)$$

B'_v et B''_v connus, il nous faut maintenant, calculer B'_e et B''_e constantes de rotation à l'équilibre (39) (40).

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

avec $\alpha_e = \frac{6}{\omega_e} \left(\sqrt{\omega_e x_e B_e^3} - B_e^2 \right)$

$$B_e = \frac{h}{8 \pi^2 c \mu r_e^2}$$

La structure de rotation n'ayant pu être étudiée que pour les branches R et P de la bande 0 - 0, il nous est impossible de déterminer la valeur de α_e par la première de ces formules, mais, le coefficient α_e étant petit par rapport à la constante B_e , nous pouvons utiliser la seconde en y remplaçant B_e par B_v . Ainsi que nous le verrons dans les chapitres suivants, cette approximation est justifiée.

Les autres constantes de rotation peuvent maintenant être déterminées en utilisant les formules de DUNHAM (19) :

$$D_v = D_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

$$D_e = \frac{4 B_e^3}{\omega_e^2} \quad (18)$$

$$\beta_e = D_e \left(\frac{8 \omega_e x_e}{\omega_e} - \frac{5 \alpha_e}{B_e} - \frac{\alpha_e^2 \omega_e}{24 B_e^2} \right)$$

D_e est la constante de distorsion centrifuge à ne pas confondre avec l'énergie de dissociation.

On peut aisément vérifier que la valeur de D_e est trop faible pour que $\sqrt{\nu - \nu_t}$ s'écarte d'une droite. Mais si l'effet de D_e est nettement supérieur à l'erreur de mesure, on peut procéder à une vérification expérimentale.

Analyse de la structure de rotation de la
bande 0 - 0 de la molécule Au Si

La durée de la pose nécessaire à l'obtention du système B de la molécule Au Si ne nous a pas permis de travailler à une pression inférieure à 400 mm de mercure. Malgré cela, il nous a été possible d'obtenir une structure de rotation nette de la bande 0 - 0. L'étendue de la structure de rotation permettait des mesures précises, alors que, dans les séquences $\Delta v = + 1$ et $\Delta v = - 1$, ont été observées seulement quelques rares raies de rotation floues et peu intenses n'autorisant pas de mesures.

I - Description de la structure de rotation.

Les mesures des premières raies visibles de la bande 0 - 0 sont rendues difficiles d'abord à cause du faible écart existant entre deux composantes successives, ensuite à cause de la présence des autres têtes de bandes appartenant à la séquence $\Delta v = 0$.

Les raies situées au delà des dernières têtes visibles de cette séquence sont tantôt floues, tantôt nettes et parfois se dédoublent en raies R et P d'intensités différentes (précision des pointés de l'ordre de $0,1 \text{ cm}^{-1}$ en général). La succession des zones nettes et floues donnent au spectre l'allure d'un phénomène du type battement dont les minima sont très flous (période environ 12 cm^{-1}).

A fur et à mesure que les raies s'éloignent de la tête, ce phénomène de battement tend à disparaître, les raies s'élargissent et deviennent de plus en plus floues. Le tableau 15 donne les nombres d'onde de ces raies.

Il est relativement rare que nous puissions séparer les raies R et les raies P. C'est pour cette raison que nous ne donnons, dans la colonne voisine de celle des mesures que les valeurs de J_P correspondantes.

II - Calcul des constantes de rotation

Le tracé de la courbe $\sqrt{v - v_t}$ ne nous permet pas de mettre nettement en évidence la distorsion centrifuge bien que les numéros des dernières raies de rotation soient élevés (environ 200).

Tableau 15

Nombres d'ondes des raies P de la bande 0 - 0 de la molécule Au Si

ν mesuré cm ⁻¹	J _P	ν mesuré cm ⁻¹	J _P	ν mesuré cm ⁻¹	J _P	ν mesuré cm ⁻¹	J _P
13 625,5	34	13 607,1	89	13 579,8	143	13 536,2	204
25,2	35			79,1	144	35,4	205
24,9	36			78,4	145	34,6	206
24,7	37	13 606,6	91	77,7	146	33,8	207
24,5	38	06,1	92	77,1	147	32,8	208
24,2	39	05,7	93	76,5	148	32,1	208
23,9	40	05,1	94	75,8	149		
				75,1	150		
				74,4	151	13 528,5	213
				73,8	152	27,6	214
13 622,8	45	13 604,6	96				
22,5	46	04,0	97				
22,2	47	03,5	98				
21,9	48	03,0	99	13 570,2	158	13 526,6	216
21,6	49	02,6	100	69,5	159	25,7	217
21,4	50	02,0	101	68,4	160	24,7	218
21,1	51	01,5	102	68,1	161		
		01,0	103	67,3	162		
13 620,1	54			66,8	163		
19,9	55			65,8 ?	164		
		13 599,1	107	65,5	165		
		98,6	108	64,8	166		
13 619,2	57	98,1	109	64,0	167		
18,9	58	97,5	110	63,3	168		
18,6	59			62,6	169		
18,3	60			61,9	170		
		13 596,3	113	61,2	171		
		95,8	114	60,3	172		
13 617,5	62	95,3	115	59,9	173		
17,2	63			59,2	174		
17,0	64			58,4	175		
16,8	65	13 593,1	119				
16,3	66	92,5	120				
15,9	67	92,1	121	13 556,5	178		
15,4	68	91,4	122				
		90,8	123				
13 613,9	72	90,2	124	13 554,2	181		
13,7	73	89,7	125	53,4	182		
13,3	74	89,2	126	52,6	183		
12,8	75	88,5	127	51,8	184		
		88,1	128	51,0	185		
		87,5	129	50,3	186		
13 611,3	79	87,2	130	49,4	187		
10,9	80	86,8	131	48,5	188		
10,5	81	86,1	132				
09,9	82	85,5	133				
		84,9	134	13 540,2	199		
		84,3	135	39,2	200		
13 608,9	85	83,7	136	38,3	201		
08,5	86	83,1	137				
08,1	87	82,3	138				
07,6	88			13 537,2	203		

Ce phénomène de distorsion centrifuge, est mis en évidence sur la courbe donnée par la figure 26(a). Cette courbe représente $\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{cal}}$ avec $D = 0$ en fonction de J .

La valeur de $|B''_{\nu} - B'_{\nu}|$ obtenue à partir de la courbe $y = \sqrt{\nu - \nu_t}$ est :

$$|B''_{\nu} - B'_{\nu}| = 17,45 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \pm 0,05 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

La distance entre la tête R et la tête Q valant :

$$\nu_R - \nu_Q = 3,81 \text{ cm}^{-1} \pm 0,04 \text{ cm}^{-1}$$

Il nous est facile, compte-tenu des hypothèses faites dans le chapitre précédent de déduire les constantes de rotation de la molécule Au Si (tableau 16).

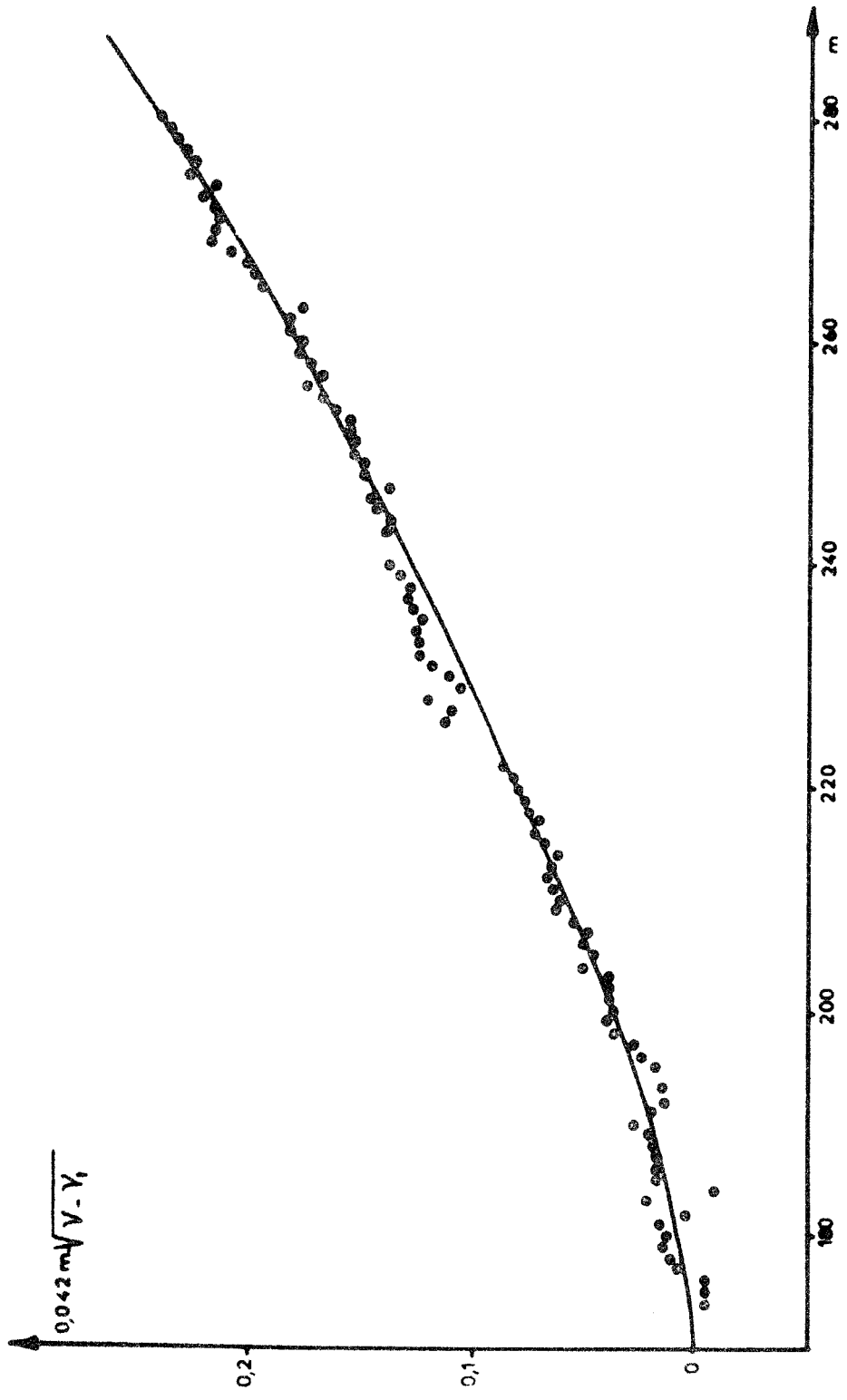


Fig 26a - Distorsion centrifuge de la molécule AuSi

Tableau 16

Constantes de rotation de la molécule Au Si

Constantes	Etat fondamental	Etat $2\Sigma^+$
B_e	$584 \cdot 10^{-4}$	$567 \cdot 10^{-4}$
α_e	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$
D_e	$52, \cdot 10^{-10}$	$48 \cdot 10^{-10}$
β_e	$0,36 \cdot 10^{-10}$	$0,79 \cdot 10^{-10}$
r_e	$3,43 \text{ \AA}$	$3,48 \text{ \AA}$

- . Les constantes B_e , α_e , D_e et β_e sont données en cm^{-1} .
- . La précision sur les rayons à l'équilibre est de $0,03 \text{ \AA}$.

Analyse de la structure de rotation de
la bande 0 - 0 de la molécule Au Ge

Comme dans le cas de la molécule Au Si, seule la structure de rotation de la bande 0 - 0 a pu être exploitée. De plus, nous n'avons pu travailler dans les conditions de pression qui nous auraient permis d'obtenir d'excellents résultats. Aucune raie de rotation n'a pu être observée dans les séquences $\Delta v = + 1$ et $\Delta v = - 1$.

I - Description de la structure de rotation

Le faible écart entre les premières raies de la structure de rotation, la présence des autres bandes rend les pointés difficiles et rares. Quand on s'éloigne de ces bandes, la structure de rotation apparaît avec plus ou moins de netteté. Dans ce cas, le phénomène du type battement observé avec la molécule Au Si est très compliqué. En effet, la superposition des raies R et P existe toujours mais, ici, puisque le germanium possède trois isotopes d'abondance comparable, les branches correspondant à chaque isotope ne se superposent pas exactement, surtout pour les grandes valeurs de J. Quand toutes sont superposées, la structure est très nette, ailleurs, elle est beaucoup plus floue. Malgré cela, il est presque toujours possible de faire des mesures bien que celles-ci soient parfois moins précises que celles effectuées sur la structure de rotation de la molécule Au Si.

Le nombre des isotopes est tel qu'il nous est impossible d'attribuer telle ou telle raie à un isotope particulier. La plupart du temps, chacune d'entre elles est susceptible de correspondre, à la précision des mesures (en moyenne $0,1 \text{ cm}^{-1}$) à plusieurs branches (R ou P pour chacun des isotopes). Dans le tableau 17, nous donnons les nombres d'ondes mesurés avec la numérotation correspondant à l'isotope de germanium le plus abondant. Il est bien entendu, comme pour la molécule Au Si, absolument impossible de distinguer les raies R et les raies P.

Tableau 17

Nombres d'ondes des raies P de la bande 0 - 0 pour la molécule Au Ge

ν mesuré cm ⁻¹	J _P	ν mesuré cm ⁻¹	J _P	ν mesuré cm ⁻¹	J _P
13 733,1	52	13 703,5	163	13 670,6	240
32,9	53	03,0	164	70,3	241
32,7	54	02,6	165	69,8	242
32,5	55	02,1 ?	166	69,3	243
				68,8	244
13 731,1	63	13 701,7	168	68,3	245
30,9	64	01,2	169	67,8	246
30,6	65	00,8	170	67,4	247
30,4	66	00,4	171	66,9	248
30,2	67	00,0	172	66,3	249
30,0	68	13 699,6	173	65,8	250
29,8	69			65,3	251
29,6	70	13 698,2	177		
29,4	71	97,7	178	13 663,6	254
29,0	72	97,2	179	63,1	255
			180	62,6	256
13 727,6	80	96,7	181	62,2	257
27,3	81			61,7	258
27,0	82	13 693,0	190	61,2	259
26,8	83	92,6	191	60,7	260
		92,2	192	60,1	261
13 713,0	135	91,8	193	59,6	262
12,65	136	91,4	194	59,0	263
		91,0	195	58,5	264
13 711,4	140	90,6	196	57,9	265
11,0	141	90,2	197	57,1	266
10,7	142	89,8	198	56,6	267
10,3	143	89,5	199		
10,0	144	89,1	200	13 655,6 ?	269
09,6	145	88,5	201	55,1 ?	270
09,3	146	88,1	202		
		87,6	203	13 653,1	274
13 708,5	148	87,2	204	52,5	275
08,2	149	86,8	205	52,0	276
07,9	150	86,4	206		
07,5	151	85,9	207	13 650,8	278
07,2	152	85,4	208	50,2	279
				49,6	280
13 706,0	156			49,1	281
05,6	157	13 683,6	214	48,4	282
05,2	158	82,4	215	47,8	283
04,9	159	81,9	216	47,2	284
04,5	160	81,5	217		
04,2	161	81,0	218		
03,8	162	80,6	219		
		80,0	220		
		79,6	221		

II - Détermination des constantes de rotation

La courbe $y = \sqrt{\nu - \nu_t}$, malgré des mesures parfois très imprécises, est une droite de pente $\sqrt{|B'' - B'|} = 0,02927$

$$|B'' - B'| = 8,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \pm 0,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

La séparation des têtes R et Q vaut :

$$\nu_R - \nu_Q = 4,06 \text{ cm}^{-1} \pm 0,04 \text{ cm}^{-1}$$

Les constantes de rotation obtenues, avec les hypothèses précédentes, sont données par le tableau 18. Nous avons tracé la courbe $y = \nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{cal}}$ avec $D = 0$ en fonction de J . La grande imprécision des mesures pour certaines raies est confirmée par la dispersion des points obtenus autour de la courbe (fig.26 b).

Les tableaux 16 et 18 permettent de remarquer que le rayon d'équilibre de la molécule Au^{74}Ge est plus faible que celui de la molécule Au Si . Cela est étonnant, puisque la molécule Au Ge possède une couche complète d'électrons de plus que la molécule Au Si , mais aucune explication de ce phénomène n'a pu être trouvée.

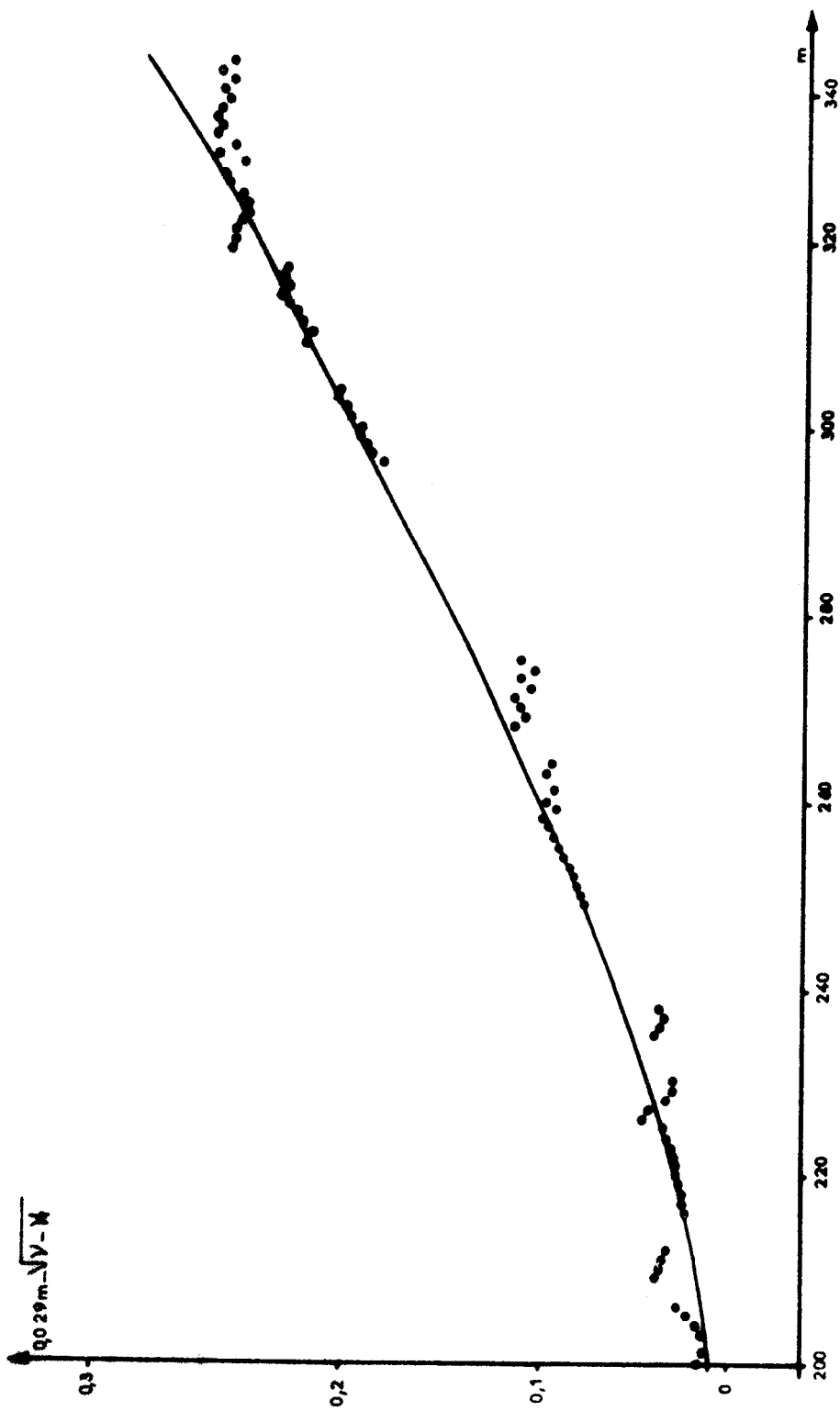


Fig 26 b - Distorsion centrifuge de la molécule AuGe

Tableau 18

Constantes de rotation de la molécule Au ⁷⁴Ge

Constantes	Etat fondamental	Etat ² Σ^+
B_e	$421 \cdot 10^{-4}$	$412 \cdot 10^{-4}$
α_e	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$0,8 \cdot 10^{-4}$
D_e	$48,0 \cdot 10^{-10}$	$48,0 \cdot 10^{-10}$
β_e	$0,06 \cdot 10^{-10}$	$0,24 \cdot 10^{-10}$
r_e	$2,73 \text{ \AA}$	$2,76 \text{ \AA}$

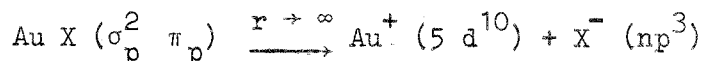
. Les constantes B_e , α_e , D_e et β_e sont données en cm^{-1}

. La précision sur les rayons à l'équilibre est de $0,04 \text{ \AA}$.

Etude de la limite de dissociation des courbes
de potentiel des états moléculaires observés

I - Etude de la dissociation

Si nous nous reportons aux résultats de l'analyse théorique qualitative, nous avons vu que la configuration de l'état ${}^2\Pi$ est soit π_p^3 , soit $\sigma_p^2 \pi_p$. Dans les deux cas, le diagramme de corrélation tracé précédemment (fig. 22) indique que ces deux configurations devraient se dissocier en états ionisés de composants atomiques, du moins dans l'hypothèse simpliste où un état donné correspond à une seule configuration électronique.



De même, le premier état excité ${}^2\Sigma^+$ (de configuration $\pi_p^2 \sigma_p$ dans les deux cas) se dissocie en Au^+ et X^- . Cette limite de dissociation théorique est très élevée (par exemple, pour Au Si, elle est située à plus de 60.000 cm^{-1} au-dessus de la somme des énergies des états fondamentaux des atomes non ionisés). En fait, l'interaction de configuration d'où dérivent les règles de non croisement de von NEUMANN et WIGNER, va amener ces courbes de potentiel des états étudiés à se dissocier en états atomiques des composants non ionisés.

Dans un cas de couplage intermédiaire à (a) et (c), il faut tenir compte des interactions à la fois avec les états de mêmes valeurs de Λ et S et avec les états de même valeur de Ω .

La figure 27 représente schématiquement les plus bas produits de dissociation et les états moléculaires qui s'y rattachent. Que ce soit un couplage de Russel-Saunders ou un couplage $\omega\omega$, l'état fondamental ${}^2\Pi$ se dissocie par interaction de configuration en états fondamentaux des composants ioniques ($\text{Au } {}^2S + \text{X } {}^3P$). Par contre, le premier état excité ${}^2\Sigma^+$ ne peut se dissocier en états fondamentaux atomiques dans un couplage $\Lambda - S$ pur. Mais, dans un couplage $\omega\omega$, cet état excité peut parfaitement se dissocier en états fondamentaux atomiques par interaction avec des états $\frac{1}{2}$ instables.

Molécule Au Si.

Termes spectraux des atomes Au et Si.

<u>Au</u>	$5d^{10} 6s^2$	$^2S_{1/2}$	0	<u>Si</u>	$3s^2 3p^2$	3P_0	0
	$5d^9 6s^2$	$^2D_{5/2}$	9 161,2		$3s^2 3p^2$	3P_1	77,15
	$5d^9 6s^2$	$^2D_{3/2}$	21 435,3		$3s^2 3p^2$	2P_2	223,31
	$5d^{10} 6s^2$	$^2P_{1/2}$	37 358,9		$3s^2 3p^2$	1D_2	6 298,81
					$3s^2 3p^2$	1S_0	15 394,24

Limites de dissociation de la molécule Au Si.

Au $^2S_{1/2}$ + Si	$\left\{ \begin{array}{l} ^3P_0 \\ ^3P_1 \\ ^3P_2 \end{array} \right.$	0
		77,15
		223,31
Au $^2S_{1/2}$ + Si	1D_2	6 298,81
Au $^2D_{5/2}$ + Si	$\left\{ \begin{array}{l} ^3P_0 \\ ^3P_1 \\ ^3P_2 \end{array} \right.$	9 161,20
		9 238,35
		9 284,51
Au $^2S_{1/2}$ + Si	1S_0	15 394,24
Au $^2D_{5/2}$ + Si	1D_2	15 460,01

Les énergies des termes spectraux et des limites de dissociation sont données en cm^{-1} . Nous ne donnons que les limites de dissociation inférieures à $20\ 000\ \text{cm}^{-1}$.

Molécule Au Ge.

Termes spectraux des atomes Au et Ge.

<u>Au</u>	5 d ¹⁰	6s	² S _{1/2}	0	<u>Ge</u>	4s ²	4p ²	³ P ₀	0
	5 d ⁹	6s ²	² D _{5/2}	9161,2		4s ²	4p ²	³ P ₁	557,1
	5 d ⁹	6s ²	² D _{3/2}	21 435,3		4s ²	4p ²	³ P ₂	1409,9
	5 d ¹⁰	6s	² P _{1/2}	37 358,9		4s ²	4p ²	¹ D ₂	7125,2
						4s ²	4p ²	¹ S ₀	16367,1

Limites de dissociation de la molécule Au Ge.

Au	² S _{1/2}	+	Ge	$\left\{ \begin{array}{l} \sup{3}P_0 \dots\dots\dots 0 \\ \sup{3}P_1 \dots\dots\dots 557,1 \\ \sup{3}P_2 \dots\dots\dots 1\ 409,9 \end{array} \right.$
Au	² S _{1/2}	+	Ge	¹ D ₂ 7 125,2
Au	² D _{5/2}	+	Ge	$\left\{ \begin{array}{l} \sup{3}P_0 \dots\dots\dots 9\ 161,2 \\ \sup{3}P_1 \dots\dots\dots 9\ 718,3 \\ \sup{3}P_2 \dots\dots\dots 10\ 571,1 \end{array} \right.$
Au	² D _{5/2}	+	Ge	¹ D ₂ 16 286,4
Au	² S _{1/2}	+	Ge	¹ S ₀ 16 367,1

Les énergies des termes spectraux et des limites de dissociation sont données en cm⁻¹. Nous ne donnons que les limites de dissociation inférieures à 20 000 cm⁻¹.

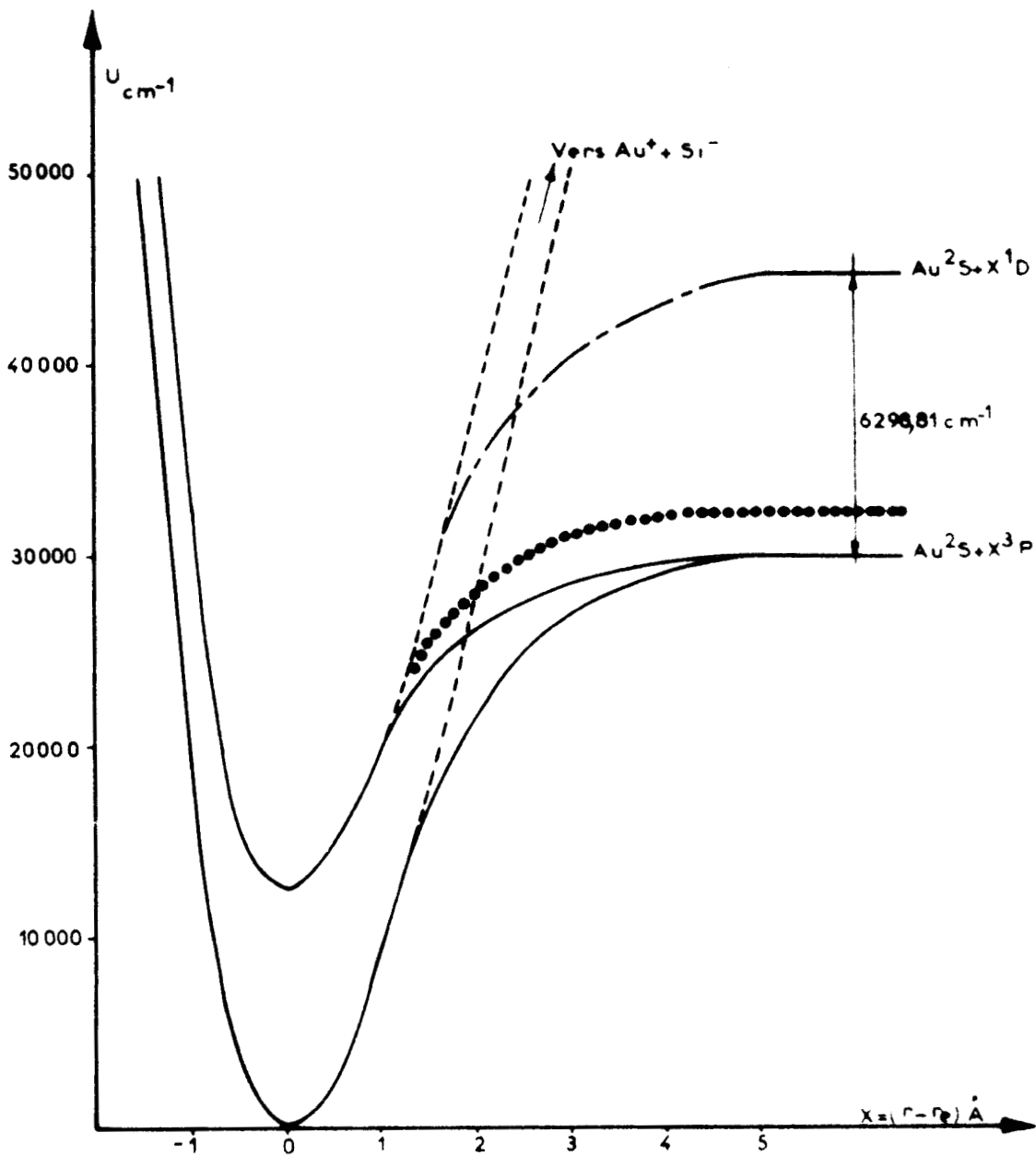


Fig 27- Etude de la dissociation

- Courbes de potentiel dans l'approximation à une seule configuration sans respect des règles de non croisement.
 - Courbes de potentiel après interaction de configuration dans un couplage $\Lambda - S$
 - Courbes de potentiel après interaction de configuration dans un couplage $\omega - \omega$
 - Résultat expérimental pour la dissociation
- Les courbes de potentiel réelles sont les courbes en traits pleins.

Dans un cas intermédiaire aux deux types de couplage et dans les conditions présentées par les molécules que nous étudions, on peut envisager une dissociation de tous les états observés ($^2\Pi_{1/2}$, $^2\Pi_{3/2}$, $^2\Sigma^+_{1/2}$) en états atomiques fondamentaux ; si les interactions sont faibles, il n'est pas certain que les mesures expérimentales effectuées uniquement sur les plus bas niveaux de vibration traduisent ce phénomène de dissociation à effet "localisé". Pourtant, les résultats expérimentaux qui sont donnés dans le tableau 19 semblent indiquer, à la précision que l'on peut espérer obtenir sur les énergies de dissociation tirées de l'expérience, que la dissociation se fait bien en $\text{Au } ^2\text{S} + \text{X } ^3\text{P}$.

II - Etude des courbes de potentiel

Partant des résultats de l'étude théorique précédente, nous allons pouvoir tracer les courbes de potentiel pour les différents états connus des molécules Au Si et Au Ge en supposant que les états $^2\Pi$ et $^2\Sigma^+$ se dissocient réellement en $\text{Au } ^2\text{S} + \text{X } ^3\text{P}$. De nombreuses méthodes pour le tracé des courbes de potentiel ont été proposées.

Nous ne les passerons pas toutes en revue, ce travail ayant déjà été fait par P. VARSHNI (41). Nous ne citerons que les plus importantes.

- La méthode R. K. R

Cette méthode préconisée par RYDBERG (42), KLEIN (43) et REES (44) permet de calculer point par point la courbe représentant l'énergie potentielle de la molécule. N'ayant pas utilisé cette méthode, nous ne la détaillerons pas. On pourra se reporter pour une information plus complète à des travaux antérieurs (45). Le calcul numérique est très complexe ; il nécessite le passage d'un programme sur ordinateur, programme qui n'est pas encore, à l'heure actuelle, en notre possession.

- Les méthodes analytiques

Partant d'une formule semi-empirique, elles permettent de trouver une solution analytique de l'équation de Schrödinger. La fonction la plus utilisée est celle de Morse (46).

$$U_1 = D_e \left| 1 - \exp(-\beta x) \right|^2 \quad (19)$$

ou $x = r - r_e$, r_e distance internucléaire à l'équilibre.

$$D_e = \frac{\omega_e^2}{4 \omega_e x_e} \quad \text{énergie de dissociation}$$

$$\beta = \sqrt{\frac{2\pi^2 c \mu}{D_e h}} \quad \omega_e = 1,2177 \cdot 10^{-7} \omega_e \sqrt{\frac{\mu_A}{D_e}}$$

μ_A est la masse réduite en unité Aston, D_e est exprimé en cm^{-1} .

La méthode de HILBURT et HIRSCHFELDER (47) consiste à utiliser le potentiel de Morse amélioré par l'emploi d'un facteur correctif qui utilise les deux paramètres expérimentaux négligés par la formule de Morse utilisée seule. Le potentiel de Hilburt et Hirschfelder est donné par :

$$U_2 = U_{1(\text{MORSE})} + D_e \left\{ c \beta^3 x^3 (1 + b\beta x) \exp(-2\beta x) \right\} \quad (20)$$

où x et β ont les mêmes valeurs que dans le cas de la fonction de Morse

$$c = 1 - \frac{1}{\beta r_e} \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6 B_e^2} \right)$$

$$b = 2 + \frac{1}{c} \left[\frac{7}{12} - \frac{1}{\beta^2 r_e^2} \left(\frac{5}{4} + \frac{5\alpha_e \omega_e}{12 B_e^2} + \frac{5\alpha_e^2 \omega_e^2}{144 B_e^4} - \frac{2\omega_e x_e}{3 B_e} \right) \right]$$

III - Courbes de potentiel des molécules Au Si et Au Ge

Bien que plus empirique que le potentiel R. K. R, cette dernière méthode a eu notre préférence pour le tracé des courbes de potentiel des états connus des molécules Au Si et Au Ge. Ce choix est motivé par l'amélioration notable apportée au potentiel de Morse et par la facilité du calcul des facteurs b et c . Le tableau suivant rassemble les données nécessaires au calcul du potentiel de Hilburt et Hirschfelder.

	Au Si		Au Ge	
	2_{Π}	2_{Σ^+}	2_{Π}	2_{Σ^+}
b	3,7587	3,6502	3,0765	3,1958
c	- 0,0317	0,0018	0,0769	- 0,0401

Les résultats des calculs, effectués pour x variant de -1 \AA à 4 \AA , sont donnés par le tableau 20, les courbes correspondantes par les figures 28 (a) et 28 (b).

Tableau 1

x	Au Si		Au Ge	
	2_{Π}	2_{Σ^+}	2_{Π}	2_{Σ^+}
-1,0	101 853	471 429	264 027	190 876
-0,8	82 694	183 637	105 459	69 649
-0,6	42 170	65 348	39 937	35 237
-0,4	15 167	18 994	12 867	12 695
-0,3	7 521	8 729	6 307	6 309
-0,2	2 921	3 192	2 477	2 457
-0,1	633	659	551	534
0	0	0	0	0
0,1	485	461	415	410
0,2	1 681	1 554	1 633	1 428
0,3	3 294	2 963	3 350	2 810
0,4	5 127	4 488	5 440	4 387
0,6	8 922	7 437	10 252	7 678
0,8	12 486	9 333	15 665	10 794
1,0	15 613	11 883	20 094	13 559
1,2	18 298	13 343	24 352	15 940
1,4	20 540	14 407	27 955	17 971
1,6	22 422	15 170	30 882	19 691
1,8	23 982	15 713	33 188	21 119
2,0	25 249	16 099	34 957	22 307
2,2	26 289	16 365	36 283	23 287
2,4	27 109	16 556	37 259	24 084
2,6	27 769	16 687	37 968	24 729
2,8	28 288	16 780	38 479	25 239
3,0	28 693	16 848	38 844	25 636
3,2	29 007	16 891	39 106	25 957
3,4	29 248	16 925	38 295	26 211
3,6	29 432	16 945	39 434	26 395
3,8	29 572	16 962	39 537	26 546
4,0	29 678	16 972	39 617	26 657

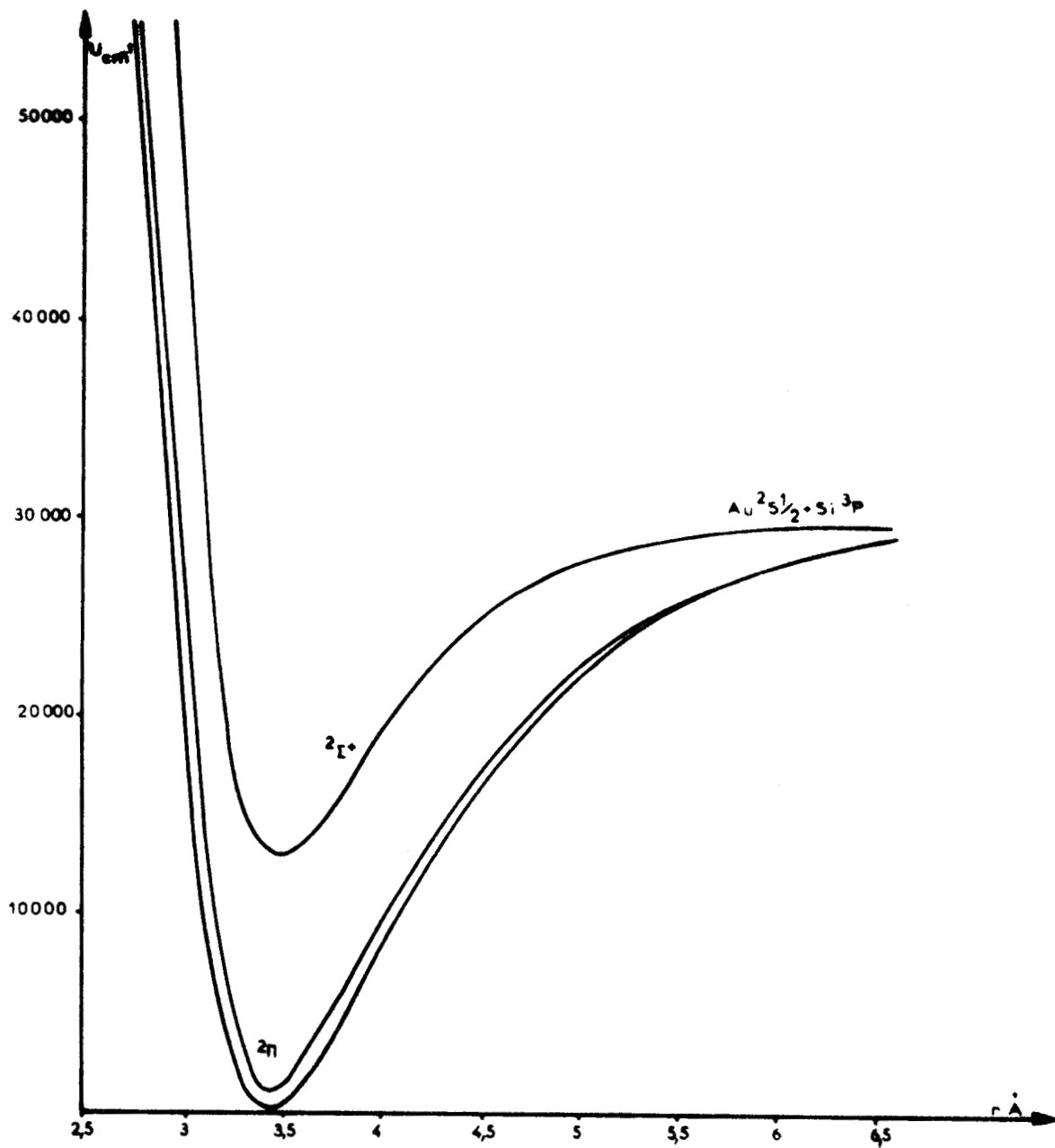


Fig 28a- Courbes de potentiel des états connus de la molécule AuSi

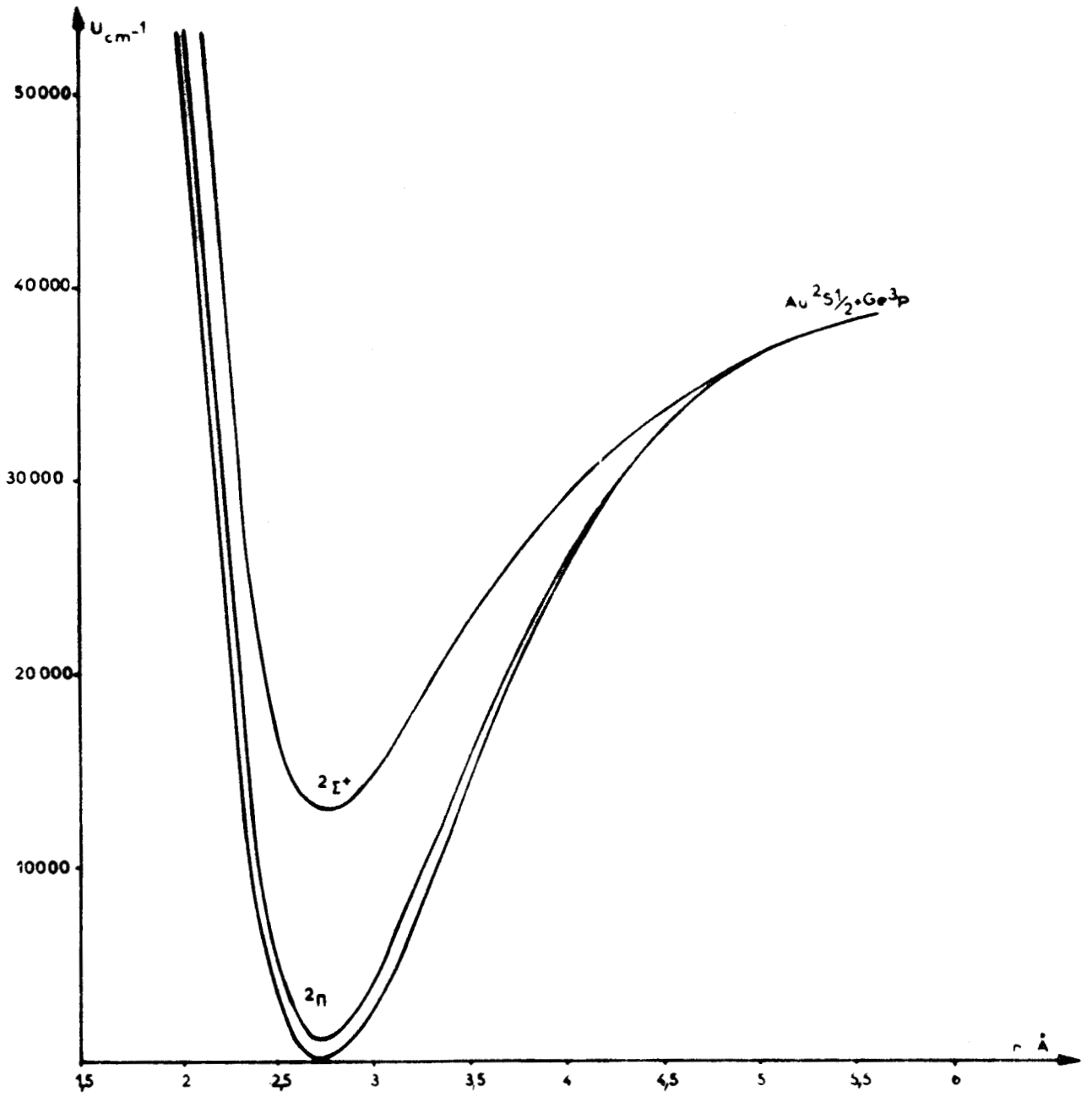


Fig 28b - Courbes de potentiel des états connus de la molécule AuGe

Constantes spectroscopiques des molécules du type AuC

MOLECULE	ETAT	T_e	ω_e	$\omega_e X_e$	$\omega_e Y_e$	ENERGIE de DISSOCIATION	B_e (10^{-4} cm^{-1})	α_e (cm^{-1})	D_e (10^{-10} cm^{-1})	β	r_e Å
Au Si	2Σ	13 632,7	369,53	1,32	0,02	16 900	560,0	2,6	48	0,8	3,48
	2Π	10 720	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Au Ge	2Σ	13 743,3	242,57	0,59	0,02	34 800	412,7	1,17	48	0,2	2,76
	2Π	15540	249,68	0,33	0,02	47 100	421,3	0,77	48	0,06	2,73
Au Sn	2Σ	13 899,	179,0	1,44	0,03	54 70	—	—	—	—	—
	2Π	25510	190,4	1,26	0,03	71 00	—	—	—	—	—
Au Pb	2Σ	16 357,6	152,7	0,9	0	64 00	—	—	—	—	—
	2Π	80000	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		0	158,6	0,6	0	10 400	—	—	—	—	—

(x) VALEUR CONFIRMÉE PAR K A GINGERICH (48)

CHAPITRE IV

ANALYSE DE VIBRATION DES COMPOSES
DE L'OR AVEC LES ELEMENTS DE LA
COLONNE DE L'AZOTE

GENERALITES

L'obtention des spectres des composés de l'or avec les éléments de la colonne de l'azote est difficile à cause de la grande volatilité de ces éléments. Il nous a donc fallu travailler sous une pression de l'ordre de 1,2 atmosphère.

Le spectre de la molécule Au P n'a pu être observé. Malgré l'utilisation d'une pression élevée, les spectres des molécules Au As et Au Sb sont peu intenses. Leur structure de rotation est presque invisible. D'ailleurs, les rares raies de rotation nettes obtenues peuvent appartenir aussi à la molécule Au₂. Du point de vue de la structure de vibration, ces deux spectres présentent des analogies. Quatre systèmes, composés de bandes à têtes doubles, ont pu être observées ; deux systèmes sont très proches (distance 100 à 150 cm⁻¹). Certains ne se composent que de deux séquences. Les classements proposés, dans la suite sont ceux qui nous ont paru être les plus probables. Mais en raison du faible nombre de séquences, il est toujours possible de faire varier de quelques unités v' et v'' (la condition $\Delta v = \text{Constante}$ étant respectée) sans que la formule représentant les niveaux de vibration cesse d'être acceptable ; mais les valeurs des ω_e et $\omega_e x_e$ ont changé de façon importante.

Le spectre de la molécule Au Bi est beaucoup plus intense mais nous n'y avons distingué qu'un seul système. Plus de 130 têtes de bandes simples ont pu être mesurées. Aucune structure de rotation n'est visible, d'abord à cause de la masse importante de la molécule, ensuite à cause de la distance séparant deux têtes successives (en moyenne cette distance est inférieure à 10 cm⁻¹).

Analyse de vibration de la molécule Au As.

I - Description du spectre

Dans la vapeur émise par un alliage d'or et d'arsenic, chauffée à 1800° C sous atmosphère d'argon, il apparaît un spectre de bandes. Elles sont dégradées vers le rouge et n'existent que lorsque l'or et l'arsenic sont mis ensemble dans le four.

Malgré l'utilisation d'un four à deux sections et d'une pression élevée d'argon, le spectre à faible dispersion est peu contrasté. Les différents systèmes sont difficilement séparés. En effet, ils sont en partie noyés dans la structure de vibration et de rotation de la molécule Au₂, spectre que nous n'avons pas réussi à éliminer totalement par apport d'arsenic en excès.

A haute dispersion, quatre systèmes sont visibles. Ils ont été observés en émission et en absorption (49). Les têtes de bandes sont doubles mais la tête la plus rouge est la moins intense. Les deux systèmes extrêmes du côté des grandes longueurs d'onde sont très proches l'un de l'autre (environ 100 cm⁻¹). Bien qu'il n'existe qu'un seul isotope de l'arsenic, il nous a été impossible de mettre en évidence une structure de rotation utilisable.

II - Classement des différents systèmes

Nous n'avons pu observer que deux séquences appartenant au système A. Les têtes sont doubles mais on ne peut le distinguer que dans la séquence principale. Le tableau 21 donne le classement des têtes les plus intenses. Il lui correspond la formule :

$$\begin{aligned} \nu &= 16\,473,7 + \left\{ 241,7 \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) - 0,9 \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 \right\} \\ &\quad - \left\{ 254,5 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) - 0,6 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right\} \end{aligned} \quad (21)$$

Le système B, composé de quatre séquences, présente les mêmes caractéristiques que le système A.

On y reconnaît des têtes doubles pour les bandes de la séquence principale et aussi pour les premières bandes des autres séquences. Au classement proposé (tableau 22) correspond la formule :

$$\begin{aligned} \nu &= 16\,581,7 + \left\{ 241,4 \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) - 0,9 \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 \right\} \\ &\quad - \left\{ 254,5 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) - 0,6 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right\} \quad (22) \end{aligned}$$

Le système C est analogue au précédent. Le tableau 23 donne le classement des têtes les plus intenses. On peut en déduire :

$$\begin{aligned} \nu &= 17\,441,9 + \left\{ 241,6 \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) - 0,9 \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 \right\} \\ &\quad - \left\{ 257,5 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) - 0,8 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right\} \quad (23) \end{aligned}$$

Le système D est le moins étendu et le moins contrasté. Ses têtes de bandes sont situées aux environs de la longueur d'onde $5460 \overset{\circ}{\text{Å}}$, donc dans une zone où le spectre de la molécule Au_2 est intense. Cela peut être une explication du faible nombre de séquences observées (tableau 24). Bien que peu de niveaux aient pu être mesurés, nous donnons tout de même une formule représentative du classement le plus probable :

$$\begin{aligned} \nu &= 18\,469,5 + \left\{ 226,6 \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) - 0,8 \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 \right\} \\ &\quad - \left\{ 254,5 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) - 0,6 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right\} \quad (24) \end{aligned}$$

Tableau 21

Nombres d'ondes des têtes R du système A de la molécule Au As

v'	v''	v mesuré cm^{-1}	v calculé cm^{-1}	Remarques
0 - 0		16 467,4	16 467,4	
1 - 1		16 454,7	16 454,6	
2 - 2		16 441,2	16 441,2	
3 - 3		16 427,3	16 427,2	
4 - 4		16 412,9	16 412,6	
5 - 5		16 397,8	16 397,4	
6 - 6		16 383,0	16 381,6	
7 - 7		16 365	16 365,2	floue
8 - 8		16 348	16 348,2	floue
9 - 9		16 330 ?	16 330,6	très floue
10 - 10		16 312 ?	16 312,4	peu sûre
0 - 1		16 216,5	16 219,9	
1 - 2		16 205,4	16 201,3	
2 - 3		16 191,8	16 189,1	
3 - 4		16 177,6	16 176,3	
4 - 5		16 163,9	16 162,9	
5 - 6		16 150	16 148,9	floue
6 - 7		16 135	15 134,3	floue
7 - 8		16 119,9	16 119,1	
8 - 9		16 104,3	16 103,3	
9 - 10		16 087,8	16 086,9	
10 - 11		16 070,3	16 069,9	
11 - 12		16 053	16 052,3	floue
12 - 13		16 034	16 034,1	floue
13 - 14		16 013 ?	16 015,3	peu sûre.

Tableau 22

Nombres d'ondes des têtes R du système B de la molécule Au As

v'	v''	v mesuré ₋₁ cm	v calculé ₋₁ cm	Remarques
2	1	16 801	16 801,3	floue
3	2	?	16 786,2	non observée
4	3	16 770,4	16 770,1	
5	4	16 753,8	16 753,4	
6	5	16 736,0	16 736,1	
7	6	16 718,2	16 718,2	
8	7	16 699,4	16 699,7	
9	8	16 680,4	16 680,6	
10	9	16 660,4	16 660,9	
0	0	16 575,2	16 575,2	
1	1	16 562,1	16 562,1	
2	2	16 548,3	16 548,4	
3	3	16 534,1	16 533,8	
4	4	16 520,0	16 519,2	
5	5	16 503	16 503,7	floue
6	6	16 487	16 487,6	floue
7	7	16 471	16 471,5	floue
1	2	16 308,5	16 309,8	
2	3	16 296,0	16 295,9	
3	4	16 282,8	16 283,2	
4	5	16 269,2	16 269,5	
5	6	16 254	16 255,2	floue
6	7	16 240	16 240,3	floue
7	8	16 224,7	16 224,8	
8	9	16 207	16 208,7	floue
9	10	16 192	16 192,4	floue
1	3	16 055,2	16 056,7	
2	4	16 045,3	16 045,4	
3	5	16 033	16 033,5	floue

Tableau 23

Nombres d'ondes des têtes R du système C de la molécule Au As

v'	v''	ν mesuré cm ⁻¹	ν calculé cm ⁻¹	Remarques
2	- 1	17 658,2	17 657,9	
3	- 2	17 641,1	17 639,9	
4	- 3	17 622,2	17 621,3	
5	- 4	17 602,2	17 602,5	
6	- 5	17 581 ?	17 583,2	très floue
7	- 6	17 560 ?	17 563,5	très floue
0	- 0	17 434,0	17 434,0	
1	- 1	17 418,6	17 418,0	
2	- 2	17 402,5	17 401,8	
3	- 3	17 385,6	17 385,0	
4	- 4	17 367,8	17 368,0	
5	- 5	17 349,4	17 350,5	
6	- 6	17 330	17 332,6	floue
7	- 7	17 311 ?	17 314,3	peu sûre
0	- 1	17 177,8	17 176,3	
1	- 2	17 162,5	17 161,9	
2	- 3	17 148,8	17 146,9	
3	- 4	17 133,1	17 131,7	
4	- 5	17 116,7	17 116,0	
5	- 6	17 098,9	17 099,9	
6	- 7	17 081,7	17 083,4	
7	- 8	17 062,7	17 066,5	
8	- 9	17 043 ?	17 049,2	} peu sûres
9	- 10	17 022 ?	17 032,5	
10	- 11	16 999 ?	17 013,4	
3	- 5	16 880,7	16 879,7	
4	- 6	16 867,7	16 865,4	
5	- 7	16 850,5	16 850,7	
6	- 8	16 836,6	16 835,6	
7	- 9	16 817,4	16 820,1	

Tableau 24

Nombres d'ondes des têtes R du système D de la molécule Au As

v'	v''	ν mesuré cm ⁻¹	ν calculé cm ⁻¹
0	0	18 455,9	18 455,9
1	1	18 428,6	18 428,0
2	2	18 400,2	18 399,7
0	1	18 201,0	18 201,4
1	2	18 173,8	18 174,7
2	3	18 146,2	18 147,6

III - Discussion des résultats

Les premières têtes de bandes de chaque séquence sont mesurées généralement avec une précision supérieure à $0,5 \text{ cm}^{-1}$. Les têtes ne comportant aucun chiffre après la virgule sont données avec une précision de l'ordre de 1 cm^{-1} . Celles dont le nombre d'ondes est suivi d'un point d'interrogation sont très floues ou peu sûres. Dans les meilleures conditions, la mesure est faite à $1,5 \text{ cm}^{-1}$ près.

L'écart entre les nombres d'ondes calculés et les nombres d'ondes mesurés est en général inférieur à 1 cm^{-1} . Pour les premières têtes de certaines séquences, c'est d'ailleurs souvent ce que l'on constate, la différence est plus grande et peut atteindre 2 cm^{-1} . Pour les derniers niveaux, l'écart est parfois supérieur à cette dernière valeur. Dans ces cas, il s'agit de têtes de bandes mesurées sans grande précision.

Si l'on rassemble, dans un tableau, les constantes de vibration des quatre systèmes observés de la molécule Au As, nous nous apercevons que

Systemes	A	B	C	D
ν_{00}	16 473,7	16 581,7	17 441,7	18 469,5
ω'_e	241,7	241,4	241,6	226,6
$\omega'_{ex'_e}$	0,9	0,9	0,9	0,8
ω''_e	254,5	254,5	257,5	254,5
$\omega''_{ex''_e}$	0,6	0,6	0,8	0,6

les systèmes A, B, D semblent avoir le même état fondamental. Les états excités de ces systèmes ont pour deux d'entre eux des constantes ω_e peu différentes. Pour le système C, les constantes de vibration de l'état fondamental sont différentes, l'état supérieur ayant une constante ω'_e peu différente de celles des états A et B.

Analyse de vibration de la molécule Au Sb

I - Description du spectre

Quand on chauffe un morceau d'antimoine enveloppé dans une feuille d'or dans un four à deux sections, il apparaît vers 2200°C des bandes qui sont dégradées vers le rouge. L'attribution de ce spectre à la molécule Au Sb repose sur le fait qu'il apparaît uniquement quand l'or et l'antimoine sont simultanément en présence dans le four.

Le spectre à faible dispersion est confus, peu contrasté. Il ne permet que difficilement la séparation des différents systèmes. En effet, en plus du spectre de la molécule Au₂, apparaît le spectre de vibration de la molécule Sb₂ que l'on ne réussit pas à éliminer totalement (50). Ces superpositions empêchent certainement l'observation d'autres systèmes.

A haute dispersion, on observe une structure analogue à celle de la molécule Au As. Des quatre systèmes composés de têtes doubles (51), deux sont très proches l'un de l'autre (150 cm⁻¹ environ). Il s'agit cette fois encore des systèmes extrêmes du côté rouge. L'existence de deux isotopes de l'antimoine d'abondance comparable (¹²¹Sb : 57 % et ¹²³Sb : 43 %) nous donnait l'espoir de mettre en évidence les têtes isotopiques des séquences $\Delta v = + 1$, $+ 2$, $- 1$. Mais le coefficient $\rho = \sqrt{\frac{\mu}{\mu_1}}$ = 1,001 est très petit. La variation dans la position respective des bandes des isotopes est donc très faible. En effet, nous observons que les têtes de bandes autres que celles appartenant à la séquence $\Delta v = 0$ sont plus floues. Cet effet isotopique rend certainement impossible l'observation de la structure de rotation.

II - Classement des différents systèmes

Seules deux séquences du système A sont visibles. La séquence $\Delta v = - 1$, superposée à la séquence $\Delta v = 0$ du système B, n'est pas décelable. Les séquences $\Delta v = 0$, $+ 1$ se composent de têtes doubles distantes de 0,5 à 2 cm⁻¹, la tête du côté rouge étant la moins intense. Le classement proposé est donné par le tableau 25. Il est représenté par :

$$\begin{aligned} \nu = & 15\,047,8 + \left\{ 186,2 \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) - 0,6 \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 \right\} \\ & - \left\{ 204,1 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) - 0,3 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right\} \end{aligned} \quad (25)$$

Trois séquences, composées de têtes doubles distantes de 1 à 3 cm^{-1} , constituent le système B. Il est très proche du précédent. Les nombres d'ondes des têtes R (tableau 26) vérifient la formule suivante :

$$\begin{aligned} \nu = & 15\,189,65 + \left\{ 193,2 \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) - 0,3 \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 \right\} \\ & - \left\{ 204,1 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) - 0,3 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right\} \end{aligned} \quad (26)$$

Le système C est étendu mais peu contrasté. Le pointé des bandes qui n'apparaissent doubles que dans une petite partie des séquences est difficile, comme cela a déjà été signalé, à cause de la superposition avec les spectres des molécules Au_2 et Sb_2 . Le classement des têtes R est donné par le tableau 27. Il lui correspond la formule :

$$\begin{aligned} \nu = & 16\,108,65 + \left\{ 192,2 \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) - 0,3 \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 \right\} \\ & - \left\{ 204,1 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) - 0,3 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right\} \end{aligned} \quad (27)$$

Les têtes de bandes du système D possèdent les mêmes caractéristiques. Ce système étant plus intense que les précédents, le pointé des têtes est plus facile malgré la gêne apportée par la présence de la structure de rotation de la molécule Au_2 . Du tableau 28, donnant les nombres d'ondes des têtes R, on peut déduire :

$$\begin{aligned} \nu = & 16\,761,2 + \left\{ 186,3 \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) - 0,7 \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 \right\} \\ & - \left\{ 205,9 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) - 0,4 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right\} \end{aligned} \quad (28)$$

III - Discussion des résultats

La précision des pointés est meilleure, en général, que $0,5 \text{ cm}^{-1}$. Les têtes de bandes dont le nombre d'ondes est entier ou suivi d'un point d'interrogation sont connues avec une erreur de l'ordre de $1,5 \text{ cm}^{-1}$.

La vérification des formules est bonne pour beaucoup de niveaux des quatre systèmes. Pour certaines têtes très floues ou peu sûres l'écart entre le nombre d'ondes calculé et le nombre d'ondes mesuré peut atteindre et même parfois dépasser 3 cm^{-1} .

Tableau 25

Nombres d'ondes des têtes R du système A de la molécule Au Sb.

v'	v''	v mesuré ₋₁ cm	v calculé ₋₁ cm	Remarques
0	0	15 038,8	15 038,8	
1	1	15 020,2	15 019,8	
2	2	15 000,0	15 000,4	
0	1	14 835,2	14 834,8	
1	2	14 817,1	14 816,6	
2	3	14 798,6	14 798,0	
3	4	14 779,8	14 778,3	
4	5	14 760 ?	14 758,7	} très floues
5	6	14 741 ?	14 738,7	

Tableau 26

Nombres d'ondes des têtes R du système B de la molécule Au Sb

v'	v''	mesuré ₋₁ cm	calculé ₋₁ cm	Remarques
2	1	15 366,5	15 365,9	
3	2	15 354,8	15 354,4	
4	3	15 342,7	15 342,9	
5	4	15 330,1	15 331,4	
6	5	15 318,1	15 319,9	
7	6	15 307,5	15 310,4	
8	7	15 293,3	15 296,9	
9	8	15 284	15 285,4	floue
10	9	15 268 ?	15 275,9	très floue
11	10	15 256 ?	15 262,4	peu sûre
0	0	15 184,2	15 184,2	
1	1	15 173,5	15 173,2	
2	2	15 162,6	15 162,4	
3	3	15 151,6	15 151,5	
4	4	15 140	15 140,6	floue
5	5	15 129	15 129,5	floue
6	6	15 118	15 118,8	floue
7	7	15 106	15 107,9	très floue .../...

0 - 1	14 981,0	14 980,1	
1 - 2	14 970,8	14 969,8	
2 - 3	14 960,5	14 959,5	
3 - 4	14 950,6	14 949,2	
4 - 5	?	14 938,9	non observée
5 - 6	14 929	14 928,6	floue
6 - 7	14 919	14 918,3	floue
7 - 8	14 908	14 908,0	floue
8 - 9	14 898	14 897,7	floue
9 - 10	14 887 ?	14 887,4	peu sûre

Tableau 27

Nombres d'ondes des têtes R du système C de la molécule Au Sb

v'	v''	ν mesuré _{cm⁻¹}	ν calculé _{cm⁻¹}	Remarques
0 - 0		16 102,6	16 102,6	
1 - 1		16 090,9	16 090,7	
2 - 2		16 078,6	16 078,8	
3 - 3		16 066,6	16 066,9	
4 - 4		16 054,1	16 055,0	
0 - 1		15 898,5	15 898,5	
1 - 2		15 886,5	15 887,2	
2 - 3		15 875,7	15 875,9	
3 - 4		15 864,3	15 864,6	
4 - 5		15 852,9	15 853,3	
5 - 6		15 841,5	15 842,0	
6 - 7		15 829	15 830,7	floue
7 - 8		15 818	15 818,9	floue
8 - 9		15 806	15 808,1	floue
9 - 10		15 795 ?	15 797,3	très floue
10 - 11		15 782 ?	15 785,5	peu sûre

.../...

3 - 5	15 662,8	15 662,9	
4 - 6	15 652,3	15 652,2	
5 - 7	15 641,8	15 641,5	
6 - 8	15 631,2	15 630,8	
7 - 9	15 620,4	15 620,1	
8 - 10	15 609,7	15 609,4	
9 - 11	15 598,3	15 598,7	
10 - 12	15 588,0	15 588,0	
11 - 13	15 576	15 577,3	floue
12 - 14	15 566	15 566,6	floue
13 - 15	15 555	15 555,9	floue
14 - 16	15 544 ?	15 545,2	très floue
15 - 17	15 533 ?	15 534,5	peu sûre

Tableau 28

Nombres d'ondes des têtes R du système D de la molécule Au Sb

v'	v''	v mesuré ₋₁ cm	v calculé ₋₁ cm	Remarques
1	0	16 938,5	16 937,4	
2	1	16 915,5	16 915,5	
3	2	16 892,9	16 893,2	
4	3	16 868,7	16 870,5	
5	4	16 845	16 847,4	floue
6	5	16 819 ?	16 822,5	très floue
0	0	16 752,2	16 752,2	
1	1	16 731,5	16 731,5	
2	2	16 710,3	16 710,1	
0	1	16 547,0	16 546,3	
1	2	16 527,0	16 526,4	
2	3	16 506,6	16 505,8	
3	4	16 485,9	16 484,9	
4	5	16 463,7	16 463,6	
5	6	?	16 441,9	Non observée
6	7	16 420,6	16 420,9	
7	8	16 397 ?	16 397,6	très floue
0	2	16 342,7	16 341,2	
1	3	16 323,6	16 322,1	
2	4	16 304 ?	16 302,3	très floue
3	5	16 284	16 282,2	} floues
4	6	16 263	16 261,7	
5	7	16 240	16 240,8	
6	8	16 220	16 219,8	
7	9	16 198	16 197,8	

Si les constantes de vibration sont rassemblées dans un tableau, on peut voir, comme dans le cas de la molécule Au As, que trois des systèmes

Systèmes	A	B	C	D
γ_0	15 047,8	15 189,65	16 108,65	16 761,2
ω'_e	186,2	193,2	192,2	186,3
$\omega'_e x'_e$	0,6	0,3	0,3	0,7
ω''_e	204,1	204,1	204,1	205,9
$\omega''_e x''_e$	0,3	0,3	0,3	0,4

paraissent avoir le même état fondamental. Les états supérieurs ayant des constantes de vibration relativement différentes sauf dans le cas des systèmes A et D où l'on est tenté de considérer les niveaux supérieures comme identiques.

Analyse de vibration de la molécule Au Bi

I - Conditions d'obtention du spectre

Le bismuth ayant une tension de vapeur nettement supérieure à celle de l'or, nous avons utilisé un four à deux sections. Vers 1700° C, il apparaît des bandes dégradées vers le rouge, bandes que nous attribuons à la molécule Au Bi. En effet, si on laisse distiller le bismuth superflu pour éliminer au maximum le spectre de la molécule Bi₂ (52), ces bandes ne sont observées que lorsque l'or et le bismuth se trouvent simultanément dans le four. Le nombre de bandes observées au spectrographe Z₃ est faible.

II - Etude à grande dispersion

A haute dispersion (réseau de 2160 traits par millimètre) le spectre de la molécule Au Bi se compose d'un seul système à têtes simples. Le positif (fig. 29) donne une vue d'ensemble du spectre. Il montre six des sept séquences qui ont été mesurées. Les pointés des têtes de bandes de la séquence $\Delta v = v' - v'' = -5$ sont difficiles car les bandes sont noyées dans le spectre de rotation de la molécule Au₂ et dans le spectre de vibration de la molécule Bi₂, spectres que nous n'avons pas réussi à éliminer totalement. La photographie (fig. 30) et l'enregistrement (fig. 31) de la séquence $\Delta v = 0$ permettent de remarquer l'autoabsorption dues à des vapeurs plus froides situées à l'avant du four.

Les nombres d'ondes des têtes sont donnés par le tableau 29. La précision des pointés est de l'ordre de 0,3 cm⁻¹ pour la plupart des têtes sauf pour celles de la séquence $\Delta v = -5$. Pour cette dernière, la présence des spectres parasites, le flou des bandes ne nous permettent guère d'espérer une précision des pointés supérieure à 2 cm⁻¹.

La formule :

$$\begin{aligned}
 \nu = & 17\,787,37 + \left\{ 149,61 \left(v' + \frac{1}{2} \right) - 0,34 \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 \right\} \\
 & - \left\{ 157,70 \left(v'' + \frac{1}{2} \right) - 0,25 \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right\} \quad (29)
 \end{aligned}$$

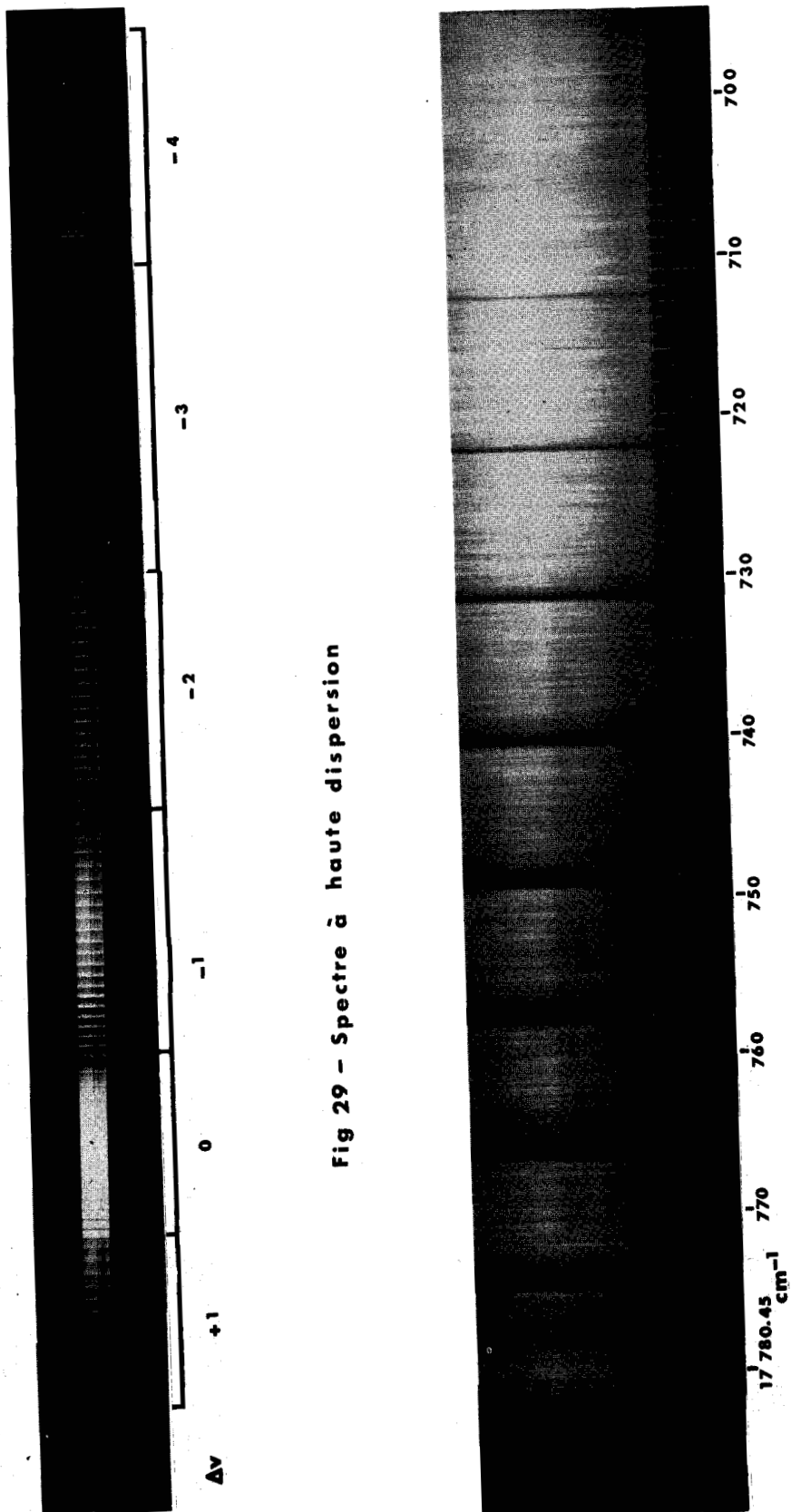


Fig 29 - Spectre à haute dispersion

Fig 30 - Séquence $\Delta v = 0$

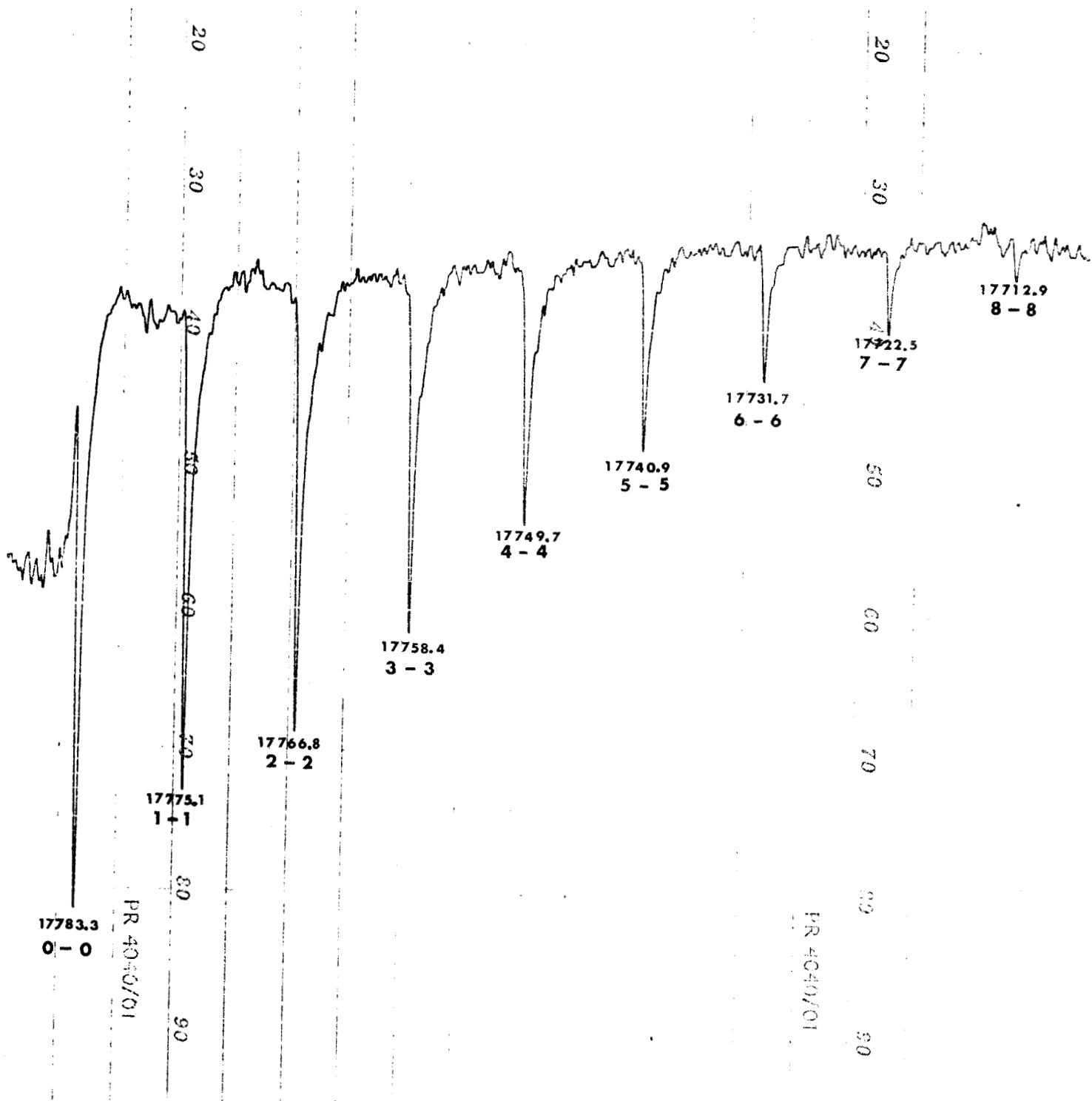


Fig 31 - Séquence $\Delta v = 0$ de la molécule Au Bi

Tableau 29

Nombres d'ondes des têtes R du spectre de la molécule Au Bi

v'	v''	mesuré (cm ⁻¹)	calculé (cm ⁻¹)	
1	0	17 934,1	17 932,23	
2	1	17 925,3	17 923,28	
3	2	17 916,4	17 914,15	
4	3	17 907,2	17 904,84	
5	4	17 897,9	17 895,35	
6	5	17,888,2	17 885,68	
7	6	17 878,4	17 875,83	
8	7	17 868,5	17 865,80	
9	8	17 858,0	17 855,59	
10	9	17 847,5	17 845,20	
11	10	17 836,7	17 834,63	
12	11	17 825,7	17 823,88	
13	12	17 814,4	17 812,95	
14	13	17 802,9	17 801,84	
15	14	17 791,2	17 790,55	
0	0	17 783,3	17 783,30	
1	1	17 775,1	17 775,03	
2	2	17 766,8	17 766,58	
3	3	17 758,4	17 757,95	
4	4	17 749,7	17 749,14	
5	5	17 740,9	17 740,15	
6	6	17 731,7	17 730,98	
7	7	17 722,5	17 721,63	
8	8	17 712,9	17 712,10	
9	9	17 703 ?	17 702,39	floue
10	10	17 693 ?	17 692,50	floue
11	11	17 683,3	17 682,43	
12	12	17 672,8	17 672,18	
13	13	17 662,1	17 661,75	
14	14	17 651,3	17 651,14	
15	15	17 640,1	17 640,35	
16	16	17 628,7	17 629,38	
17	17	17 616,9	17 618,23	
18	18	17 605,2	17 606,90	
0	1	17 626,3	17 626,10	
1	2	17 618,2	17 618,33	
2	3	17 610,2	17 610,38	
3	4	17 601,9	17 602,25	
4	5	17 593,7	17 593,94	
5	6	17 585,2	17 585,45	
6	7	17 576,5	17 576,78	
7	8	17 567,8	17 567,93	
8	9	17 558,8	17 558,90	
9	10	17 549,5	17 549,69	
10	11	17 540,1	17 540,30	
11	12	17 530,2	17 530,73	
12	13	17 520,6	17 520,98	
13	14	17 510,5	17 511,05	
14	15	17 500,2	17 500,94	



15 - 16	17 489,7	17 490,75	
16 - 17	17 478,7	17 480,18	
17 - 18	17 467,9	17 469,53	
18 - 19	17 456,6	17 458,70	
19 - 20	17 445,0	17 447,69	
20 - 21	17 433,1	17 436,50	
21 - 22	17 421,1	17 425,13	
22 - 23	17 408,2	17 413,58	
23 - 24	17 396 ?	17 401,95	peu sûre
3 - 5	17 448,1	17 447,05	
4 - 6	17 440,0	17 439,24	
5 - 7	17 431,5	17 431,25	
6 - 8	17 423,0	17 423,08	
7 - 9	17 414,4	17 414,73	
8 - 10	17 405,9	17 406,20	
9 - 11	17 396,9	17 397,49	
10 - 12	17 388,9	17 388,60	
11 - 13	17 378,8	17 379,53	
12 - 14	17 369,4	17 370,28	
13 - 15	17 359,9	17 360,85	
14 - 16	17 350,0	17 351,24	
15 - 17	17 340,0	17 341,45	
16 - 18	17 329,9	17 331,48	
17 - 19	17 319,4	17 321,33	
18 - 20	17 308,7	17 311,00	
19 - 21	17 297,6	17 300,49	
20 - 22	17 286,3	17 289,80	
21 - 23	17 274,9	17 278,93	
22 - 24	17 263,0	17 267,88	
23 - 25	17 250,9	17 256,65	
24 - 26	17 238,8	17 245,24	
25 - 27	17 226,3	17 233,65	
26 - 28	17 213,3	17 221,88	
27 - 29	17 200,4	17 209,93	
11 - 14	17 228,6	17 228,83	
12 - 15	17 219,6	17 220,08	
13 - 16	17 210,5	17 211,15	
14 - 17	17 201,0	17 202,04	
15 - 18	17 191,6	17 192,75	
16 - 19	17 181,7	17 183,28	
17 - 20	14 171,7	17 173,63	
16 - 21	17 161,5	17 163,80	
19 - 22	17 151,2	17 153,79	
20 - 23	17 140,3	17 143,60	
21 - 24	17 129,6	17 133,23	
22 - 25	17 118,3	17 122,68	
23 - 26	17 106,8	17 111,95	
24 - 27	17 095,0	17 101,04	
25 - 28	17 083,1	17 089,95	
26 - 29	17 070,7	17 078,68	
27 - 30	17 058,4	17 067,23	
28 - 31	17 045,6	17 055,60	
29 - 32	17 032,1	17 043,79	
30 - 33	17 018,5	17 031,80	
31 - 34	17 004,7	17 019,63	
32 - 35	16 990,7	17 007,28	

18 - 22	17 015,5	17 017,10	
19 - 23	17 005,3	17 007,59	
20 - 24	16 995,2	16 997,90	
21 - 25	16 985,1	16 988,03	
22 - 26	(*)	16 977,98	non observée
23 - 27	16 963,3	16 967,75	
24 - 28	16 951,2	16 957,34	
25 - 29	16 940,9	16 946,75	
26 - 30	16 929,0	16 935,98	
27 - 31	16 916,9	16 925,03	
28 - 32	16 904,6	16 913,90	
29 - 33	16 892,3	16 902,59	
30 - 34	16 879,4	16 891,10	
31 - 35	16 866,1	16 879,43	
32 - 36	16 852,4	16 867,58	
33 - 37	16 838,2	16 855,55	
34 - 38	16 824 ?	16 843,34	très floue
35 - 39	16 810 ?	16 830,95	peu sûre

(*) observation rendue impossible à cause de la raie $5889,95 \text{ \AA}$ du sodium

26 - 31	16 788	16 793,78	} (**)
27 - 32	16 776	16 783,33	
28 - 33	16 765	16 772,70	
29 - 34	16 754	16 761,89	
30 - 35	16 741	16 750,90	
31 - 36	16 728	16 739,73	
32 - 37	16 714	16 728,38	
33 - 38	16 704	16 716,85	
34 - 39	16 687	16 705,44	

(**) Mesures imprécises à cause des spectres des molécules Au_2 et Bi_2 .

représente avec une précision de 1 cm^{-1} les quinze premiers niveaux. Seule la séquence $\Delta v = v' - v'' = + 1$ ne la vérifie qu'à 2 cm^{-1} près. Pour les autres têtes de bandes, l'écart entre la valeur mesurée et la valeur calculée peut atteindre 10 cm^{-1} . Il s'agit dans ce cas de têtes correspondant à un niveau supérieur à vingt deux. Les toutes dernières têtes des séquences $\Delta v = - 3, - 4, - 5$ ne vérifient la formule qu'à une vingtaine de cm^{-1} près. Ces têtes sont d'ailleurs très floues ou peu sûres, notamment pour la séquence $\Delta v = - 5$.

III - Courbes $\Delta G (v + \frac{1}{2})$ en fonction de v

Nous aurions pu introduire un terme $\omega''_e y''_e = 3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ainsi que cela avait été fait dans un travail déjà publié (53). Ce terme diminue considérablement l'écart entre la valeur mesurée et la valeur calculée (ordre de grandeur de l'écart 10 cm^{-1}) pour les dernières têtes des séquences $\Delta v = - 3, - 4, \text{ et } - 5$. Nous avons, dans le présent travail, préféré le supprimer. La détermination est incertaine. De plus, le tracé des courbes $\Delta G (v + \frac{1}{2}) = G_{(v+1)} - G_{(v)}$ avec $G_{(v)} = \omega_e (v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e (v + \frac{1}{2})^2$ en fonction de v, montre que la séparation entre les niveaux d'énergie observés varie de façon quasi-linéaire sauf pour les tout derniers niveaux où le manque de précision des mesures ne nous permet pas de donner la direction que prennent les courbes (fig. 32).

Les valeurs pour lesquelles les courbes $\Delta G (v + \frac{1}{2})$ s'annulent pour les états supérieur et inférieur sont respectivement de l'ordre de 315 et 220. Il est presque évident que dans ce cas, l'énergie de dissociation $D_0 = \sum \Delta G (v + \frac{1}{2})$ sera surestimée.

Alors que les spectres des composés diatomiques de l'or avec les éléments de la colonne du carbone présentaient des analogies, il semble qu'il n'en soit pas de même des spectres obtenus pour les molécules Au As, Au Sb et Au Bi. C'est ce que nous allons étudier dans le chapitre suivant.

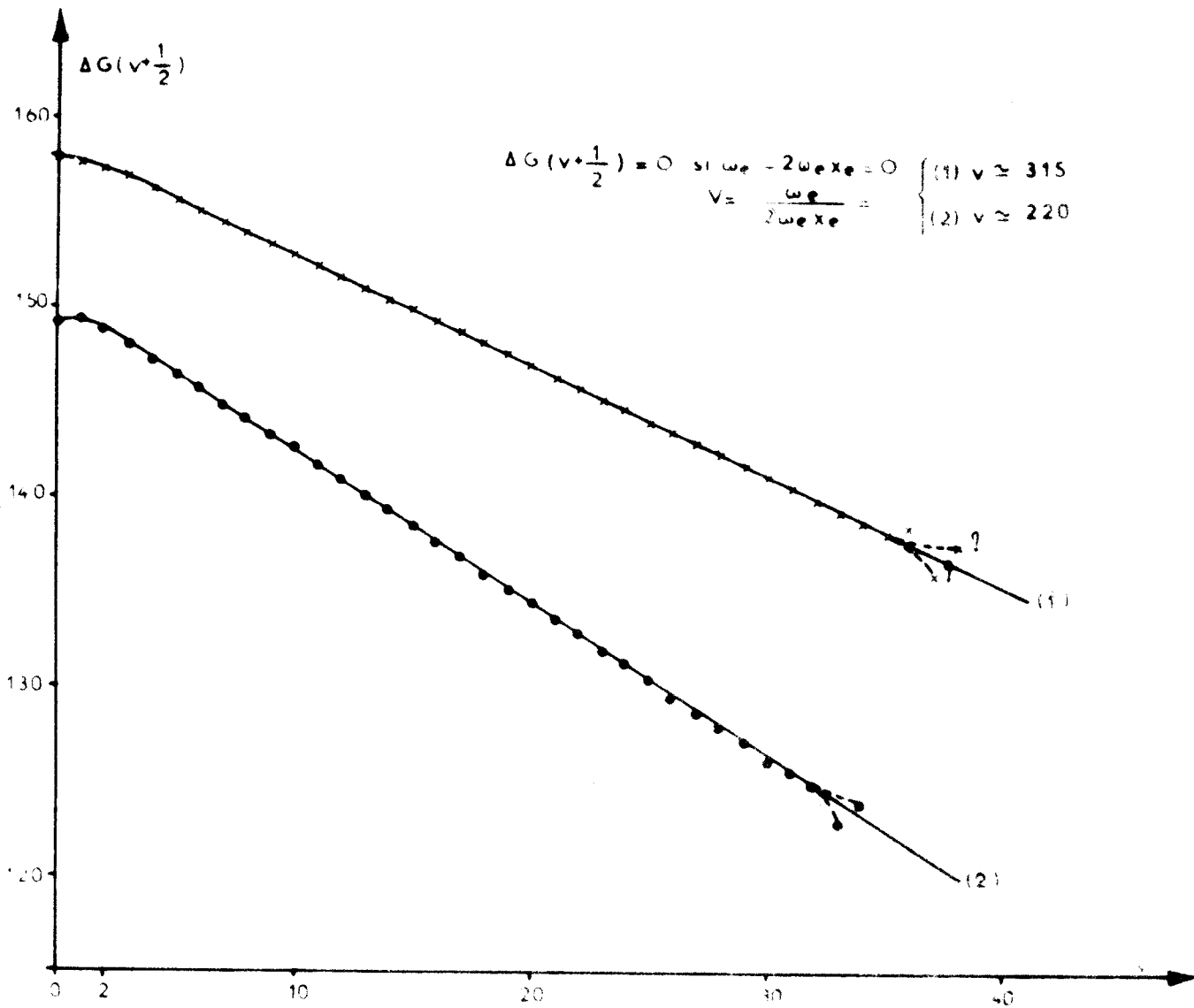


Fig 32- Courbes $\Delta G(v + \frac{1}{2}) = f(v)$ pour les états observés de la molécule AuBi

INTERPRETATION QUALITATIVE DES TRANSITIONS OBSERVEES

L'application satisfaisante de la théorie des orbitales moléculaires, sous sa forme qualitative élémentaire, à l'interprétation des spectres des composés de l'or avec les éléments de la colonne du carbone, nous a incité à reprendre ce type de raisonnement pour les composés de l'or avec les atomes de la colonne suivante, celle de l'azote. Cette étude s'est révélée beaucoup plus délicate. Il a été nécessaire d'examiner toutes les possibilités, mais une seule paraît expliquer correctement les spectres observés.

I - Configurations et états moléculaires

En préliminaire, il est indispensable d'examiner les configurations électroniques les plus basses et d'en déduire les états moléculaires qui en résultent.

Le diagramme de corrélation (fig. 33) montre que les trois molécules Au As, Au Sb et Au Bi présentent, pour accueillir quatre électrons, deux orbitales quasi dégénérées de symétrie σ_p et π_p et centrées principalement sur l'orbitale atomique externe np de l'atome X (As, Sb, ou Bi) combiné avec l'or. L'énergie relative des orbitales moléculaires σ_p et π_p détermine leur peuplement électronique. Si, dans l'état fondamental, l'énergie $\epsilon(\sigma_p)$ de l'orbitale σ_p est supérieure à celle de l'orbitale π_p , l'orbitale π_p est plus profonde que l'orbitale σ_p et la configuration électronique est à couches complètes ;

$$\{ \text{couches complètes ; } \pi_p^4 \}$$

Elle donne naissance à un état totalement symétrique $^1\Sigma^+$. Les premières excitations fournissent les configurations $\pi_p^3 \sigma_p$ (états $^3\Pi$ et $^1\Pi$), $\pi_p^2 \sigma_p^2$ (états $^3\Sigma^-$, $^1\Delta$, $^1\Sigma^+$) et $|\pi_p^3 \sigma_{6s} \text{ Au}|$ (états $^3\Pi$ et $^1\Pi$).

Dans le cas contraire ($\epsilon(\sigma_p) < \epsilon(\pi_p)$), la configuration fondamentale est à couches ouvertes :

$$\{ \text{couches complètes ; } \sigma_p^2 \pi_p^2 \}$$

Configurations des molécules étudiées

Au As..... $19\sigma^2 5\delta^4 11\pi^4 20\sigma^2$
 Au Sb..... $6\delta^4 13\pi^4 22\sigma^2 23\sigma^2$
 Au Bi..... $8\delta^4 16\pi^4 26\sigma^2 27\sigma^2$

} +4 électrons de valence

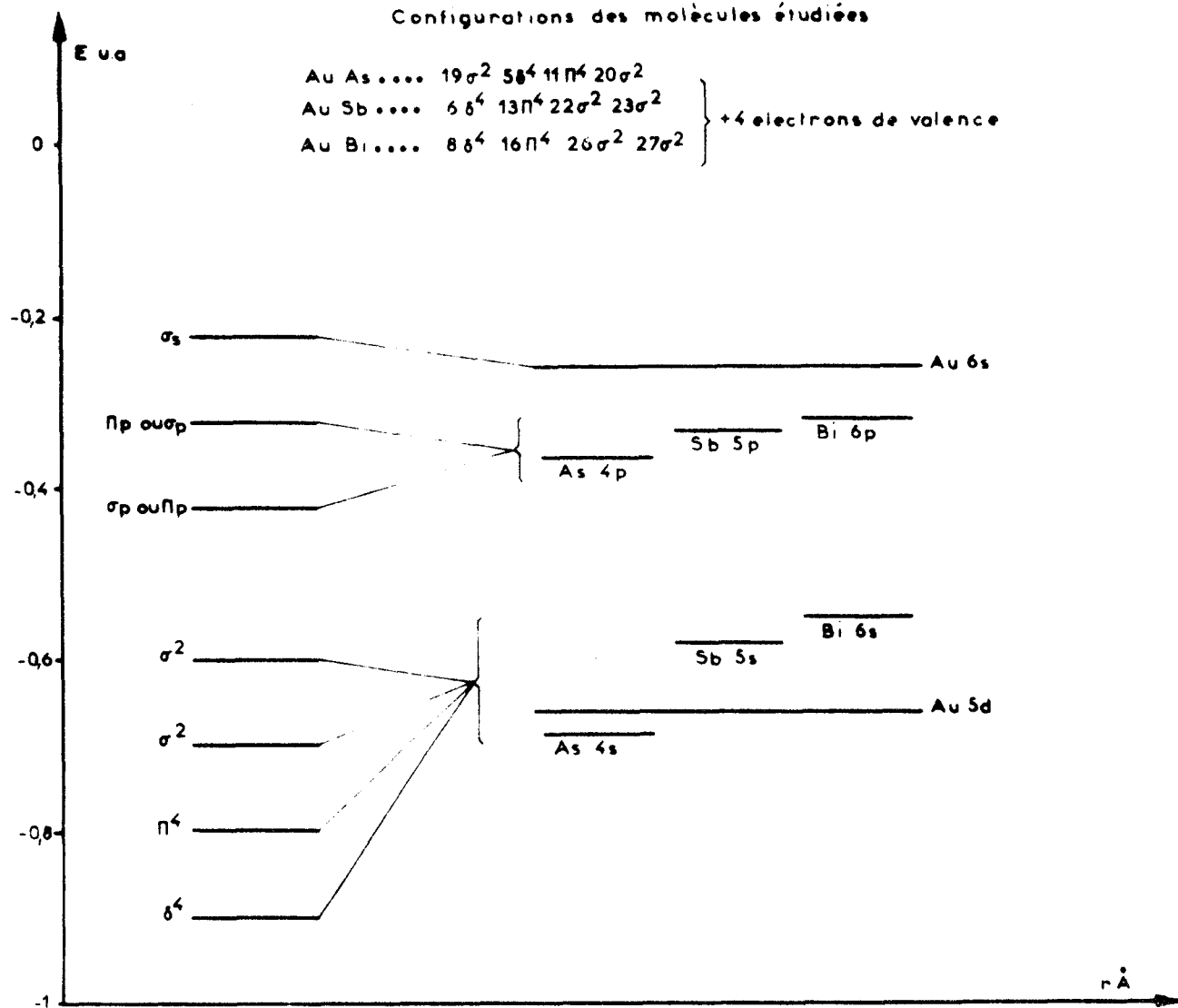


Fig 33 - Diagramme de corrélation

Elle donne naissance aux trois états ($^3\Sigma^-$, $^1\Delta$, $^1\Sigma^+$) et les premiers états excités proviennent des configurations $\sigma_p \pi_p^3$ (états $^3\Pi$ et $^1\Pi$) π_p^4 (état $^1\Sigma^+$), $\sigma_p^2 \pi_p \sigma_s$ (états $^3\Pi$ et $^1\Pi$).

Examinons l'aspect qui résulte de chacun de ces deux cas.

II - Interprétation des spectres observés

- Hypothèses de départ

Nous laisserons provisoirement de côté le cas de la molécule Au Bi et nous nous attacherons d'abord aux deux spectres analogues provenant des molécules Au As et Au Sb. Les résultats expérimentaux concernant les constantes de vibration permettent d'émettre l'hypothèse que l'état supérieur C de la molécule Au As est le même que l'état supérieur de l'un des systèmes A ou B. De même, dans le cas de la molécule Au Sb, on peut identifier les niveaux supérieurs des systèmes D et A. On obtient ainsi la figure 34.

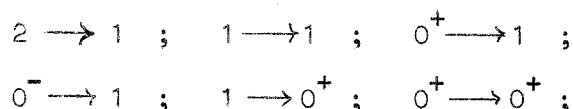
- Etude générale de la structure électronique

Les niveaux d'énergie se localisent en deux groupes. En particulier, le groupe le plus profond est formé de deux états de constantes vibrationnelles voisines. Ceci nous porte à penser qu'ils proviennent de la même configuration, et, par là même, à retenir, parmi les deux hypothèses précédemment envisagées, la seule qui puisse convenir, à savoir, celle pour laquelle $\epsilon(\sigma) < \epsilon(\pi)$. La configuration fondamentale est donc $\sigma_p^2 \pi_p^2$; elle engendre les états $^3\Sigma^-$, $^1\Delta$ et $^1\Sigma^+$ théoriquement disposés dans cet ordre. Toutefois, l'écart entre chacun de ces niveaux doit être relativement grand car il est donné, en première approximation, par une intégrale d'échange $K_{\pi \pi}$. Il est donc probable que les états $^1\Delta$ et, à fortiori, $^1\Sigma^+$ sont trop élevés pour être observés ailleurs que dans des transitions ultra-violettes lointaines.

Par ailleurs, les molécules étudiées étant lourdes, et possédant une couche π ouverte, l'influence de l'interaction spin-orbite va provoquer un mode de couplage à tendance (ω, ω) . En conséquence, l'état $^3\Sigma^-$ doit se scinder en deux composantes 0^+ et 1 (dans cet ordre) correspondant aux deux états les plus bas de nos spectres. Le dédoublement conduit à un écart de l'ordre de 1000 cm^{-1} pour la molécule Au As et de 1700 cm^{-1} dans le cas de la molécule Au Sb. En effet, on peut comparer ces valeurs avec le dédoublement de 4923 cm^{-1} trouvé par A. HEIMER (54) pour l'état $^3\Sigma^-$ d'une molécule de même type, toutes proportions gardées : Bi H, combinaison d'un atome à un électron périphérique avec le plus lourd des éléments de la colonne de l'azote.

Les trois états supérieurs observés doivent provenir de la configuration $\sigma_p \pi_p^3$. Dans le cas (c), les états correspondants $^3\Pi$ et $^1\Pi$ deviennent des états 2, 1, $\{ 0^+, 0^- \}$ et 1 disposés dans cet ordre, la configuration $\sigma_p \pi_p^3$ produisant un triplet inversé car la constante de spin-orbite est alors négative. Remarquons que les états $^3\Pi$ et $^1\Pi$ du cas (a) pur interagissent ici par l'intermédiaire du couplage spin orbite et que les deux états 1 du cas (c) sont, en fait, des combinaisons linéaires des fonctions d'onde des deux états du cas (a). Dans un cas intermédiaire, nous emploierons tout de même la notation $^3\Pi_1$ et $^1\Pi_1$ bien qu'elle ne soit pas rigoureusement applicable. Cette notation vise plutôt à marquer la prédominance d'un des états dans la fonction d'onde vraie de la composante $\Omega = 1$ envisagée. L'état $^1\Pi_1$ est certainement trop élevé pour être considéré ici.

Dans un cas de couplage intermédiaire entre (a) et (c), la règle de sélection $\Delta\Omega = 0, \pm 1$ est la seule qui, avec la règle $+ \leftrightarrow -$, soit encore vérifiée. Ainsi sont permises les transitions suivantes entre les composantes Ω des états $(\sigma_p \pi_p^3) \Pi^3$ et $(\sigma_p^2 \pi_p^2) ^3\Sigma^-$:

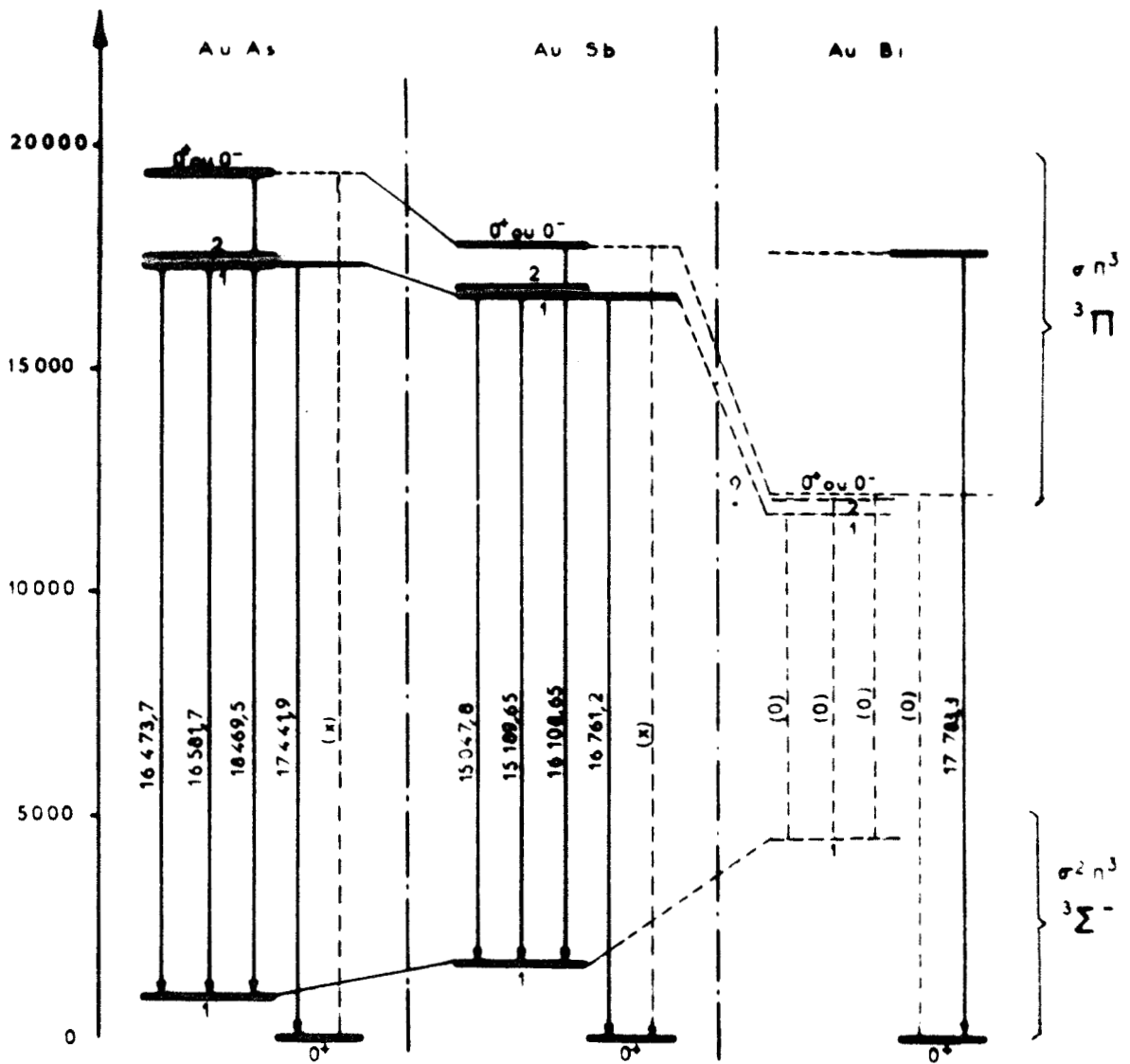


- Application aux molécules Au As et Au Sb

Aucun des systèmes de Au As et Au Sb ne présentant de têtes simples, la transition $0^+ \longrightarrow 0^+$ n'a donc pas été observée. La seule transition observée aboutissant à l'état fondamental 0^+ (système C de la molécule Au As et système D de la molécule Au Sb) ne peut être que la transition $1 \longrightarrow 0^+$.

Quant aux transitions aboutissant au niveau 1, nous attribuerons les deux moins énergétiques à $2 \longrightarrow 1$ et $1 \longrightarrow 1$, la troisième pouvant être $0^+ \longrightarrow 1$ ou $0^- \longrightarrow 1$. Dans l'état actuel de nos observations, il est impossible de trancher entre ces deux dernières transitions. En effet, si l'état supérieur est un état 0^+ , il doit exister une transition $0^+ \longrightarrow 0^+$ vers $19\,437,5 \text{ cm}^{-1}$. Mais le système correspondant, s'il existe, ne peut être décelé car il est entièrement noyé dans les bandes beaucoup plus intenses de la molécule Au_2 . D'autre part, si l'état supérieur est un état 0^- , la transition avec l'état fondamental 0^+ est interdite.

De plus, l'identification des constantes de vibration, particulièrement dans le cas de Au Sb, semble indiquer que, probablement par un effet d'interaction inexplicé, l'état 1 se situe plus bas que l'état 2. La structure analogue des systèmes de Au As, nous fait penser que ce phénomène s'applique également à cette dernière molécule.



- (x) non observé si l'état supérieur est un état 0^+
- (o) non observé situé peut être dans l'infrarouge

Fig 34 - Nature des états observés

Ces remarques nous permettent de compléter la figure 34 en déterminant la nature des états observés.

- Application à la molécule Au Bi

Le spectre observé pour la molécule Au Bi présente un système unique formé de têtes simples. Nous l'attribuons donc à une transition $O^+ \rightarrow O^+$ non observée dans les spectres des molécules plus légères Au As et Au Sb. Par contre, nous n'avons pas trouvé les systèmes de la molécule Au Bi correspondant aux quatre systèmes des deux autres molécules. Ceci ne signifie nullement qu'ils n'existent pas, il est plutôt probable qu'ils appartiennent à des régions spectrales non encore explorées. La cause en est sans doute l'accroissement des interactions spin orbite. Celles-ci diminuent l'écart entre l'état $^3\Sigma^-$ et les diverses composantes de l'état $^3\Pi$. Les systèmes attendus se trouveraient donc dans l'infra-rouge.

- Conclusion

Bien qu'elle paraisse donner de bons résultats, notre interprétation laisse en suspens quelques problèmes. Toutes les transitions espérées n'ont pas été découvertes. Elles peuvent être cachées par des spectres "parasites" intenses, par exemple le spectre de la molécule Au_2 . Il se peut aussi que les règles de Franck et Condon ne soient pas favorables à leur apparition. Celles-ci doivent en effet jouer un rôle important. Il suffit de noter les variations curieuses des intensités relatives des systèmes qui se correspondent d'un spectre à l'autre pour s'en persuader (pour la molécule Au As les intensités des systèmes diminuent quand on passe du système A au système D, pour la molécule Au Sb, le phénomène est inversé).

Pour clore cette discussion, nous présentons un diagramme des niveaux d'énergie de la molécule Au As incluant les produits de dissociation (fig. 35). La structure de rotation n'ayant pu être observée, il nous est impossible de tracer les courbes de potentiel.

Malgré les quelques incertitudes qui subsistent, nous pensons que cette figure peut assez bien représenter la structure électronique des composés de l'or avec les éléments de la colonne de l'azote.

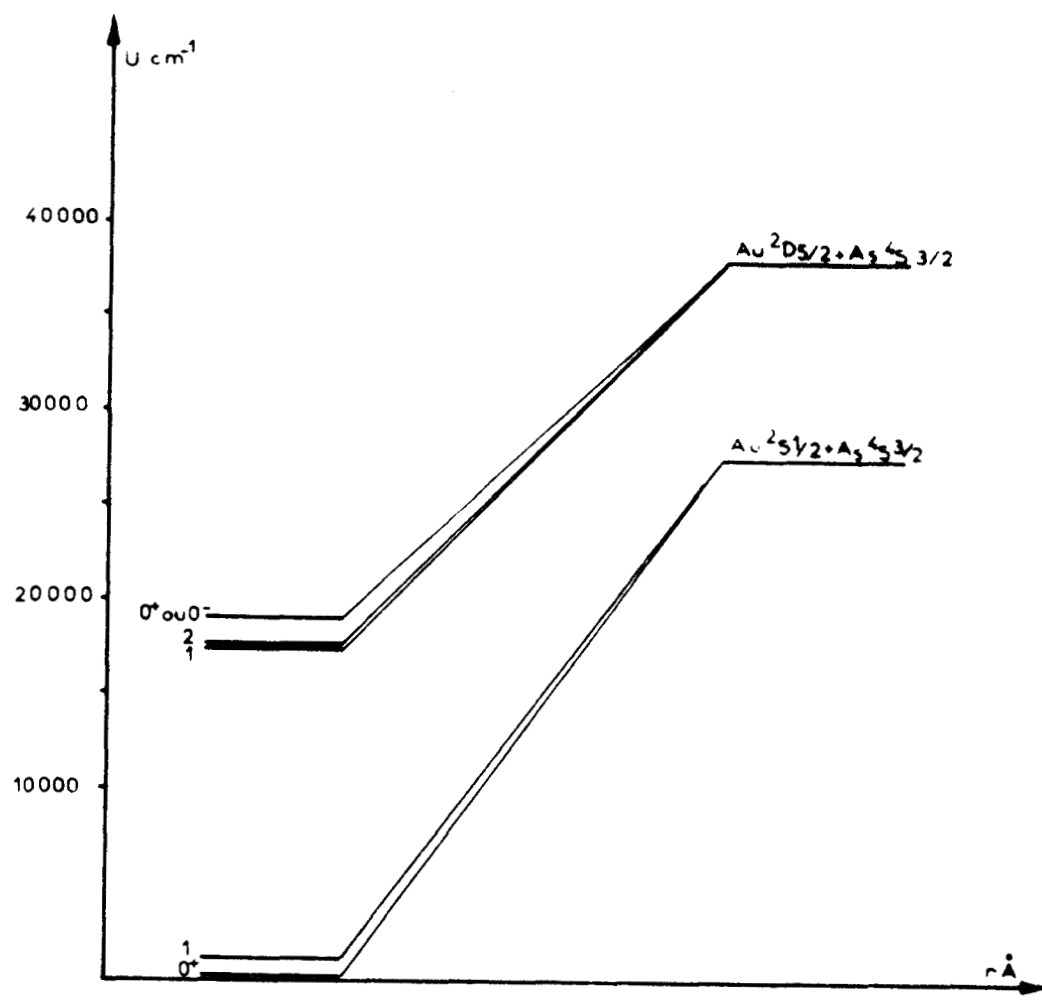


Fig 35 - Diagramme des niveaux d'énergie observés de la molécule AuAs

Constantes spectroscopiques des molécules du type AuN

MOLECULE	ETAT	T_e cm^{-1}	ω_e cm^{-1}	$\omega_e x_e$ cm^{-1}
Au As	0^+ ou 0^-	19 437,7	226,6	0,8
	2	17 549,9	241,4	0,9
	1	17 441,9	241,6	0,9
	1	968,2	257,5	0,6
	0^+	0	257,5	0,8
Au Sb	0^+ ou 0^-	17 822,05	192,2	0,3
	2	16 903,05	193,2	0,3
	1	16 761,2	186,3	0,6
	1	1673,4	204,1	0,3
	0^+	0	205,9	0,4
Au Bi	0^+	17 783,3	149,61	0,34
	0^+	0	157,70	0,25

CHAPITRE V

RECAPITULATION DES RESULTATS

DISCUSSION

RECAPITULATION DES RESULTATS

DISCUSSION

En plus des spectres avec les éléments des colonnes du carbone et de l'azote, l'or donne des spectres moléculaires diatomiques avec de nombreux autres atomes. Nous allons comparer les différentes configurations électroniques possibles de ces composés de l'or. L'étude synthétique des résultats obtenus permettra sans aucun doute de prévoir l'allure des spectres encore inconnus que pourra donner l'or avec d'autres éléments. Elle sera aussi certainement une indication intéressante pour les spectres des molécules dont un des composants sera le cuivre ou l'argent.

Tous les états fondamentaux connus des composés diatomiques de l'or possèdent les couches moléculaires corrélées avec la couche 5d de l'or saturées à 10 électrons. Les états moléculaires observés sont expliqués uniquement en tenant compte de trois orbitales σ , σ , π , (si, bien entendu, λ reste un bon nombre quantique).

I - Configurations et états moléculaires fondamentaux des molécules AuX

Aucune transition moléculaire des composés de l'or avec les alcalins et avec les éléments de la colonne de l'oxygène n'a été observée jusqu'à présent. L'étude photographique étant la seule entreprise à ce jour, nous pouvons encore espérer mettre en évidence l'existence de ces transitions dans l'infra rouge proche. Mais la très grande volatilité de ces produits constitue un handicap important pour cette étude qui exige des enregistrements de très longue durée.

Les configurations électroniques des états fondamentaux prévisibles sont données ci-dessous avec le nom de l'état correspondant. Nous ne noterons pas différemment les orbitales σ , π de l'or et les orbitales σ , π des atomes X.

Molécule	Configurations électroniques	Etats correspondants
Au Na	$d^{10} \sigma^2$	1_{Σ}^+
Au Mg	$d^{10} \sigma^2 \sigma$	2_{Σ}^+
Au Al	$d^{10} \sigma^2 \sigma^2$	1_{Σ}^+
Au Si	$d^{10} \sigma^2 \sigma^2 \pi$	$2_{\Pi r}$
	$d^{10 \text{ou}} \sigma^2 \pi^3$	$2_{\Pi i}$
Au P	$d^{10} \sigma^2 \sigma^2 \pi^2$	3_{Σ}^-
	$d^{10 \text{ou}} \sigma^2 \pi^4$	1_{Σ}^+
	$d^{10} \sigma^2 \sigma^2 \pi^3$	$2_{\Pi i}$
	$d^{10 \text{ou}} \sigma^2 \pi^4 \sigma$	2_{Σ}^+
Au Cl	$d^{10} \sigma^2 \sigma^2 \pi^4$	1_{Σ}^+

Comme nous l'avons déjà fait dans les chapitres précédents, nous avons indiqué le choix possible entre deux configurations électroniques pour les molécules diatomiques du type Au Si, Au P et Au S. Ce choix dépend de la valeur des énergies des orbitales σ et π des atomes X.

Nous avons vu que l'état fondamental des molécules du type Au P doit être un état 3_{Σ}^- (0^+ et 1). La configuration correspondante est donc $d^{10} \sigma^2 \sigma^2 \pi^2$. L'étude de la molécule Ag O montre que l'état le plus bas est un état 2_{Π} (55) mais le dédoublement Λ semblerait indiquer que cet état est régulier, ce qui n'est pas conforme à nos prévisions. Malgré cela, on peut admettre que la configuration fondamentale des molécules du type Au S doit être $d^{10} \sigma^2 \sigma^2 \pi^3$. Il semble donc que nous puissions raisonnablement affirmer que la configuration électronique fondamentale de la molécule Au Si soit $d^{10} \sigma^2 \sigma^2 \pi$. Il lui correspond un état $2_{\Pi r}$. Les configurations ainsi déterminées sont donc tout à fait analogues à celles des molécules H X.

II - Etats moléculaires excités des molécules Au X

Pour expliquer les états excités des molécules Au X, deux types de configurations électroniques peuvent être envisagées :

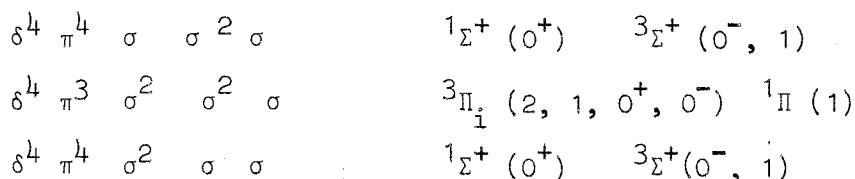
. La première consiste à admettre qu'un électron des orbitales σ ou π corrélées à la couche 5 d passe sur une orbitale σ pouvant être rattachée au niveau 6 s de l'or.

. La seconde, celle que nous avons utilisée pour les molécules Au Si et Au P, considère que cette énergie d'excitation est supérieure à celle nécessaire pour exciter un électron d'une orbitale σ_X dans une orbitale π_X , ces deux orbitales étant reliées au niveau np_X de l'atome X.

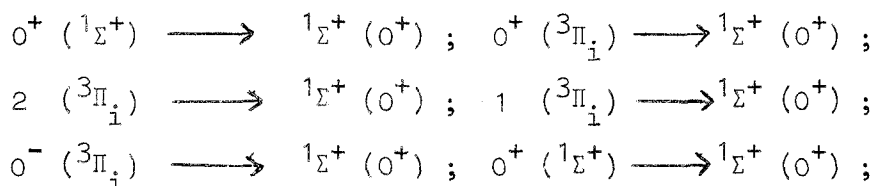
Nous allons étudier ces deux configurations, en parallèle, pour les spectres connus des composés de l'or.

III - Etats moléculaires excités de la molécule Au H

Les différences d'énergie entre les orbitales atomiques p_X et $6s_{Au}$ d'une part, $5d_{Au}$ et $6s_{Au}$ d'autre part, sont du même ordre de grandeur. On peut considérer comme l'a fait RINGSTRÖM (56) que les configurations électroniques excitées sont obtenues, en premier lieu, par excitation d'un électron de la couche 5 d de l'or. Pour expliquer les systèmes observés, il propose les configurations excitées suivantes, données dans l'ordre d'énergie croissante :

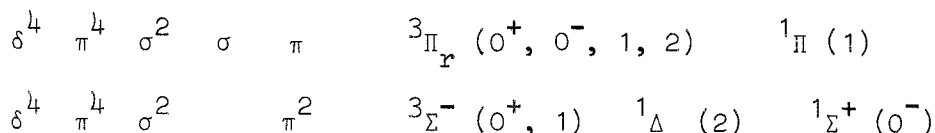


Les transitions que cet auteur donne sont dans l'ordre d'énergie croissante :

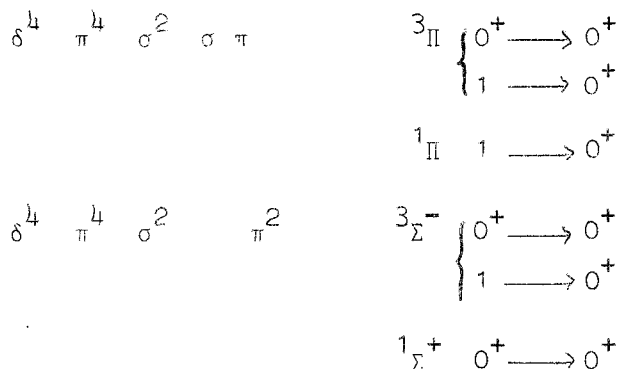


On peut faire plusieurs remarques sur ces transitions. D'abord, aucune transition provenant de l'état $3\Sigma^+ (\delta^4 \pi^4 \sigma \sigma^2 \sigma)$ n'a été observée. Ensuite, cet auteur introduit deux transitions qui seraient interdites si les états moléculaires appartenaient strictement au cas (c) et peu probables dans un cas intermédiaire entre les cas (a) ou (b) et (c) de Hund. Ces deux transitions sont $2 (3\Pi_i) \longrightarrow 1\Sigma^+ (0^+)$ et $0^- (3\Pi_i) \longrightarrow 1\Sigma^+ (0^+)$. On voit encore que le deuxième état excité 0^+ vient de l'état $3\Pi_i$ et donc devrait, du point de vue énergétique se trouver au dessus de l'état $1 (3\Pi_i)$ ce qui n'est pas le cas.

Inversement, si l'on suppose que la couche $5d_{Au}$ reste saturée à dix électrons, les configurations excitées possibles sont alors :



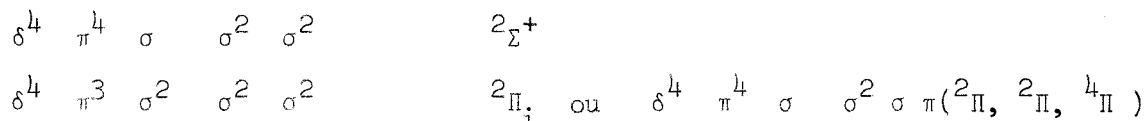
Les transitions possibles avec l'état fondamental $0^+ ({}^1\Sigma^+)$ sont :



Nous n'avons plus dans ce cas à faire intervenir des transitions peu probables pour interpréter les niveaux trouvés par RINGSTRÖM. Seul, comme précédemment, le second état excité 0^+ est difficile à interpréter. Il faudrait admettre qu'il y ait un abaissement de l'état 0^+ de la configuration $\delta^4 \pi^4 \sigma^2 \pi^2$ sous l'action d'interactions avec des niveaux de même parité.

IV - Etats moléculaires excités des composés de l'or avec les alcalins-terreux.

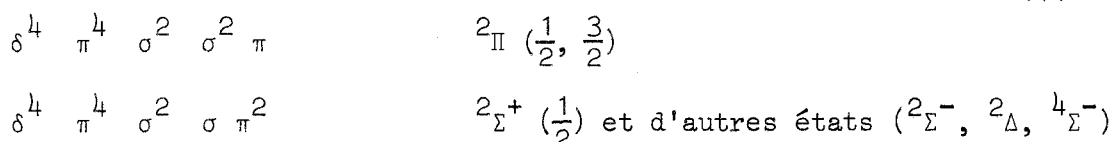
BARRCW et ses collaborateurs (57) donnent, pour les états excités des molécules Au Be et Au Mg, des configurations, obtenues d'ailleurs en se référant au modèle proposé par RINGSTRÖM. Ce sont :



Partant d'une structure de rotation obtenue à très haute dispersion, ils identifient les états supérieurs avec les états $\frac{1}{2} ({}^2\Pi_{1/2})$ et $\frac{1}{2} ({}^2\Sigma^+)$. Ils en déduisent que la configuration $\delta^4 \pi^3 \sigma^2 \sigma^2 \sigma^2$ est peu probable puisqu'en effet, elle donnerait une transition $\frac{3}{2} ({}^2\Pi_{3/2}) \longrightarrow \frac{1}{2} ({}^2\Sigma^+_{\text{fond}})$ moins énergétique que la transition $\frac{1}{2} ({}^2\Pi_{1/2}) \longrightarrow \frac{1}{2} ({}^2\Sigma^+_{\text{fond}})$ qui est observée.

Les spectres diatomiques des molécules Au Ca, Au Sr et Au Ba, étudiées par J. SCHILTZ (2) présentent les mêmes caractéristiques. L'état $\frac{3}{2} ({}^2\Pi_{3/2})$ semble avoir été observé pour la molécule Au Ca. Chacune des molécules Au Ca et Au Ba possède, en plus, un système, appelé C ou A', dont le classement n'est pas terminé.

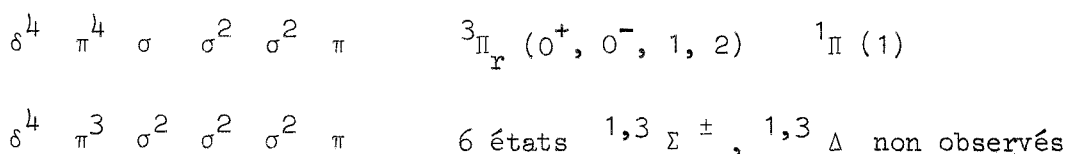
Si l'on suppose maintenant que l'orbitale atomique 5 d de l'or reste saturée à dix électrons, les configurations électroniques possibles sont :



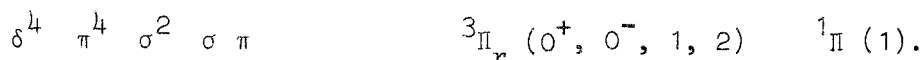
L'explication des spectres obtenus est tout aussi valable. Cette interprétation présente l'avantage de s'inscrire parfaitement dans la ligne de celles que nous donnons pour les spectres des composés avec les éléments d'autres colonnes.

V - Etats moléculaires excités des molécules du type Au Al

L'utilisation du modèle de RINGSTRÖM permet d'écrire les configurations électroniques suivantes :



Le modèle que nous proposons donne :

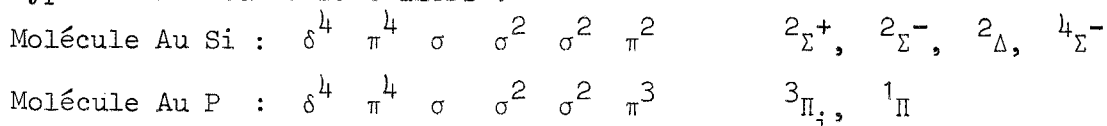


Les états obtenus sont identiques aux précédents.

Pour la molécule Au Al (1), trois états ont été observés. Compte-tenu de leur structure, ils peuvent être rattachés très facilement aux niveaux 0^+ , $1 ({}^3\Pi)$ et $1 ({}^1\Pi)$. Les états 0^- et 2 ne pouvant donner de transitions avec l'état fondamental 0^+ . Un seul système appartenant à la molécule Au Ga (58) (59) a été étudié à haute dispersion. Composé de têtes simples, il doit correspondre à la transition $0^+ \longrightarrow 0^+$. Un second système, non encore étudié, a été trouvé dans l'ultra violet proche. Il semble composé de têtes doubles et est sans doute dû à la transition $1 ({}^3\Pi) \longrightarrow 0^+_{\text{fond}}$.

VI - Etats moléculaires excités des composés de l'or du type Au Si et Au P

L'étude des composés diatomiques de l'or avec les éléments des colonnes du carbone et de l'azote ayant été faite en supposant que la couche 5 d de l'or conserve ses dix électrons même dans les états excités observés, nous ne donnerons que l'interprétation des spectres en admettant qu'un électron de la couche 5 d puisse être excité. Les configurations excitées pour les deux types de molécules sont alors :



Les états obtenus à partir de ces configurations électroniques excitées permettent encore d'expliquer de manière tout aussi satisfaisante les spectres obtenus.

VII - Discussion des deux types de configurations

Nous venons de voir que les deux types de configurations électroniques envisagées sont capables d'expliquer tout aussi bien l'une que l'autre les spectres obtenus expérimentalement, sauf pour la molécule Au H. Dans ce cas, l'hypothèse de RINGSTRÖM (excitation d'un électron des orbitales σ et π corrélées à la couche 5 d de l'or) oblige à admettre des transitions $O^- \longrightarrow {}^1\Sigma^+ (O^+)$ et $2 \longrightarrow {}^1\Sigma^+ (O^+)$, transitions peu probables. L'hypothèse que nous avons envisagée permet de rendre compte des spectres observés sans faire appel à ces transitions. Une difficulté existe pour les deux types de configurations proposées puisqu'aucune d'entre elles ne donne d'explication valable pour le deuxième état O^+ .

La composition L.C.A.O. de l'orbitale π_X des molécules du type Au Si (tableau 14) est un argument en faveur de l'hypothèse que nous avons faite dans notre mémoire. De plus, dans le cas des composés de l'or avec les éléments X des colonnes du silicium et du phosphore, les orbitales atomiques np_X ont des énergies très peu différentes de celle de la couche 6 s de l'or, beaucoup plus faible que l'écart d'énergie entre les niveaux 6 s et 5 d de l'or.

Si on ne peut se prononcer définitivement en faveur de l'une ou l'autre de ces hypothèses, il semble pourtant que les résultats obtenus en supposant que la couche 5 d de l'or reste saturée à dix électrons même dans les premiers états excités soient les plus corrects. Pourtant, il faut remarquer qu'attribuer un état à un seul type de configuration est certainement trop catégorique. Les différences d'énergies entre les orbitales moléculaires corréliées aux niveaux 5 d, 6 s de l'or et n s, n p de l'élément X sont telles que l'on peut considérer les états observés comme un mélange de configurations où l'une peut prendre plus d'importance que l'autre.

Tableau récapitulatif des constantes de vibration des composés diatomiques connus de l'or

	Etat	T_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$
<u>Molécule Au H</u>		$\mu = 1,003$ d'après RINGSTRÖM (56)			
C	$1\Sigma^+$	43 350	1550	?	?
c	0^-	42 923	1310	41	0
b	1	42 885	1190	58	0
a	2	42 720	1020	45	0
B	0^+	38 546	1693,1	74,3	0
A	0^+	27 665,7	1669,55	55,06	0
X	$1\Sigma^+$	0	2305,01	43,12	0
<u>Molécule Au Be</u>		$\mu = 8,62$ d'après BARROW (57)			
B	$\frac{1}{2} ({}^2\Sigma^+)$	18 956,68	628,95	3,22	- 0,065
A	$\frac{1}{2} ({}^2\Pi)$	17 194,88	655,44	3,59	- 0,19
X	$2\Sigma^+$	0	607,68	3,53	0
<u>Molécule Au Mg</u>		$\mu = 21,39$ d'après BARROW (57) et *RUAMPS (1)			
B	$\frac{1}{2} ({}^2\Sigma^+)$	19 507,52	338,5*	1,46*	0,009
A	$\frac{1}{2} ({}^2\Pi)$	18 409,05	341,7*	3,3 *	0
X	$2\Sigma^+$	0	307,9*	1,1*	0
<u>Molécule Au Ca</u>		$\mu = 33,23$ d'après J. SCHILTZ (2)			
C	?	17 241,3	292,9	12,2	0,4
B	$\frac{3}{2} ({}^2\Pi)$	15 024,8	220,2	0,6	0
A	$\frac{1}{2} ({}^2\Pi)$	14 512,3	212,7	0,10	0
X	$2\Sigma^+$	0	221,85	1,08	0,04
<u>Molécule Au Sr</u>		$\mu = 60,80$ d'après J. SCHILTZ (2)			
C	?	14 162,2	155,63	0,28	0
B	$\frac{1}{2} ({}^2\Pi)$	13 832,7	147,04	0,92	0,06
X	$2\Sigma^+$	0	153,33	0,19	0,0007

	Etat	T_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$
<u>Molécule Au Ba</u>		$\mu = 81,14$ d'après J. SCHILTZ (2)			
B	$\frac{1}{2}(^2\Pi)$	21 803,7	137,5	0,5	
A'	$2^2\Sigma^+$?	13 522,3	154,1	0,35	
A	$\frac{1}{2}(^2\Sigma^+)$	12 636,4	158,1	0,3	
X	$2^2\Sigma^+$	0	128,8	0,4	

	Etat	T_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$
<u>Molécule Au Al</u>		$\mu = 23,74$ d'après J. RUAMPS (1)			
C	$1(^1\Pi)$	24 584	250	2 (?)	
B	$1(^3\Pi)$	22 491,3	290,9	2,95	
A	$0^+(^3\Pi)$	16 262,19	347,92	1,92	
X	$0^+(^1\Sigma^+)$	0	332,59	1,14	

	Etat	T_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$
<u>Molécule Au Ga</u>		$\mu = 51,07$ d'après J.L. BOCQUET et R. HOUDART (59)			
A	$0^+(^3\Pi)$	18 063,28	219,90	1,306	0,004
X	$0^+(^1\Sigma^+)$	0	226,30	0,60	-0,0005

	Etat	T_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$
<u>Molécule Au Si</u>		$\mu = 24,50$ d'après R.F. BARROW (17) et R. HOUDART (14)			
A	$\frac{1}{2}(^2\Sigma^+)$	13 532,7	389,53	1,32	0,02
X	$\frac{3}{2}(^2\Pi)$	1072			
	$\frac{1}{2}(^2\Pi)$	0	390,94	2,22	0,02

	Etat	T_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$
<u>Molécule Au Ge</u>		$\mu = 53,77$ d'après R. HOUDART (18)			
A	$\frac{1}{2}(^2\Sigma^+)$	13 743,3	242,57	0,59	0,02
X	$\frac{3}{2}(^2\Pi)$	1554			
	$\frac{1}{2}(^2\Pi)$	0	249,68	0,33	0,02

	Etat	T_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$
<u>Molécule Au Sn</u>		$\mu = 74,55$ d'après M. COLLETTE, J. SCHILTZ (20) et R. HOUDART			
A	$\frac{1}{2}(^2\Sigma^+)$	18 899,0	179,0	1,44	0,03
X	$\frac{3}{2}(^2\Pi)$	2551			
	$\frac{1}{2}(^2\Pi)$	0	190,4	1,26	0,03

Molécule Au Pb $\mu = 101,19$ d'après R. HOUDART et P. CARETTE (27)

	Etat	T_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$
A	$\frac{1}{2}(^2\Sigma^+)$	16 357,6	152,7	0,9	0
	$\frac{3}{2}(^2\Pi)$	$\simeq 8000$			
	$\frac{1}{2}(^2\Pi)$	0	158,6	0,6	0

Molécule Au As $\mu = 54,29$ d'après R. HOUDART et J.L. BOCQUET (49)

C	0^+ ou $0^-(^3\Pi)$	19 437,7	226,6	0,8	
B	$2(^3\Pi)$	17 549,9	241,4	0,9	
A	$1(^3\Pi)$	17 441,9	241,6	0,9	
	$1(^3\Sigma^-)$	968,2	254,5	0,6	
	$0^+(^3\Sigma^-)$	0	257,5	0,8	

Molécule Au Sb $\mu = 75,33$ d'après R. HOUDART et J.L. BOCQUET (51)

C	0^+ ou $0^-(^3\Pi)$	17 882,05	192,2	0,3	
B	$2(^3\Pi)$	16 903,05	193,3	0,3	
A	$1(^3\Pi)$	16 761,2	186,3	0,6	
X	$1(^3\Sigma^-)$	1713,4	204,1	0,3	
	$0^+(^3\Sigma^-)$	0	205,9	0,4	

Molécule Au Bi $\mu = 101,43$ d'après R. HOUDART et J.L. BOCQUET (53)

A	0^+	17 787,37	149,61	0,34	
X	$0^+(^3\Sigma^-)$	0	157,7	0,25	

CONCLUSION

Si, du point de vue appareillage, peu de transformations importantes ont été faites, nous avons cependant, observé et étudié un grand nombre de spectres nouveaux. Nous avons commencé à étendre le domaine d'investigation au proche infra-rouge avec le monochromateur H R S 2 Jobin et Yvon. Les résultats obtenus restent, bien entendu, à préciser avec le spectromètre S.I.S.A.M. du laboratoire.

L'approximation des orbitales moléculaires nous a permis d'interpréter nos spectres de façon assez correcte. Malheureusement, cette interprétation n'a pu être que qualitative. En effet, à l'heure actuelle, il est hors de question d'effectuer des calculs sur des molécules aussi lourdes.

Bien que l'explication des spectres observés soit valable, beaucoup de questions restent obscures. En particulier, dans l'étude de la structure de rotation des molécules Au Si et Au Ge, nous n'avons pratiquement pas observé de raies R alors que l'application des facteurs de Höln - London laisse supposer que l'intensité de ces raies est loin d'être nulle. Dans cette étude, on peut déduire que la répartition des intensités est moins conforme aux lois théoriques de l'équilibre thermique dans un four de King que dans une source entretenue par décharge électrique.

Si, comme on peut le remarquer dans la dernière partie, l'or donne des spectres diatomiques avec de nombreux éléments, il reste cependant beaucoup à faire. La plupart des spectres observés se trouvent dans le visible (au delà de 5000 Å) et dans le proche infra-rouge. Peu de niveaux sont connus. Si nous avons commencé à prolonger ces études dans le proche infra-rouge non photographique, il nous reste à faire la même chose dans l'ultra-violet où d'ailleurs, à notre avis, doivent exister des spectres très riches. Des essais ont déjà été faits en absorption avec un four de 160 mm de longueur. Mais la qualité médiocre des renseignements obtenus nous a fait abandonner ce procédé. La cathode creuse n'a fourni, jusqu'à présent, aucun spectre de l'or sauf le spectre de la molécule Au H. Pour entreprendre ces études dans l'ultra-violet, nous mettons au point une source du type arc électrique.

Le but de cette recherche était d'obtenir des renseignements complémentaires sur les molécules des composés de l'or. Malgré les incertitudes et les quelques erreurs que nous n'avons pu écarter, les résultats doivent cerner la réalité d'assez près. Les marges d'erreurs sont pessimistes. L'utilisation d'un pouvoir de résolution supérieur permettrait, sans aucun doute, d'améliorer considérablement cette précision.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - RUAMPS (J.) Annales Phys. 1959 4 1111
- 2 - SCHILTZ (J.) Thèse Lille 1962
- 3 - LUTS (J.) D.E.A. Lille 1967
- 4 - SCHILTZ (J.) C.R. Acad. Sci. 1961 253 1777
- 5 - GIROZ (H.) Bull. Soc. Franç. Electriciens 1959. 6ème Série 9
- 6 - FACHE (J.) D.E.S. Lille 1960
- 7 - HAEUSLER (C.), CORNET(Y.) et BARCHEWITZ (P.)
 J. Phys. Rad. 1960 21 809
- 8 - HARRISSON (G.) Wawenlengh Tables (1939) Chapman et Hall. London
- 9 - ZALUBAS (R.) New description of Thorium spectra N. B. S. 1960
- 10 - RUAMPS (J.) C.R. Acad. Sci. 1954 238 1489
- 11 - KLEMAN (B.), LINDKVIST (S.) et SELIN (L.E.)
 Ark. Fys. Sverige 1954 8 505
- 12 - ACKEMAN (M.), DROVART (J.), STAFFORD (F.) et VERHAEGEN (G.)
 J. Chem. Phys. 1962 36 1557
- 13 - NESMEYANOV Vapor pressure of the chemicals elements Elsevier 1963
- 14 - HOUDART (R.) C.R. Acad. Sci. 1966 262 550
- 15 - BEYNON (J.H.) Mass Spectroscopy Elsevier 1960
- 16 - HERZBERG (G.) Spectra of diatomic molecules. Van Nostrand 1950
- 17 - BARROW (R.F.), GISSANE (W.J.M.) et TRAVIS (D.N.)
 Nature 1964 201 603
- 18 - HOUDART (R.) C.R. Acad. Sci. 1965 261 2609
- 19 - DUNHAM (J.L.) Phys. Rev. 1932 41 721
- 20 - COLLETTE (M.) et SCHILTZ (J.) C.R. Acad. Sci. 1963 257 2092
- 21 - PRUVOST (J.) D.E.S. Lille 1964
- 22 - NIAY (P.) Thèse 3ème cycle Lille (en préparation)
- 23 - BEAUFILS (J.C.) et BERNAGE (P.)
 Thèses 3ème cycle Lille 1968
- 24 - SHAWHAN (E.N.) Phys. Rev. 1935 48 343
- 25 - HOWELL (H.G.) Proc. Roy. Soc. London. 1936 153 A 683
- 26 - ROCHESTER (G.D.) et HOWELL (H.G.)
 Proc. Roy. Soc. London 1935 148 A 157

- 27 - HOUDART (R.) et CARETTE (P.)
C. R. Acad. Sci. 1965 260 5746
- 28 - DAUDEL (R.), LEFEVRE (R.) et MOSER (C.).
Quantum Chemistry Inter. Publ. Inc. N.Y. 1959
- 29 - ROOHTHAAN (C.C.J.) J. Chem. Phys. 1951 19 1445
- 30 - SCHAMPS (J.) Thèse 3ème cycle. Lille 1969
- 31 - FROESE (C.) Some Hartree-Fock results for the atoms helium to radon. Depart. Math. University of British Columbia Vancouver 8 B.C.
- 32 - ISHIGURO (E.) et KOBORI (M.)
J. Phys. Soc. Japan 1967 22 263
- 33 - LANDAU (L.) et LIFSCHILTZ (E.)
Mécanique quantique Ed. Mir Moscou 1969
- 34 - MOORE (C.E.) Atomic energy levels N. B. S. 467 Vol. I 1949
Vol.II 1952
- 35 - LANDOLT - BORNSTEIN Atom und Molekularphysik Vol. I Berlin 1950
- 36 - MULLIKEN (R.S.) Rev. Modern Phys. 1931 3 129
- 37 - HULTHEN (E.) Phys Rev 1927 29 97
- 38 - EARLS (L.T.) Phys. Rev 1935 48 423
- 39 - PAULING (L.) et WILSON (E.B.)
Introduction to quantum mechanics Graw Hill N.Y. 1935
- 40 - PEKERIS (C.L.) Phys. Rev. 1934 45 98
- 41 - WARSHNI (P.) Rev Modern Phys 1957 29 664
- 42 - RYDBERG (R.) Zeit. Physik 1932 73 376
- 43 - KLEIN (O.) Zeit. Physik 1932 76 226
- 44 - REES (I.G.) Proc. Roy. Soc. London 1947 59 998
- 45 - GANDARA (G.) Thèse 3ème cycle Lille 1968
- 46 - MORSE (P.M.) Phys. Rev. 1929 34 57
- 47 - HILBURT (H.M.) et HIRSCHFELDER (J.O.)
J. Chem. Phys. 1941 9 61
- 48 - GINGERICH (K.A.) J. Chem. Phys. 1969 50 5426
- 49 - HOUDART (R.) et BOCQUET (J.L.)
C. R. Acad. Sci. 1957 264 1717
- 50 - ALMY (G.M.) et SCHUTZ (H.A.)
Phys. Rev. 1937 51 62
- 51 - HOUDART (R.) et BOCQUET (J.L.)
C. R. Acad. Sci. 1967 264 860

- 52 - ALMY (G.M.) et SPARKS (F.M.)
Phys. Rev. 1933 44 365
- 54 - HEIMER (A.)
Naturwiss 1936 24 491
Zeit. Physik 1936 103 621
- 55 - UHLER (U.)
Ark . Fys. Sverige 1953 7 125
- 56 - RINGSTRÖM (U.)
Ark. Fys. Sverige 1964 27 227
- 57 - BARROW (R.F.), GISSANE (W.J.M.) et TRAVIS (D.N.)
Proc. Roy. Soc. London 1965 287 240
- 58 - BOCQUET (J.L.)
Thèse 3ème cycle Lille 1969
- 59 - BOCQUET (J.L.) et HOUDART (R.)
C.R. Acad. Sci. 1967 265 979
- 53 HOUDART (R) et BOCQUET (J.L.)
C. R Acad Sci 1966 263 151

