

N° d'ordre 596

# THESE

*présentée à*

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES  
ET TECHNIQUES DE LILLE

*pour obtenir le titre de*

DOCTEUR DE SPÉCIALITÉS

*par*

Colette COQUANT

\*



## Contribution à l'étude des spectres des composés diatomiques de l'or avec le calcium et le silicium

\*

*Soutenue le 26 juin 1976 devant la Commission d'examen*

*Membres du Jury*

<i>M. BECART</i>	<i>Président</i>
<i>M. HOUDART</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>M. SCHILTZ</i>	<i>Examineur</i>
<i>M. BELLET</i>	<i>Examineur</i>

*Ce travail a été réalisé à l'U. E. R. de Physique Fondamentale de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, dans le laboratoire de Spectroscopie des Molécules diatomiques, équipe de Recherche associée au C. N. R. S.*

*Je suis très heureuse de pouvoir exprimer à M. le Professeur SCHILTZ mes sentiments de vive gratitude pour le soutien et l'intérêt qu'il a accordés à mon travail depuis mon entrée dans son service.*

*Je suis très reconnaissante à M. le Professeur BECART de m'avoir fait l'honneur de présider le Jury de cette thèse et M. le Professeur BELLET d'avoir accepté d'y participer.*

*Je remercie tout particulièrement M. René HOUDART pour l'aide efficace qu'il m'a apporté lors de la réalisation de ce travail.*

*Que toute l'équipe du laboratoire trouve ici l'expression de ma reconnaissance amicale, en particulier M. Jean-Louis BOCQUET et M. Bernard PINCHEMEL dont la collaboration m'a été très précieuse.*

*Je remercie également tous ceux qui ont contribué à l'élaboration matérielle de ce mémoire, en particulier Melle DHOLLANDE et M. RAFFAUD.*

# SOMMAIRE



## INTRODUCTION

### PARTIE I : LES DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX..... 2

La source et ses accessoires.

Les spectrographes.

Méthode de recherche.

### PARTIE II : ÉTUDE DU SPECTRE DE LA MOLÉCULE AU CA

#### CHAPITRE I : ANALYSE VIBRATIONNELLE..... 10

Description d'ensemble du spectre.

Description et analyse de vibration du système B.

Description et analyse de vibration du système A.

Description du système C.

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

Etude de la dissociation.

#### CHAPITRE II : ANALYSE ROTATIONNELLE..... 33

Rappels théoriques.

Analyse des structures de rotation des séquences  $\Delta v = 0$  et  $\Delta v = -1$  du système B.

Analyse des structures de rotation des séquences  $\Delta v = 0$  et  $\Delta v = -1$  du système A.

Etude des courbes de potentiel.

Conclusion.

## PARTIE III : ÉTUDE DU SPECTRE DE LA MOLÉCULE AU SI

### CHAPITRE I : ANALYSE VIBRATIONNELLE..... 57

Description et analyse de vibration du système B.

Description du système A.

Détermination de la structure électronique de la molécule par la méthode des orbitales moléculaires.

Etude de la dissociation.

### CHAPITRE II : ANALYSE ROTATIONNELLE..... 72

Rappels théoriques

Analyse de la structure de rotation de la séquence  $\Delta v = 0$  du système B.

Etude des courbes de potentiel.

Conclusion.

CONCLUSION.

## INTRODUCTION

*Les spectres visibles des molécules Au Ca et Au Si ont été étudiés précédemment par J. SCHILTZ et R. HOUDART mais les moyens techniques dont ils disposaient alors ne leur permirent pas d'en faire une étude détaillée. La possibilité d'utiliser un spectrographe à réseau, construit depuis au laboratoire, possédant une plus grande dispersion et un pouvoir de résolution plus élevé, nous a amené à reprendre l'étude de ces spectres très riches.*

*C'est en utilisant un four de King que nous avons mis en évidence les spectres des deux molécules. Dans la première partie seront décrits les dispositifs expérimentaux utilisés. La suite portera sur l'analyse vibrationnelle et rotationnelle des différents systèmes. Les spectres de chacune des molécules étudiées se composent de deux systèmes situés dans l'infrarouge photographique. Un troisième système, appartenant au spectre de Au Ca, a été observé dans la région spectrale s'étendant de 5 000 Å à 6 150 Å (à faible dispersion apparaissent également, entre 3 600 Å et 3 700 Å, deux bandes dégradées vers le rouge qui semblent appartenir à un système complémentaire de Au Ca, bandes trop peu contrastées pour être observées à grande dispersion).*

*Bien que les deux composés diatomiques de l'or présentent certaines analogies, nous les étudierons indépendamment l'un de l'autre en commençant par la molécule Au Ca. Pour chacun d'eux, nous consacrerons un chapitre à l'analyse de la vibration des différents systèmes. Nous les terminerons par la détermination de la structure électronique de la molécule, étudiée selon la méthode des orbitales moléculaires. Nous établirons alors quels peuvent être les états électroniques les plus bas ainsi que les produits de dissociations théoriques du composé considéré.*

*Dans le chapitre suivant, nous analyserons la structure de rotation des quelques bandes que nous avons pu dépouiller. Cette étude nous permettra de préciser les constantes de rotation et les distances intermoléculaires relatives aux molécules étudiées et de tracer les courbes de potentiel.*

— PARTIE I —



LES DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

★ LES DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX ★

I - LA SOURCE ET SES ACCESSOIRES

a) LE FOUR DE KING

La source utilisée est un four de King à enceinte étanche (figure 1) construit par J. RUAMPS (5) et amélioré par J. SCHILTZ (1) et J. LUTS (4). La figure 2 représente le schéma du circuit d'alimentation électrique du four des puissances variant de 0 à 10 kw sans déséquilibrer le secteur triphasé.

b) LE DISPOSITIF DE POMPAGE ET DE BALAYAGE

Si l'on veut diminuer l'élargissement des raies dû aux chocs afin d'obtenir des raies fines et de faire apparaître plus nettes certaines structures de rotation, il faut que la pression à l'intérieur du four soit faible. Il est également nécessaire d'amener la vapeur étudiée vers l'avant du four, c'est-à-dire vers la région du four la plus chaude où elle sera plus émissive. Le dispositif de pompage permet le balayage lent des vapeurs par de l'argon sous des pressions de l'ordre de quelques centimètres de mercure.

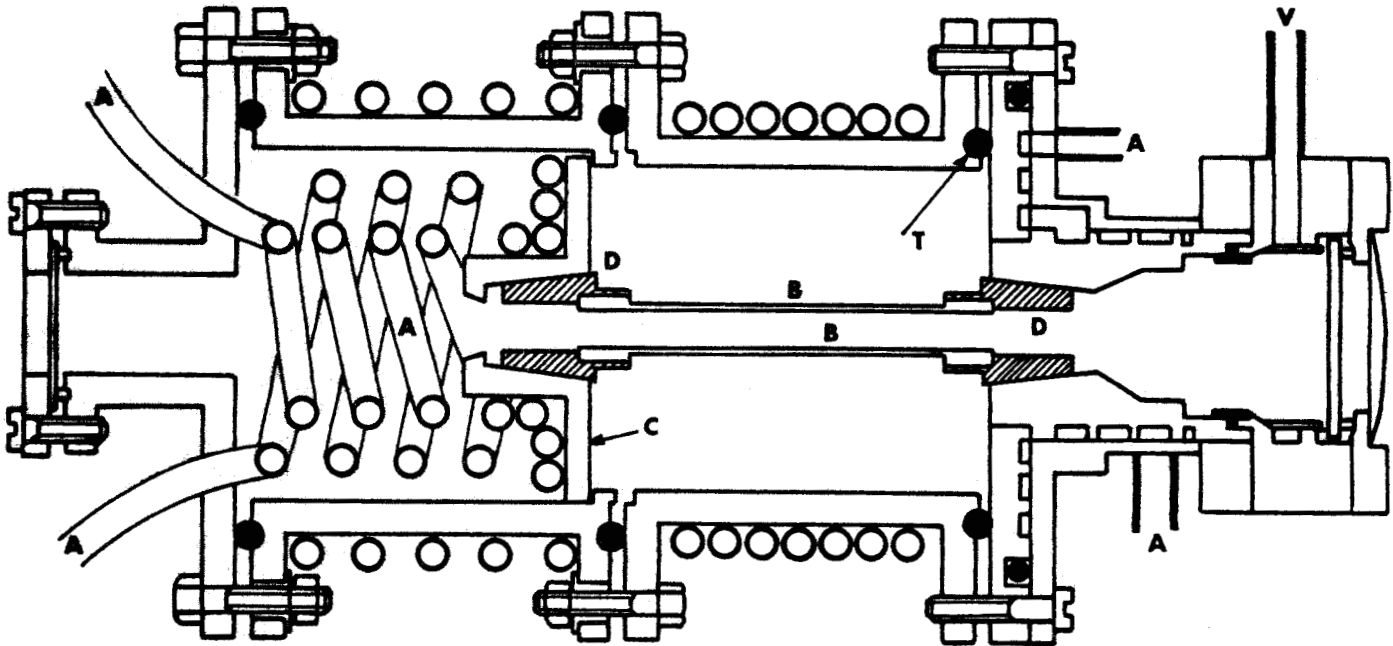


Figure 1 : Le four de King.

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

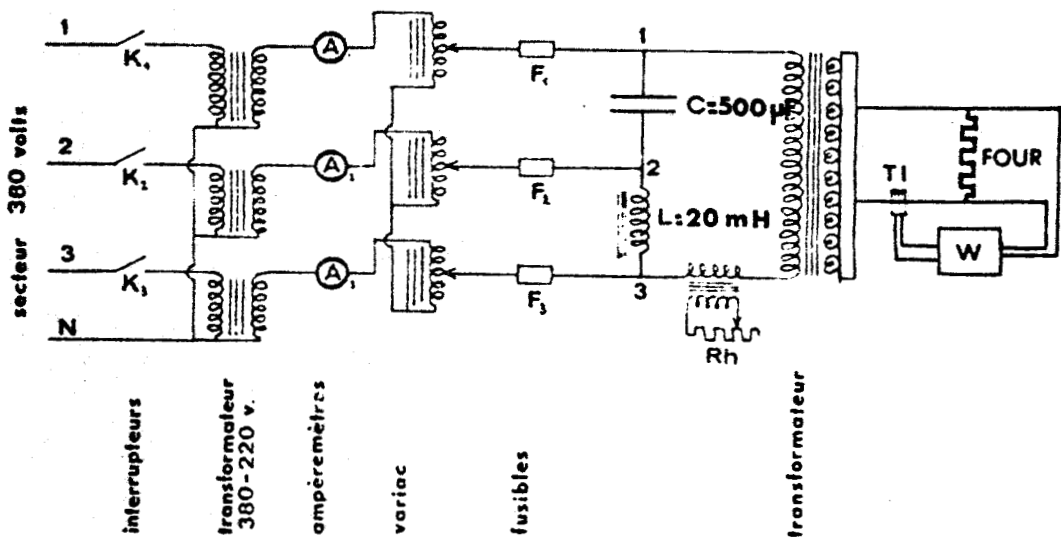


Figure 2 : Schéma du montage de Giroz pour l'alimentation du four.



Il faut remarquer que la présence d'impuretés dans le carbone constituant les fours nécessite un nettoyage prolongé, sous vide et à haute température. Le nettoyage se termine par quelques balayages lents d'argon.

### c) CONTROLE DE TEMPERATURE DANS LE FOUR

Les températures en différents points du four sont mesurées à l'aide d'un pyromètre optique.

## II - LES SPECTROGRAPHES

L'étude des spectres se fait en deux parties.

### a) ETUDE A FAIBLE DISPERSION

Une étude préliminaire est réalisée à l'aide du spectrographe à prisme de quartz Jobin Yvon, du type Z<sub>3</sub>. Il permet, pour une longueur de film de 54 cm, d'étudier des spectres s'étendant de 2020 Å à 9000 Å. Sa dispersion dans le visible et le proche infrarouge (figure 4) est suffisante pour une première étude. La grande clarté de cet appareil permet de déterminer rapidement les différentes conditions d'obtention des spectres grâce à des temps de pose courts.

### b) ETUDE A HAUTE DISPERSION

L'étude à haute dispersion est destinée à mettre en évidence la structure de vibration et si possible, la structure de rotation.

Le spectrographe utilisé est un spectrographe à réseau

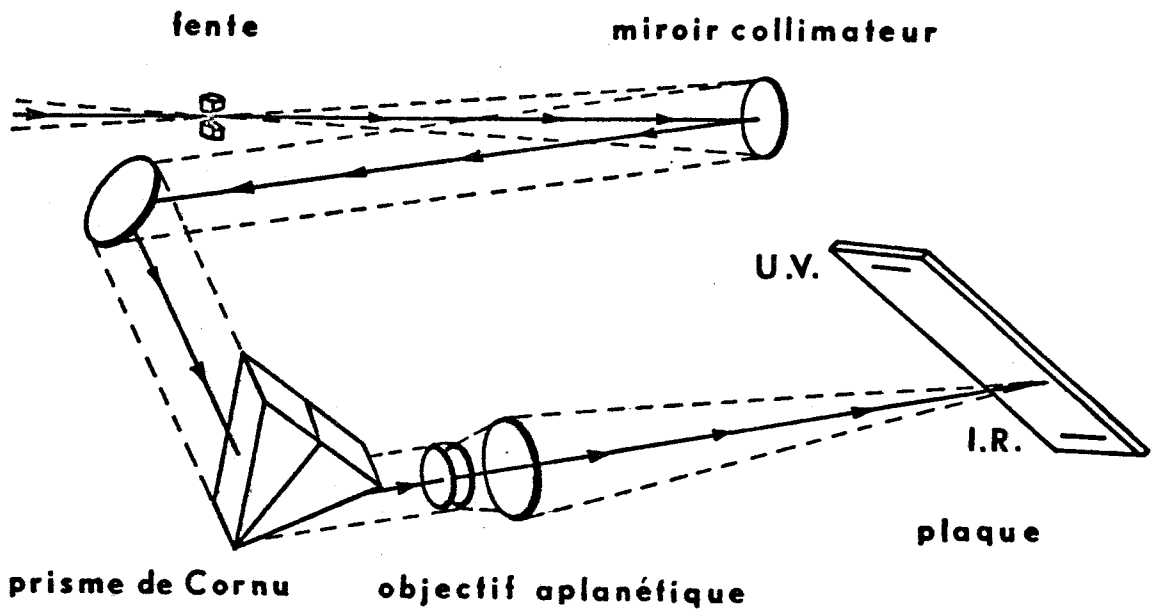


Figure 3 : Schéma du spectrographe Z<sub>3</sub>.

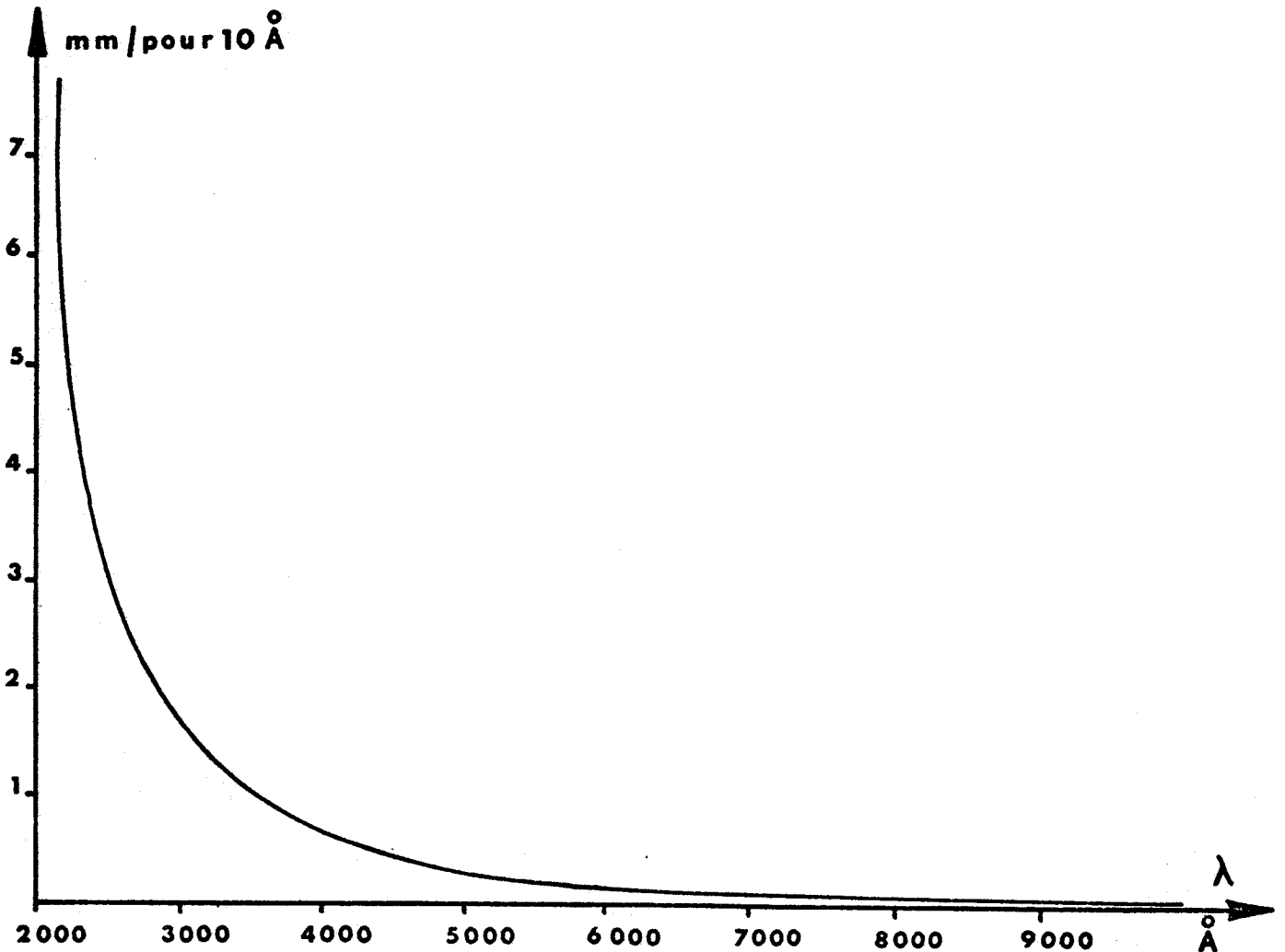


Figure 4 : Courbe de dispersion du spectrographe Z<sub>3</sub>.

construit par J. BROCHARD et modifié par P. NIAY et J. THIBAUT (6). Le réseau a échelottes BAUCH et LOMB comporte 1200 traits par mm, son angle de blaze est de  $36^{\circ} 52'$  et sa résolution théorique de cinq cent mille dans le deuxième ordre. Le miroir aluminé de 4 mètres de distance focale donne une dispersion sur la plaque photographique d'environ  $1 \text{ \AA}/\text{mm}$  à  $5\ 000 \text{ \AA}$  dans cet ordre.

L'éclairage de la fente du spectrographe est réalisé par le dispositif représenté par la figure 5. La lentille  $L_1$ , solidaire de l'enceinte du four de King, fait l'image de l'arrière du tube de carbone sur le diaphragme à iris (D) porté par la lentille  $L_2$ . Celle-ci donne de l'extrémité avant du four une image qui se forme sur la fente du spectrographe. L'image du diaphragme (D) par la lentille  $L_3$  est localisée sur le réseau R. Cette image doit couvrir aussi exactement que possible le réseau pour ne perdre, ni clarté, ni résolution. Les diaphragmes et la fente éliminent la lumière parasite émise par les parois du four et par le globule que forme les alliages or-calcium et or-silicium.

### c) DISPOSITIF D'ETALONNAGE DES SPECTRES

De part et d'autre du spectre de bandes étudié est photographié le spectre de référence. La lampe à vapeur de thorium a été choisie en raison de sa richesse spectrale. Pour le calcul de longueurs d'onde inconnues des raies du spectre, on peut alors se contenter d'une simple interpolation linéaire sur le film photographique.

## III - MÉTHODE DE RECHERCHE

### a) OBTENTION DU SPECTRE DE LA MOLECULE Au Ca

L'or est utilisé sous forme de feuille dans laquelle on enveloppe un petit morceau de calcium pur non oxydé. On élève

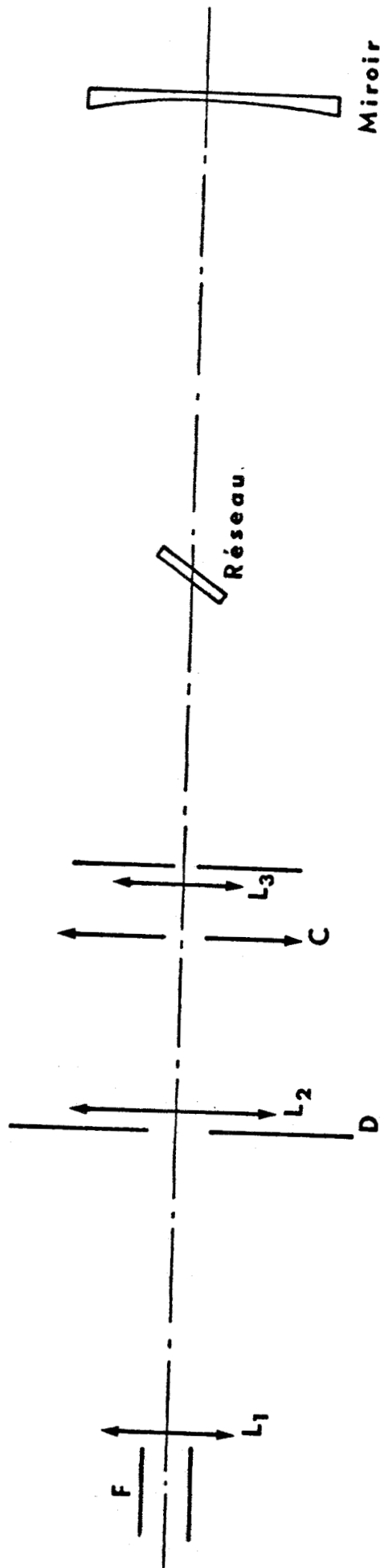


Figure 5 : Spectrographe de 4m de focale et montage optique annexe.

progressivement la température à l'intérieur du four pour éviter l'explosion du globule.

Le spectre est obtenu pour une température de l'ordre de 2 000° C, sous une pression de quelques centimètres de mercure. Il disparaît très rapidement lorsque la température augmente.

#### b) OBTENTION DU SPECTRE DE LA MOLECULE Au Si

Après avoir enveloppé la poudre de silicium dans une feuille d'or, les deux corps sont introduits dans le four. Le chauffage de ce dernier n'est commencé qu'après plusieurs rinçages à l'argon. Vers 2 200° C, on observe une teinte rouge sombre, il y a formation d'un alliage qui se rassemble au fond du four.

#### c) AGRANDISSEMENTS ET ENREGISTREMENTS

Les spectres obtenus avec le spectrographe à réseau étant très serrés, les tirages sur papier sont agrandis au maximum. Le grain du film devient alors gênant, on l'élimine en translatant parallèlement aux raies le papier photographique durant l'exposition. Cette méthode a aussi l'avantage d'augmenter le contraste et la finesse des spectres et permet de tirer partie de toute l'information contenue sur une hauteur de raie égale à la translation.

Enfin, chaque portion de spectre à dépouiller est enregistrée à l'aide d'un microphotomètre. Dans certains cas, les courbes obtenues apportent des informations supplémentaires : comparaison des intensités relatives des raies de rotation, étude du profil des têtes non résolues.

— PARTIE II —



ETUDE DU SPECTRE DE LA MOLECULE Au Ca

## ANALYSE DE VIBRATION DU SPECTRE VISIBLE

★

### DE LA MOLECULE Au Ca

★

## I - DESCRIPTION D'ENSEMBLE DU SPECTRE

Vers 1 700° C apparaît un spectre de bandes qui n'existe que lorsque l'or et le calcium sont mis en présence et que nous attribuons à la molécule Au Ca.

Le spectre à faible dispersion montre très nettement trois systèmes : deux systèmes A et B, dégradés vers le violet, imbriqués l'un dans l'autre, dans le domaine spectral 6 300-8 000 Å (figure 6) et un système C, plus confus, s'étendant de 5 000 Å à 6 150 Å (figure 7). Ce dernier apparaît plus difficilement ; il se produit parfois un phénomène d'autoabsorption par les vapeurs froides situées à l'avant du four.

On observe quatorze séquences pour le système A et huit pour le système B.

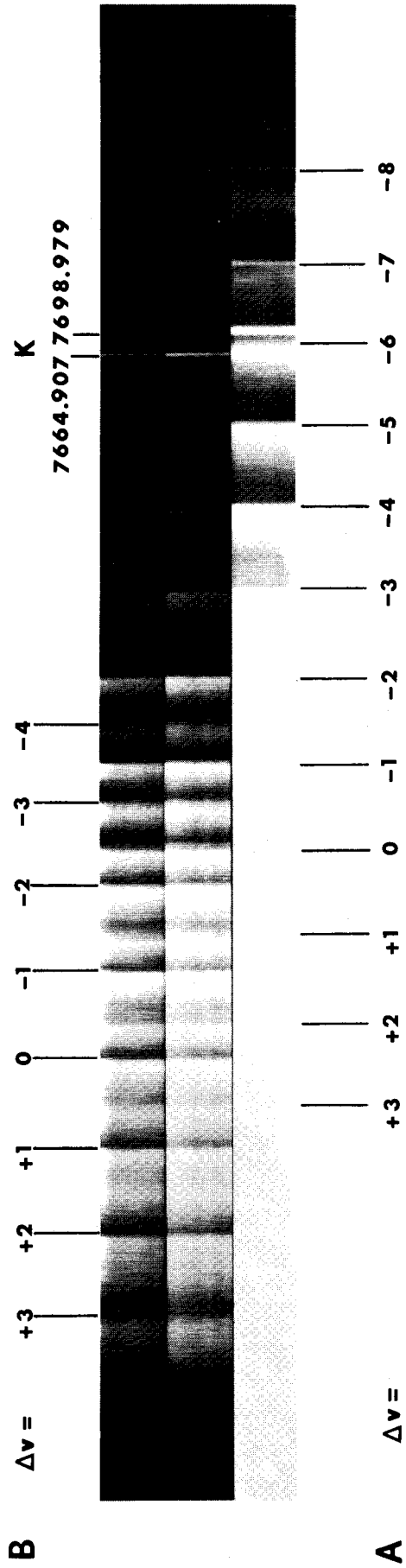


Figure 6 : Systèmes A et B. Spectre à faible dispersion.

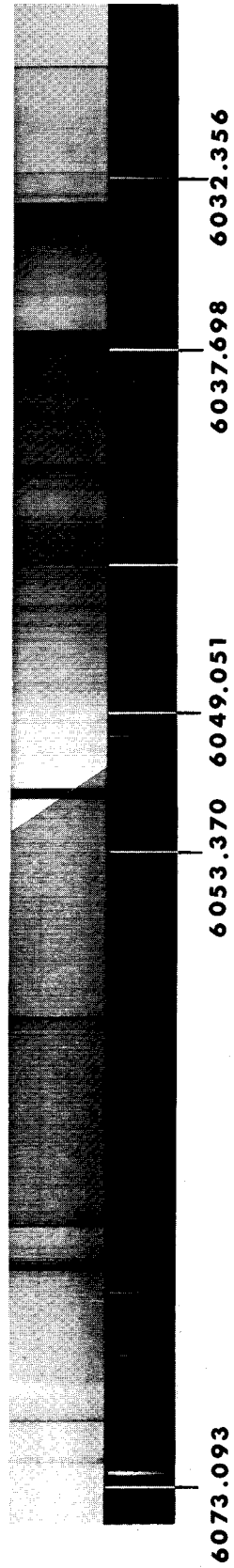


Figure 7 : Système C. Région où se produit le phénomène d'autoabsorption.



## II - DESCRIPTION DU SYSTÈME B

L'étude à grande dispersion du système B montre deux séquences bien contrastées et de même aspect. Elles sont dégradées vers le violet et présentent toutes deux des têtes de bandes doubles : têtes P et Q très intenses. La séquence la plus contrastée correspond à  $\Delta v = 0$  (figure 8), la seconde étant la séquence  $\Delta v = -1$  (figure 9). Les structures de rotation de ces deux séquences seront étudiées dans le chapitre suivant.

Les autres séquences, que l'on distingue nettement sur les tirages effectués par contact apparaissent floues dès l'agrandissement des clichés. Le pointé des têtes est alors incertain d'autant plus que se superposent à elles des raies de rotation intenses du système A.

L'analyse de la vibration n'a pu être faite de façon très précise. Elle a été complétée après l'étude des structures de rotation des séquences  $\Delta v = 0$  et  $\Delta v = -1$ .

## III - ANALYSE DE VIBRATION DU SYSTÈME B

Pour dresser le tableau de DESLANDRES correspondant au système étudié, il serait souhaitable de mesurer la position de la raie zéro de chaque bande afin d'éliminer l'influence de la rotation. Cette raie n'est pas visible, mais la position de la tête Q peut être prise avec une assez bonne précision ( $0,4 \text{ cm}^{-1}$ ) comme raie zéro de la bande (7).

Sur les spectres obtenus, il a été possible de mettre en évidence un certain nombre de têtes ; les plus intenses appartiennent aux branches Q. Nous les avons classées dans le tableau (I) les deux têtes très intenses à  $15\,024,05 \text{ cm}^{-1}$  et  $14\,804,27 \text{ cm}^{-1}$  permettant d'amorcer ce classement.

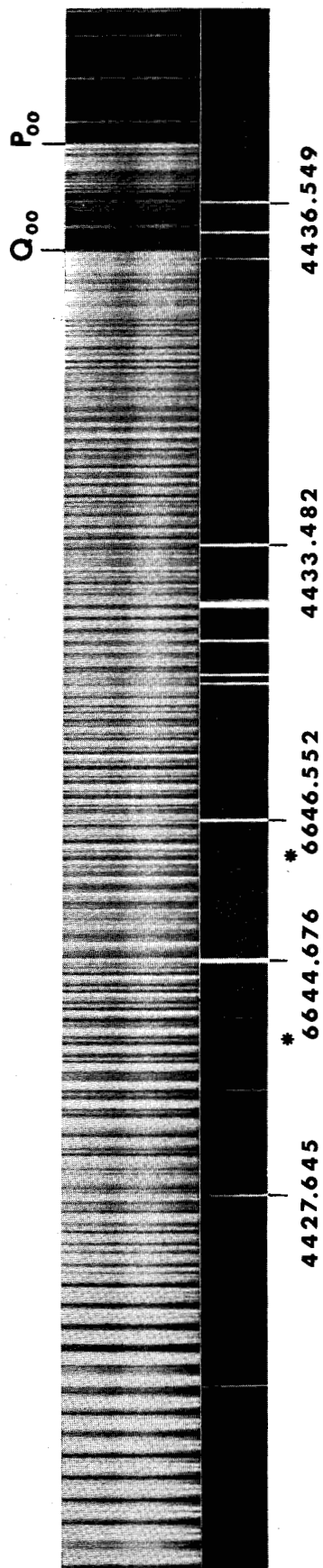


Figure 8 : Séquence  $\Delta v = 0$  du système B.

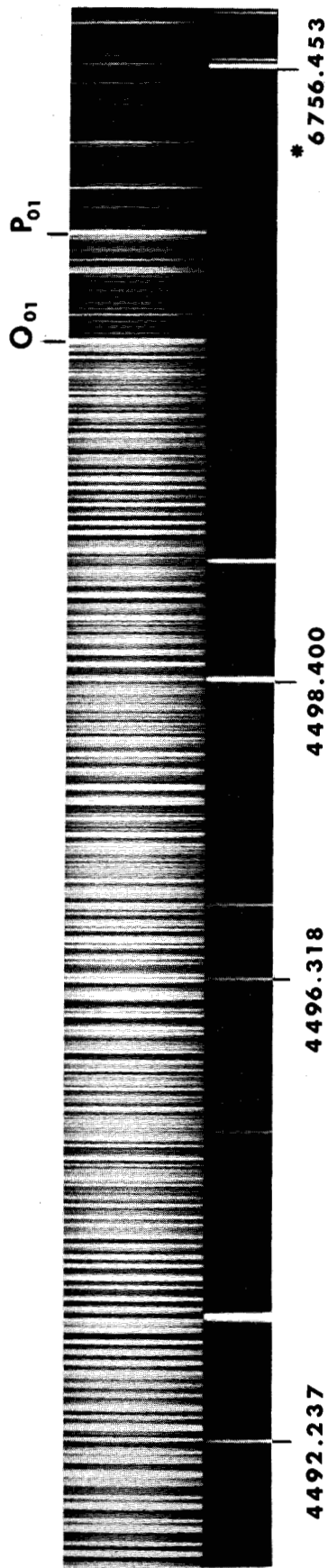


Figure 9 : Séquence  $\Delta v = -1$  du système B.

Le spectre étudié est dans le deuxième ordre, les raies de référence (thorium) sont dans le deuxième (\*) et le troisième ordre.

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

$$\begin{aligned} \nu_{v',v''t} = \nu_e + [ \omega'_e (v' + \frac{1}{2}) - \omega'_e x'_e (v' + \frac{1}{2})^2 ] \\ - [ \omega''_e [(v'' + \frac{1}{2}) - \omega''_e x''_e (v'' + \frac{1}{2})^2 ] \end{aligned} \quad (1)$$

où  $\nu_{v',v''t}$  est le nombre d'onde de la tête de bande  $v'v''$ .

Au classement proposé, on peut faire correspondre la formule suivante :

$$\begin{aligned} \nu_{v',v''t} = 15\,024,5 + [ 219,9(v' + \frac{1}{2}) - 0,45(v' + \frac{1}{2})^2 ] \\ - [ 220,9(v'' + \frac{1}{2}) - 0,55(v'' + \frac{1}{2})^2 ] \end{aligned} \quad (2)$$

La formule (2) se vérifie à mieux de  $0,5 \text{ cm}^{-1}$  près pour les premières bandes des différentes séquences observées. Seules deux ou trois têtes se classent plus difficilement.

Ce résultat est satisfaisant car la position des têtes est souvent incertaine : manque de netteté dû à l'absence de contraste et présence d'une structure de rotation complexe. De plus, ces têtes se trouvent à quelques dixièmes de  $\text{cm}^{-1}$  des raies zéros ce qui explique aussi les écarts entre les valeurs mesurées des nombres d'ondes et les valeurs calculées à l'aide de (2).

Ce classement rend compte de l'aspect des spectres observés. En utilisant la formule précédente, on trouve que la première tête de la séquence  $\Delta v = + 1$  devrait être à  $15\,243 \text{ cm}^{-1}$ . Pour cette séquence les premières têtes sont situées dans une région du spectre d'intensité élevée et peuvent être masquées par les raies de rotation des têtes suivantes. De ce fait, la première tête n'est pas observée et la seconde, dont le pointé est imprécis, est située à près d'un  $\text{cm}^{-1}$  de la valeur calculée.

TABLEAU I

=====

NOMBRES D'ONDES DES TÊTES Q DU SYSTÈME B DE LA MOLÉCULE  
AU CA

Séquence $\Delta v = v' - v'' = + 1$		Séquence $\Delta v = v' - v'' = - 2$	
2 - 1	15 240,5	0 - 2	14 584,9
3 - 2	15 239,9	1 - 3	14 586,5
4 - 3	15 238,6	2 - 4	14 589,0
5 - 4	15 237,4	3 - 5	14 591,5
Séquence $\Delta v = v' - v'' = 0$		4 - 6	14 594,0
0 - 0	15 024,05	Séquence $\Delta v = v' - v'' = - 3$	
Séquence $\Delta v = v' - v'' = - 1$		0 - 3	14 368,0
0 - 1	14 804,27	1 - 4	14 370,0
		2 - 5	14 374,0
		3 - 6	14 376,8
Séquence $\Delta v = v' - v'' = - 4$			
4 - 8	14 167,5		
5 - 9	14 172,0		

Les nombres d'ondes sont exprimés en  $\text{cm}^{-1}$

Des deux séquences  $\Delta v = 0$  et  $\Delta v = - 1$ , nous ne donnons que les nombres d'ondes des têtes (0-0) et (0-1). Les suivantes sont difficilement observables car dans la région voisine de ces premières têtes, la structure de rotation est très riche et très intense. Le calcul de leurs nombres d'ondes le confirme (les têtes pour lesquelles  $v'$  est supérieur à zéro sont situées quelques dixièmes de  $\text{cm}^{-1}$  des premières).

Les trois dernières séquences  $\Delta v = - 2$ ,  $\Delta v = - 3$  et  $\Delta v = - 4$  présentent des têtes plus ou moins floues, se superposant aux structures de rotation intenses des séquences  $\Delta v = + 1$ , 0, - 1 du système A. La détermination des nombres d'ondes de ces têtes se fait à  $0,2 \text{ cm}^{-1}$  près pour les cas les meilleurs et à  $1 \text{ cm}^{-1}$  pour les têtes (3-5) et (4-6) qui sont très floues. Les écarts entre les mesures et les valeurs calculées sont du même ordre que ces incertitudes.

Seule, une tête pointée à  $14\ 168,9 \text{ cm}^{-1}$ , qui semble être une tête de la séquence  $\Delta v = - 4$ , n'a pu être classée correctement.

## IV - STRUCTURE DE VIBRATION

### a) CONSTANTES DE VIBRATION

Les constantes de vibration déduites du classement proposé et qui semblent les plus probables, sont les suivantes :

$$v_e = 15\ 024,5 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega''_e = 219,9 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega''_e = 220,9 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega'_e x'_e = 0,45 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega''_e x''_e = 0,55 \text{ cm}^{-1}$$

Le tableau de DESLANDRES est trop incomplet et les mesures trop peu précises pour introduire un terme du troisième degré dans l'expression (1).

b) BANDE DE RETOUR

Nous n'avons pas observé de bande de retour ce qui n'est pas en contradiction avec les déductions faites à partir des structures de vibration établies précédemment.

En effet, remplaçons dans l'expression (1)  $v'$  par  $v' = v'' + \Delta v$  et dérivons  $v = f(v'', \Delta v)$  par rapport à  $v''$ . L'entier le plus proche de

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

nous donne le nombre quantique de la tête des têtes pour la séquence  $\Delta v$ . Nous avons trouvé :

$\Delta v = + 1$	$v''_t = 0$
$\Delta v = 0$	$v''_t = 4,5$
$\Delta v = - 1$	$v''_t = 9$
$\Delta v = - 2$	$v''_t = 13,5$
$\Delta v = - 3$	$v''_t = 18$
$\Delta v = - 4$	$v''_t = 22,5$

La tête (1 - 0) correspondrait à la tête des têtes. Il n'est malheureusement pas possible d'affirmer ou d'infirmer ce résultat, la première tête de la séquence  $\Delta v = + 1$  se trouvant noyée dans une structure de rotation intense.

C'est aussi le cas des têtes (4 - 4) et (5 - 5) au voisinage desquelles s'effectuerait le retournement pour la séquence  $\Delta v = 0$

Pour les séquences suivantes, le retournement se produirait de plus en plus loin de la première tête et ne pourrait donc être visible.

## V - IDENTIFICATION DES TÊTES P

Tous les nombres d'ondes des têtes observées et que nous avons pu mesurer ne figurent pas dans le tableau de DESLANDRES réalisé à partir des têtes Q. Ces têtes appartiennent à la branche P. Nous les identifierons après avoir fait l'étude des structures de rotation des bandes (0 - 0) et (0 - 1)

En effet, à la suite de cette étude, nous connaissons les constantes de rotation des différents niveaux de vibration. L'écart entre les têtes Q et P d'une même bande est donnée en fonction de ces constantes par la relation :

$$Q_T - P_T = \frac{2B_{v'} - B_{v''}}{B_{v'} - B_{v''}}$$

Il est donc possible d'identifier les têtes de la branche P quand sont connues les têtes Q. Les écarts entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées des nombres d'ondes des têtes P sont du même ordre de grandeur que l'incertitude sur ces mesures sauf pour la tête (0 - 2) où il vaut 0,8 cm<sup>-1</sup>. Ainsi toutes les têtes observées ont pu être identifiées. (Tableau II).

## VI - DESCRIPTION DU SYSTÈME A

A faible dispersion, le système A comporte quatorze séquences dégradées vers le violet. L'étude à haute dispersion n'a permis d'en mettre en évidence que dix. Elle montre un ensemble

TABLEAU II

$v' - v''$	$(Q_T - P_T)$ calculé	$P_T$ calculé	$P_T$ mesuré	Ecart
2 - 1	3,2	15 237,3	tête Q <sub>54</sub>	
3 - 2	3,0	15 236,9	tête Q <sub>54</sub>	
4 - 3	2,8	15 235,8	15 236,2	0,4
5 - 4	2,6	15 234,8	15 235,1	0,3
0 - 0	3,4	15 020,7	15 020,8	0,1
0 - 1	3,1	14 801,2	14 801,2	0
0 - 2	2,8	14 582,1	14 582,9	0,8
1 - 3	2,6	14 583,9	14 584,1	0,2
2 - 4	2,5	14 586,5	tête Q <sub>1-3</sub>	
3 - 5	2,3	14 589,2	tête Q <sub>2-4</sub>	
4 - 6	2,2	14 591,8	tête Q <sub>3-5</sub>	
0 - 3	2,6	14 365,4	non observée	
1 - 4	2,4	14 367,6	tête Q <sub>0-3</sub>	
2 - 5	2,3	14 371,7	14 371,4	0,3
3 - 6	2,2	14 374,6	voisine tête Q <sub>25</sub>	
4 - 8	1,9	14 165,6	non observée	
5 - 9	1,8	14 170,2	14 170,3	0,1



Les nombres d'ondes sont exprimés en  $\text{cm}^{-1}$



de têtes simples, non contrastées, aucune n'apparaissant aussi nettement que les têtes (0 - 0) et (0 - 1) du système B. Quelques séquences sont faciles à suivre, pour d'autres l'identification des têtes est plus délicate.

## VII - ANALYSE DE LA VIBRATION DU SYSTÈME A

Les pointés des têtes sont incertains du fait du manque de netteté des séquences, manque de netteté qui augmente lorsqu'on s'éloigne vers le rouge. Les mesures sont donc peu précises : de l'ordre de 0,1 à 0,2  $\text{cm}^{-1}$  pour les séquences  $\Delta v = + 1, 0, - 1$  et de l'ordre de 0,5 à 1  $\text{cm}^{-1}$  pour les suivantes. L'incertitude est d'autant plus importante pour les dernières séquences que cette région du spectre du proche infrarouge est d'une observation plus difficile.

La mesure des intervalles séparant les groupes de têtes successifs, nous a permis de repérer la séquence principale et de classer les autres séquences par rapport à elle. Nous avons réparti les nombres d'ondes des têtes dans deux tableaux (III et IV) analogues à ceux obtenus pour le système B.

Du tableau (III) réalisé à partir des têtes  $Q_1$ , on déduit la relation :

$$\begin{aligned} \nu_{v'v''} = & 14\,512,4 + [ 213,5(v' + \frac{1}{2}) - 0,45(v' + \frac{1}{2})^2 ] \\ & - [ 220,1(v' + \frac{1}{2}) - 0,55(v' + \frac{1}{2})^2 ] \end{aligned} \quad (3)$$

La formule (3) se vérifie à mieux de 0,5  $\text{cm}^{-1}$ . Les écarts n'excèdent pas les incertitudes de mesure sur les nombres d'ondes sauf pour la tête (0 - 5) qui se trouve à un  $\text{cm}^{-1}$  de la valeur mesurée.

Il peut paraître surprenant qu'aucune tête du système A

### TABLEAU III

#### NOMBRES D'ONDES DES TÊTES Q DU SYSTÈME A DE LA MOLÉCULE AU CA

$v' - v''$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	Remarques	$v' - v''$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	Remarques
3 - 1	14 924,7	peu visible	0 - 3	13 855,6	floue
4 - 2	14 917,8	peu visible	1 - 4	13 852,5	floue
1 - 0	14 721,5	peu visible	2 - 5	13 850,0	nette
2 - 1	14 714,9		3 - 6	13 846,4	floue
3 - 2	14 707,5	peu visible	0 - 4	13 640,0	floue
0 - 0	14 508,90		1 - 5	13 637,7	floue
0 - 1	14 290,06		2 - 6	13 635,7	
1 - 2	14 284,73		3 - 7	13 634,2	
2 - 3	14 279,7	moins nette	0 - 5	13 426,1	
0 - 2	14 072,1	peu visible	1 - 6	13 423,7	
1 - 3	14 067,6		1 - 7	13 211,8	floue
2 - 4	14 064,4	peu visible	1 - 8	13 212,8	floue

Les nombres d'ondes sont exprimés en  $\text{cm}^{-1}$

## TABLEAU IV

---

### NOMBRES D'ONDES DES TÊTES P DU SYSTÈME A DE LA MOLÉCULE AU CA

#### Séquence $\Delta v = v' - v'' = + 2$

2 - 0    14 929,6  
3 - 1    14 921,6

#### Séquence $\Delta v = v' - v'' = + 1$

1 - 0    14 718,9  
2 - 1    14 711,2

#### Séquence $\Delta v = v' - v'' = 0$

0 - 0    14 506,66

#### Séquence $\Delta v = v' - v'' = - 1$

0 - 1    14 287,95  
1 - 2    14 282,65

#### Séquence $\Delta v = v' - v'' = - 2$

0 - 2    14 069,9  
1 - 3    14 065,6  
2 - 4    14 062,5

#### Séquence $\Delta v = v' - v'' = - 3$

0 - 3    13 853,5  
1 - 4    13 850,5  
2 - 5    13 847,7

#### Séquence $\Delta v = v' - v'' = - 4$

1 - 5    13 635,7  
2 - 6    13 633,6

#### Séquence $\Delta v = v' - v'' = - 5$

1 - 6    13 421,7

Les nombres d'ondes sont exprimés en  $\text{cm}^{-1}$

n'apparaisse nette et intense. Les résultats du chapitre suivant vont nous permettre de calculer le nombre quantique des têtes observées. C'est ainsi que l'on constate que pour la branche  $Q_{12}$ , la tête correspond à des niveaux de rotation très bas ( $J'' = 6$ ). Bien que cette branche soit l'une des plus intenses du système ainsi qu'en témoignent les courbes (figure 12), l'intensité des raies de nombres quantiques voisins de six est faible et la tête sera peu visible. (Elle se trouve néanmoins légèrement renforcée par la tête  $P_{11}$  qui s'y superpose). La branche  $P_{12}$  forme tête pour des valeurs de  $J''$  voisines de 21. Cette branche n'est pas très intense, mais  $J''$  étant plus élevé, les têtes pourraient être observées.

C'est ainsi que pour chaque séquence du système A existent des têtes plus ou moins nettes car de faible intensité dont les nombres d'ondes se classent dans deux tableaux semblables (III et IV).

## VIII - STRUCTURE DE VIBRATION

De la formule (3), nous déduisons les constantes de vibration suivantes :

$$\nu_e = 14\,512,4 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega'_e = 213,5 \text{ cm}^{-1} \qquad \omega'_e x'_e = 0,45 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega''_e = 220,1 \text{ cm}^{-1} \qquad \omega''_e x''_e = 0,55 \text{ cm}^{-1}$$

La constante de vibration  $\omega'_e$  ne coïncide pas exactement avec celle de l'état inférieur du système B, mais l'écart n'est que de  $0,8 \text{ cm}^{-1}$ . Il est fort probable que cet état inférieur est le même pour les deux systèmes.

## TABLEAU V

=====

NOMBRES D'ONDES DES TÊTES DU SYSTÈME C QUI APPARAISSENT ÉGALEMENT EN ÉMISSION ET EN ABSORPTION

16 342,6	V	faible	16 457,5	R		16 600,5	V	faible
16 351,1	V	faible	16 463,5	V	intense	16 601,4	V	faible
16 359,5	} ruban	faible	16 466,9	V	très intense	16 603,1	V	faible
16 359,8			16 480,1	ruban	très intense	16 612,1	V	intense
16 366,1	V	faible	16 483,6	V	très intense	16 613,3	V	intense
16 369,7	V	faible	16 501,2	R	très intense	16 618,6	V	intense
			16 519,6	} ruban	très intense	16 622,9	V	intense
16 392,6	V		16 520,5			16 625,0	V	très intense
16 402,3	V		16 536,1	R	intense			
16 411,1	V		16 548,1	R	très intense			
16 413,4	V		16 559,6	R	très intense			
			16 561,8	R				
			16 570,6	R	très intense			
			16 573,5	R	intense			
			16 582,5	R	intense			
			16 590,8	R	très intense			

R : bandes dégradées vers le rouge

V : bandes dégradées vers le violet

NOMBRES D'ONDES DES TÊTES DU SYSTÈME C (SUITE)

16 677,6	V	faible	17 000,0	R	faible
16 737,7	R	faible	17 009,8	V	faible
16 744,6	R	faible	17 014,8	R	faible
16 749,9	R	faible	17 049,4	R	faible
16 753,5	R	faible	17 056,9	V	intense
16 759,6	R	faible	17 062,7	R	intense
16 762,6	} ruban	faible	17 078,5	R	
16 763,2		faible	17 108,7	V	
16 769,8	} ruban	faible	17 211,3	R	faible
16 770,9		faible	17 223,2	V	
16 773,8	R	faible	17 228,4	R	intense
16 777,5	} ruban	faible	17 274,7	V	
16 779,5		faible	17 277,3	R	
16 782,5	R	faible	17 289,7	R	faible
16 789,3	} ruban	faible	17 321,7	V	très intense
16 790,3		faible	17 325,9	V	très intense
16 823,2	V	faible	17 494,0	R	
16 824,7	V		17 545,2	V	très intense
16 833,2	V		17 549,9	V	
16 836,2	V		17 576,3	V	intense
16 840,1	V	faible	17 618,5	V	
16 852,2	R		17 627,8	R	
16 869,7	R	faible	17 632,2	R	faible
			17 636,1	R	
			17 659,8	R	
			17 662,7	V	
			17 664,4	V	
			17 667,6	V	
			17 670,6	V	faible

R : bandes dégradées vers le rouge

V : bandes dégradées vers le violet

NOMBRES D'ONDES DES TÊTES DU SYSTÈME C (FIN)

17 794,6	V	faible	18 227,6	V	intense
17 799,1	V	faible	18 243,8	V	faible
17 835,0	V	faible	18 246,9	V	faible
17 836,3	V		18 265,4	R	
17 849,7	} ruban		18 285,7	R	faible
17 850,2			18 297,7	R	faible
17 851,1	R		18 305,3	V	
17 867,5	V		18 320,5	V	
17 871,3	R		18 324,7	V	
17 878,4	R		18 331,9	V	faible
17 883,6	V		18 342,0	V	
17 913,8	V	faible	18 356,6	R	faible
18 009,3	V	faible	18 362,6	R	faible
18 026,9	V		18 442,6	V	
18 030,2	V		18 446,1	V	
18 069,4	R	faible	18 460,1	R	faible
18 075,0	R	faible	18 479,0	R	faible
18 091,6	V		18 504,7	R	
18 106,4	V		18 540,0	V	
18 127,6	V		18 557,1	V	
18 134,3	V		18 572,6	V	faible
18 224,4	V	intense			

R : bandes dégradées vers le rouge

V : bandes dégradées vers le violet

## IX - DESCRIPTION DU SYSTÈME C

Faisant suite du côté violet au système B, on observe un ensemble extrêmement complexe de têtes. La plupart d'entre elles ont un aspect habituel, dégradé vers le rouge ou vers le violet, parfois même il semble y avoir inversion du dégradé. Certaines ont l'apparence de bandes en flamme.

Ce système a été observé dans les mêmes conditions expérimentales, tantôt en émission, tantôt en absorption. L'autoabsorption par les vapeurs froides situées à l'avant du four est très importante (figure 7).

L'ensemble des nombres d'ondes des têtes figurent dans le tableau V.

## X - INTERPRÉTATION QUALITATIVE DES SPECTRES DANS LE CADRE DE L'APPROXIMATION DES ORBITALES MOLÉCULAIRES

Dans ce paragraphe, nous essayerons d'interpréter la nature des niveaux observés en leur associant une configuration électronique. Une étude qualitative nous permettra de déterminer les états spectroscopiquement observables du composé Au Ca.

### a) DIAGRAMME DE CORRELATION DE LA MOLECULE Au Ca

La détermination des états électroniques d'une molécule diatomique peut être réalisée à l'aide d'un diagramme de corrélation que l'on établit entre les orbitales atomiques de l'atome isoélectronique de la molécule considérée et les orbitales atomiques des deux atomes constituant cette molécule.



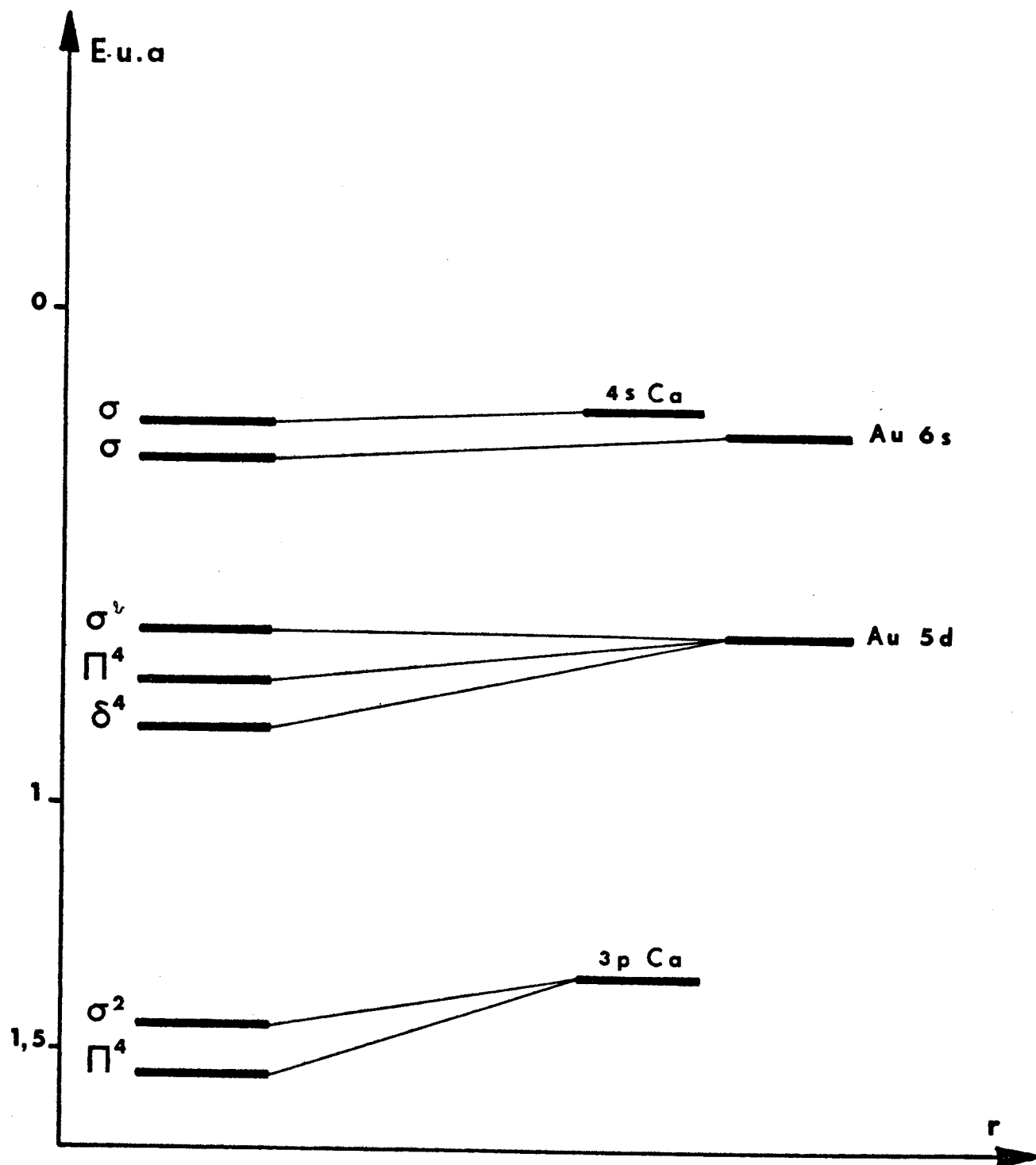


Figure 10 : Diagramme de corrélation.

Les valeurs des énergies des orbitales atomiques sont tirées des tables de Froese. Les énergies des orbitales moléculaires sont empiriques.

En fait, le numéro atomique de l'or étant très élevé, l'atome uni de ce composé n'est pas connu. Nous limiterons donc le diagramme au domaine qui s'étend des grandes distances internucléaires aux distances d'équilibre des molécules. Les couches électroniques les plus intenses constituent le coeur de la molécule. Les électrons qui les occupent ne jouent pratiquement aucun rôle dans les transitions électroniques. Seules figureront sur le diagramme de corrélation, les orbitales les plus externes, c'est-à-dire celles qui ont une énergie inférieure à (- 2u.a.).

Les configurations les plus basses de Au Ca sont certainement :

- la configuration  $3\delta^4 9\pi^4 18\sigma_{\text{Au}}^2 19\sigma_{\text{Au}}^2 20\sigma_{\text{Ca}}$  qui correspond à la structure ionique  $\text{Au}^-\text{Ca}^+$  et donne un état  $^2\Sigma^+$ .
- les configurations monoexcitées  $3\delta^4 9\pi^4 18\sigma^2 19\sigma_{\text{Au}}^2 10\pi_{\text{Ca}}$  et  $3\delta^4 9\pi^4 18\sigma^2 19\sigma_{\text{Au}}^2 21\sigma_{\text{Ca}}$  la première étant beaucoup plus stable que la seconde si on admet l'analogie avec des molécules plus légères.

Cette première configuration donne un état doublet  $\Pi$  régulier alors que pour la seconde on obtient un état  $^2\Sigma^+$ .

#### b) ETATS MOLECULAIRES SE DISSOCIANT DANS LES PLUS BAS ETATS ATOMIQUES

Les résultats expérimentaux tirés des tables de C. E. MORRE (8) nous permettent de connaître les énergies des états atomiques de dissociation de Au Ca. Il suffit d'ajouter un niveau d'énergie de Au et un niveau d'énergie de Ca pour obtenir les énergies possibles de dissociation de Au Ca. Nous prenons pour origine des énergies de dissociation, la somme des énergies des états fondamentaux de Au et Ca. Le tableau suivant donne par ordre d'énergie croissante les produits de dissociation.

Au	Ca	Etats possibles	Energie (cm <sup>-1</sup> )	
5d <sup>10</sup> 6s	2S <sub>1/2</sub>	4s <sup>2</sup> 1S <sub>0</sub>	2Σ <sup>+</sup>	0
5d <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	2D <sub>5/2</sub>	4s <sup>2</sup> 1S <sub>0</sub>	2Σ, 2Π, 2Δ	9 161,2
5d <sup>10</sup> 6s	2S <sub>1/2</sub>	4s 4p 3P <sub>0</sub>	2Σ, 4Σ, 2Π, 4Π	15 157,9
		3P <sub>1</sub>		15 210,2
		3P <sub>2</sub>		15 316,1

### c) INTERPRETATION DES SPECTRES OBTENUS

Pour interpréter qualitativement le spectre énergétique de la molécule Au Ca, nous avons utilisé le modèle des orbitales moléculaires. C'est généralement dans le cadre de cette approximation que l'on calcule quantitativement les niveaux d'énergie des molécules légères.

Pour le composé Au Ca, il n'est pas possible d'effectuer ce calcul théorique mais l'analyse que nous venons de faire, permet d'avoir une idée de l'ordre des niveaux d'énergie des états les plus probables au voisinage de la distance internucléaire d'équilibre. Elle ne tient pas compte des interactions importantes entre états de même symétrie.

Ces résultats laissent prévoir que le spectre de basse énergie de la molécule Au Ca est formé de l'ensemble de deux transitions  $^2\Pi_r - ^2\Sigma^+$ . Elles correspondent aux systèmes A et B observés.

Le système C peut être interprété comme résultant de l'une des transitions  $^2\Sigma^+ - ^2\Sigma^+$  ou  $^2\Sigma^+ - ^2\Pi_r$

Bien entendu, seule une étude de rotation nous renseignera sur la nature des états de transitions. Cette analyse fera suite à ce chapitre.

## XI - ÉTUDE DE LA DISSOCIATION

Si nous nous reportons à l'étude théorique faite précédemment, la configuration  $\sigma^2\sigma$  donne l'état fondamental  $^2\Sigma^+$  et correspond à la structure ionique  $\text{Au}^- \text{Ca}^+$ . C'est en cette même structure ionique  $\text{Au}^- \text{Ca}^+$  que devraient se dissocier les premiers états excités  $^2\Pi_r$  et  $^2\Sigma^+$  dont les configurations sont  $\sigma^2 \Pi$  et  $\sigma^2\sigma$ . Mais du fait de l'interaction de configurations, les états dont nous venons de parler se dissocieront en états atomiques de composants non ionisés.

La figure (11) représente schématiquement les plus bas produits de dissociation et les états moléculaires qui s'y rattachent. L'état fondamental  $^2\Sigma^+$  se dissocie en états fondamentaux de composants ioniques ( $\text{Au } ^2\text{S} + \text{Ca } ^1\text{S}$ ). Par contre, le premier état excité  $^2\Pi$  se dissociera en ( $\text{Au } ^2\text{D} + \text{Ca } ^1\text{S}$ ). Les états moléculaires possibles correspondant à cette dissociation sont les deux états excités  $^2\Pi$  et  $^2\Sigma$ . Il est donc fort probable que cet état  $^2\Sigma$  se dissociera aussi en ( $\text{Au } ^2\text{D} + \text{Ca } ^1\text{S}$ ).

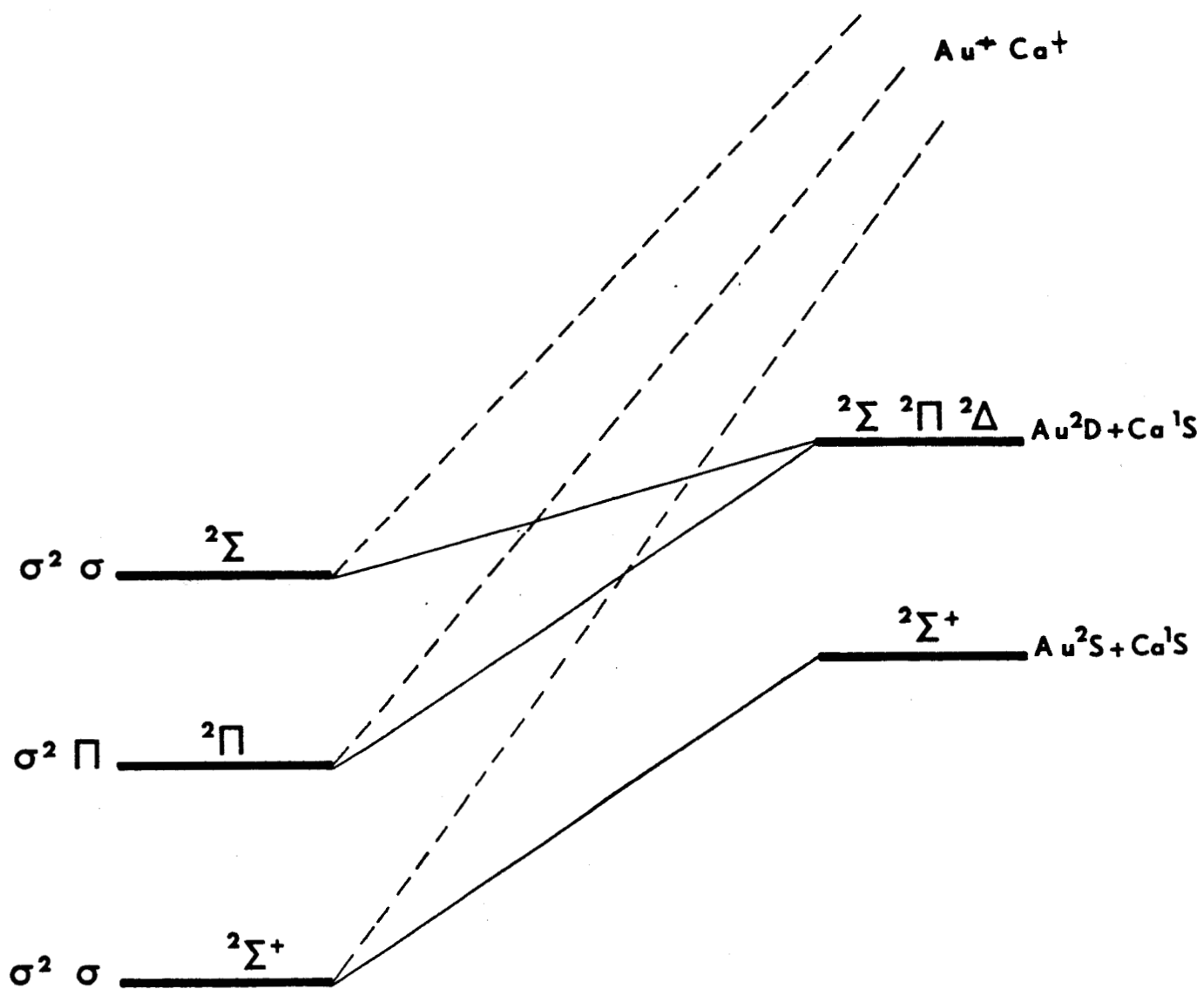


Figure 11 : Etude de la dissociation.

- Dissociation dans l'approximation à une seule configuration sans respect des règles de non croisement.
- \_\_\_\_\_ Dissociation après interaction de configuration.

## ANALYSE ROTATIONNELLE DU SPECTRE INFRAROUGE

★

### DE LA MOLECULE Au Ca

★

Bien que nous ayons travaillé à une pression inférieure à 100 mm de mercure, il ne nous a pas toujours été possible d'obtenir une structure de rotation nette des bandes des systèmes A et B. Néanmoins, les séquences  $\Delta v = 0$  et  $\Delta v = -1$  ont été étudiées pour chacun d'eux et l'étendue de leurs structures de rotation nous a permis de déterminer les valeurs probables des constantes de rotation de la molécule.

## I - RAPPELS THÉORIQUES

Les états  $^2\Sigma$  et  $^2\Pi$  intervenant dans les transitions observées, nous allons d'abord rappeler les caractéristiques essentielles de la structure fine de ces états. Nous étudierons ensuite la transition  $^2\Pi - ^2\Sigma$ .

### ETAT $^2\Sigma$

L'état  $^2\Sigma$  est un doublet pour lequel la projection sur l'axe internucléaire du moment électronique orbital  $\Lambda$  est égale

à zéro. Cet état appartient strictement au cas (b) de HUND. Chaque niveau est caractérisé par le nombre quantique de rotation nucléaire N qui s'identifie au moment cinétique sans spin K.

Pour un même K donné, le moment cinétique total est

$$J = K \pm \frac{1}{2}$$

D'après MULLIKEN (10), les termes spectraux de rotation sont donnés par

$$F_1(K) = B_v K(K + 1) - D_v K^2(K + 1)^2 + \frac{1}{2} \gamma K$$

avec  $K = J - 1/2$

$$F_2(K) = B_v K(K + 1) - D_v K^2(K + 1)^2 - \frac{1}{2} \gamma(K + 1)$$

avec  $K = J + \frac{1}{2}$

La constante de dédoublement de spin  $\gamma$  est petite comparée à  $B_v$ .

### ETAT $^2\Pi$

L'état  $^2\Pi$  se caractérise par un moment angulaire orbital  $\Lambda = 1$ . Puisque  $S = 1/2$ , le moment angulaire résultant  $\Omega = \Lambda + \Sigma = 1/2$  ou  $3/2$ . Chaque état  $^2\Pi$  se décompose en deux sous états  $^2\Pi_{1/2}$  et  $^2\Pi_{3/2}$ . La constante de couplage spin-orbite A caractérise l'importance du dédoublement. L'état  $^2\Pi$  sera dit régulier si A est positif et inverse dans le cas contraire.

Dans le cas de la molécule Au Ca, le dédoublement spin-orbite de l'état  $^2\Pi$  est de 520 Å. Suivant la classification de HUND, il appartient à un cas (a) de couplage, au moins pour de faibles valeurs de J ; S et  $\Lambda$  étant fortement couplés. Lorsque J augmente, ce couplage diminue de plus en plus ; le couplage est de plus en plus serré entre  $\Lambda$  et N moment angulaire de rotation des noyaux, l'état  $^2\Pi$  appartient au cas (b).

Lorsque l'état  ${}^2\Pi$  est un pur cas (a) de HUND, les niveaux d'énergie sont donnés par les formules de MULLIKEN (10).

$$\text{Niveau } {}^2\Pi_{1/2} \left\{ \begin{array}{l} F_{1c}(J) = -\frac{A}{2} + \frac{a}{2}(J+1) + B_{\text{eff}} J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 \\ F_{1d}(J) = -\frac{A}{2} - \frac{a}{2}(J+1) + B_{\text{eff}} J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 \end{array} \right.$$

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

Les constantes effectives  $B_{\text{eff}}$  sont données par la relation

$$B_{\text{eff}} = B_v \left( 1 + \frac{B_v}{A\Lambda} + \dots \right)$$

$B_v$  étant la constante de rotation du niveau  $v$ . La constante  $a$  représente le dédoublement  $\Lambda$  du niveau  ${}^2\Pi_{1/2}$ , les indices  $c$  et  $d$  donnent la parité des sous-niveaux dus à ce dédoublement. Pour la composante  ${}^2\Pi_{3/2}$  le dédoublement  $\Lambda$  peut être négligé.

#### TRANSITION ${}^2\Pi - {}^2\Sigma$

Si l'état  ${}^2\Pi$  appartient au cas (a) de HUND, toutes les transitions en accord avec les règles de sélection.

$\Delta J = 0, \pm 1$  et  $+\leftrightarrow -$  sont possibles et apparaissent avec des intensités comparables.

En effet, dans le cas (a), la règle de sélection  $\Delta K = 0, \pm 1$  n'est plus rigoureuse et les branches correspondant à  $\Delta K = \pm 2$  peuvent apparaître.

Si l'on tient compte des dédoublements  $\Lambda$  et  $\gamma$  des deux états, pour chacun des sous-systèmes, six branches peuvent être



observées que nous noterons de la façon suivante : les lettres P, Q, R indiquent que  $\Delta J = -1, 0, +1$  et les indices caractérisent le premier le niveau supérieur et le second le niveau inférieur de la transition considérée.

Dans le cas d'une transition  ${}^2\Pi_r$  (a) -  ${}^2\Sigma$  (b) les différentes branches sont données par les relations suivantes.

${}^2\Pi_{1/2} - {}^2\Sigma$

$$P_{11}(J'') = \nu_{01} + F'_{1c}(J-1) - F''_1(J)$$

$$Q_{11}(J'') = \nu_{01} + F'_{1d}(J) - F''_1(J)$$

$$R_{11}(J'') = \nu_{01} + F'_{1c}(J+1) - F''_1(J)$$

$$P_{12}(J'') = \nu_{01} + F'_{1d}(J-1) - F''_2(J)$$

$$Q_{12}(J'') = \nu_{01} + F'_{1c}(J) - F''_2(J)$$

$$R_{12}(J'') = \nu_{01} + F'_{1d}(J+1) - F''_2(J)$$

${}^2\Pi_{3/2} - {}^2\Sigma$

$$P_{22}(J'') = \nu_{02} + F'_{2c}(J-1) - F''_2(J)$$

$$Q_{22}(J'') = \nu_{02} + F'_{2d}(J) - F''_2(J)$$

$$R_{22}(J'') = \nu_{02} + F'_{2c}(J+1) - F''_2(J)$$

$$P_{21}(J'') = \nu_{02} + F'_{2d}(J-1) - F''_1(J)$$

$$Q_{21}(J'') = \nu_{02} + F'_{2c}(J) - F''_1(J)$$

$$R_{21}(J'') = \nu_{02} + F'_{2d}(J+1) - F''_1(J)$$

En considérant le dédoublement de spin de l'état  ${}^2\Sigma$  négligeable ce qui se traduit par le fait que  $F''_2(J-1) = F''_1(J)$ , on remarque que les branches  $Q_{12}$ ,  $R_{12}$ ,  $P_{21}$  et  $Q_{21}$  coïncident respectivement avec les branches  $P_{11}$ ,  $Q_{11}$ ,  $Q_{22}$  et  $R_{22}$ . Pour chacun des sous-systèmes de la transition  ${}^2\Pi - {}^2\Sigma$ , nous serons amenés à déterminer et classer quatre branches distinctes. Pour nous aider, nous utiliserons les courbes d'intensité théoriques calculées à partir des formules de EARLS (9).

## II - ANALYSE DE LA STRUCTURE DE ROTATION DE LA SÉQUENCE

### $\Delta V = 0$ DU SYSTÈME B

#### a) DESCRIPTION

La bande (0 - 0) du système B est relativement nette. Elle est dégradée vers le violet et comporte deux têtes P et Q intenses.

Sa structure de rotation est particulière. Les premières raies situées au delà des têtes sont mal résolues. Elles se séparent ensuite et l'on commence à pouvoir suivre deux séries de raies à  $12 \text{ cm}^{-1}$  de la tête Q et ceci durant  $60 \text{ cm}^{-1}$  environ. Elles apparaissent seules, larges et intenses dans une zone nette de  $5 \text{ cm}^{-1}$  due vraisemblablement à la superposition de différentes branches.

Etant donné la loi de distribution des intensités que traduit les courbes de la figure (12), les branches ( $Q_{21} + R_{22}$ ) et ( $Q_{22} + P_{21}$ ) sont les plus intenses. De plus, les nombres quantiques  $J_Q$  et  $J_R$  des raies  $Q_{22}$  et  $Q_{21}$  voisines, dans une région donnée, ne diffèrent que de quelques unités (de l'ordre de 25) c'est-à-dire que les intensités de ces deux branches sont comparables. Les deux séries de raies pointées appartiennent sans aucun doute à ces deux branches. Il est difficile de les différencier, aussi avons-nous envisagé successivement les deux possibilités pour conserver l'hypothèse donnant les résultats les plus cohérents dans la suite de cette étude.

#### b) DETERMINATION DES CONSTANTES DE ROTATION

La mesure des nombres d'ondes des raies a été effectuée à l'aide d'un pointeur de raies. Si la valeur absolue du nombre d'ondes d'une raie est connue avec une incertitude de quelques centièmes de  $\text{cm}^{-1}$ , cet appareil nous donne une meilleure précision ( $0,01 \text{ cm}^{-1}$ ) sur les différences entre les nombres d'ondes. Les résultats

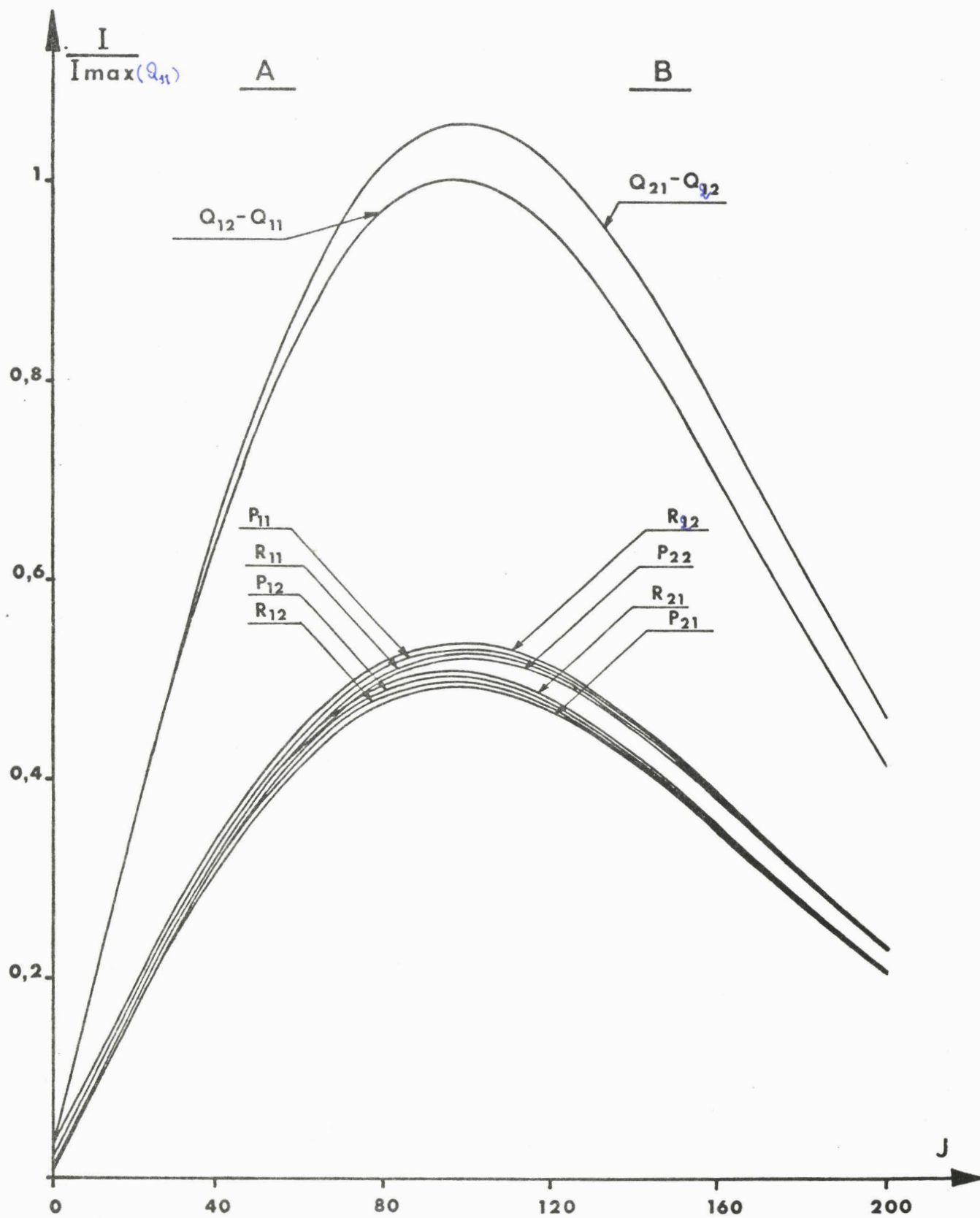


Figure 12 : Distribution théorique des intensités.  $T = 2000^{\circ} \text{C}$ .

sont reportés dans les tableaux (VI et VII).

Les nombres d'ondes des raies  $Q_{22}$  et  $Q_{21}$  de la bande (0 - 0) ont été mis sous la forme de polynômes du quatrième degré en  $J$ . Un calcul par la méthode des moindres carrés a donné les résultats suivants :

$$Q_{22}(J'') = 15\,024,4 - 0,0681 J + 0,00312 J^2 + 0,35 \cdot 10^{-6} J^3 - 0,31 \cdot 10^{-8} J^4$$

$$Q_{21}(J'') = 15\,024,3 + 0,0738 J + 0,00312 J^2 - 0,38 \cdot 10^{-6} J^3 - 0,19 \cdot 10^{-8} J^4$$

Ces relations sont vérifiées à mieux de  $0,04 \text{ cm}^{-1}$  près. Les constantes de rotation qui s'en déduisent sont :

$$\nu_0(0-0) = (15\,024,40 \pm 0,05) \text{ cm}^{-1}$$

$$B'_0 - B''_0 = (0,003120 \pm 5 \cdot 10^{-6}) \text{ cm}^{-1}$$

$$B'_0 = (0,0740 \pm 3 \cdot 10^{-4}) \text{ cm}^{-1}$$

$$B''_0 = (0,0710 \pm 3 \cdot 10^{-4}) \text{ cm}^{-1}$$

$$D'_0 - D''_0 = (25 \pm 6) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$$

$$D_0 \approx (19 \pm 1) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$$

A partir de ces valeurs, nous avons calculé les nombres d'ondes des raies des branches  $R_{21}$  et  $P_{22}$  de la bande (0 - 0). L'écart entre ces valeurs et les nombres d'ondes mesurés est inférieur à  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ . Mais toutes les raies pointées n'ont pas été identifiées et il reste en particulier deux séries de raies un peu moins intenses qui appartiennent aux branches  $Q_{22}$  et  $Q_{21}$  de la bande (1 - 1). Les relations exprimant les nombres d'ondes de ces raies et que nous avons vérifiées à mieux de  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  près, nous permettent d'écrire

$$B'_1 - B''_1 = (0,00335 \pm 10^{-5}) \text{ cm}^{-1}$$

$$B'_1 = 0,0740 \text{ cm}^{-1}$$

$$B''_1 = 0,0707 \text{ cm}^{-1}$$

TABLEAU VI

=====

NOMBRES D'ONDES DES RAIES  $Q_{22}$  DE LA BANDE 0-0 DU SYSTÈME B

J	$\nu$ mesuré	J	$\nu$ mesuré	J	$\nu$ mesuré
57,5	15 030,694	97,5	15 047,185	137,5	15 073,413
58	15 031,008	98	15 047,724	138	15 074,192
59	15 031,265	99	15 048,270	139	15 074,968
60	15 031,572	100	15 048,814	140	15 075,758
61	15 031,891	101	15 049,382	141	15 076,570
62		102	15 049,949	142	15 077,373
63	15 032,521	103		143	15 078,159
64	15 032,847	104		144	15 078,978
65		105	15 051,688	145	15 079,791
66	15 033,535	106	15 052,282	146	15 080,629
67	15 033,870	107	15 052,875	147	15 081,460
68	15 034,220	108	15 053,464	148	15 082,319
69	15 034,589	109	15 054,071	149	15 083,129
70	15 034,992	110	15 054,693	150	15 083,968
71	15 035,328	111	15 055,302	151	15 084,837
72	15 035,705	112	15 055,917	152	15 085,660
73	15 036,082	113	15 056,544	153	15 086,574
74	15 036,459	114	15 057,189	154	15 087,441
75	15 036,881	115	15 057,876	155	15 088,298
76		116	15 058,543	156	15 089,177
77	15 037,680	117	15 059,175	157	15 090,069
78	15 038,108	118	15 059,815	158	
79	15 038,542	119	15 060,472	159	15 091,857
80	15 038,955	120	15 061,138	160	15 092,756
81	15 039,379	121	15 061,829		
82	15 039,820	122	15 062,511		
83	15 040,273	123	15 063,187		
84	15 040,767	124	15 063,886		
85	15 041,180	125	15 064,562		
86	15 041,649	126	15 065,271		
87	15 042,121	127	15 065,975		
88	15 042,592	128	15 066,691		
89	15 043,083	129	15 067,418		
90	15 043,555	130	15 068,131		
91	15 044,062	131	15 068,868		
92	15 044,591	132	15 069,619		
93	15 045,070	133	15 070,378		
94	15 045,580	134	15 071,116		
95	15 046,114	135	15 071,871		
96	15 046,644	136	15 072,634		

Les nombres d'ondes  
sont exprimés en  $\text{cm}^{-1}$   
Le dernier chiffre est  
donné à titre indicatif

TABLEAU VII



NOMBRES D'ONDES DES RAIES Q<sub>21</sub> DE LA BANDE 0-0 DU SYSTÈME B

J	$\nu$ mesuré	J	$\nu$ mesuré
82,5	15 051,057	121,5	15 077,798
83	15 051,611	122	15 078,591
84	15 052,176	123	15 079,466
85	15 052,768	124	15 080,223
86	15 053,379	125	15 081,046
87	15 053,976	126	15 081,905
88	15 054,589	127	15 082,705
89	15 055,203	128	15 083,539
90	15 055,806	129	15 084,381
91	15 056,432	130	15 085,247
92	15 057,052	131	15 086,089
93	15 057,692	132	15 086,952
94	15 058,333	133	15 087,830
95	15 059,013	134	15 088,672
96	15 059,655	135	15 089,543
97	15 060,294	136	15 090,434
98	15 060,978		
99	15 061,662		
100	15 062,336		
101	15 063,023		
102	15 063,709		
103	15 064,407		
104	15 065,060		
105	15 065,746		
106	15 066,472		
107	15 067,180		
108	15 067,898		
109	15 068,600		
110	15 069,351		
111	15 070,103		
112	15 070,858		
113	15 071,618		
114	15 072,363		
115	15 073,154		
116	15 073,871		
117	15 074,644		
118	15 075,425		
119	15 076,209		
120	15 077,005		

Les nombres d'ondes sont exprimés en cm<sup>-1</sup>  
 Le dernier chiffre n'est donné qu'à titre  
 indicatif.

### III - ANALYSE DE LA STRUCTURE DE ROTATION DE LA SÉQUENCE

#### $\Delta v = - 1$ DU SYSTÈME B

##### a) DESCRIPTION

Comme pour la séquence principale, nous observerons encore deux têtes P et Q intenses et bien contrastées, mais les raies de rotation sont ici moins nettes et plus difficiles à classer que précédemment.

Néanmoins, il nous a été possible de suivre deux séries de raies intenses durant  $70 \text{ cm}^{-1}$  environ. Elles appartiennent aux branches  $Q_{22}$  et  $Q_{21}$ .

##### b) DETERMINATION DES CONSTANTES DE ROTATION

Nous avons procédé de la même façon que pour l'étude des branches  $Q_{22}$  et  $Q_{21}$  de la séquence  $\Delta v = 0$  et avons obtenu un classement de ces deux séries de raies qui se trouve vérifié à  $0,06 \text{ cm}^{-1}$  près. Les résultats sont les suivants :

$$Q_{22}(J'') = 14\,804,3 - 0,0671 J + 0,00342 J^2 + 0,2 \cdot 10^{-6} J^3 - 0,3 \cdot 10^{-8} J^4$$

$$Q_{21}(J'') = 14\,804,5 + 0,0735 J + 0,00342 J^2 - 0,2 \cdot 10^{-6} J^3 - 0,3 \cdot 10^{-8} J^4$$

desquels nous déduisons les valeurs des constantes de rotation :

$$v_0(0 - 1) = (14\,804,4 \pm 0,1) \text{ cm}^{-1}$$

$$B'_0 - B''_1 = (0,003420 \pm 5 \cdot 10^{-6}) \text{ cm}^{-1}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} B'_0 = (0,0737 \pm 2 \cdot 10^{-4}) \text{ cm}^{-1} \\ B''_1 = (0,0703 \pm 2 \cdot 10^{-4}) \text{ cm}^{-1} \end{array} \right.$$

$$D'_0 - D''_1 = 0,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$$

$$D \approx 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$$

TABLEAU VIII



NOMBRES D'ONDES DES RAIES Q<sub>22</sub> DE LA BANDE 0-1 DU SYSTÈME B

J	v mesuré	J	v mesuré	J	v mesuré
70,5	14 816,420	110,5	14 838,117	150,5	14 870,380
71	14 816,826	111	14 838,771	151	14 871,331
72	14 817,229	112	14 839,455	152	14 872,276
73	14 817,658	113	14 840,146	153	14 873,235
74	14 818,107	114	14 840,917	154	14 874,162
75	14 818,551	115	14 841,612	155	14 875,131
76	14 818,978	116	14 842,358	156	14 876,145
77	14 819,444	117	14 843,040	157	14 877,060
78	14 819,889	118	14 843,785	158	14 878,041
79	14 820,310	119	14 844,498	159	14 879,037
80	14 820,838	120	14 845,260	160	14 880,020
81	14 821,310	121	14 845,995	161	14 881,005
82	14 821,801	122	14 846,803	162	14 882,005
83	14 822,287	123	14 847,570	163	14 883,022
84	14 822,784	124	14 848,310	164	14 884,039
85	14 823,287	125	14 849,028	165	14 885,048
86	14 823,798	126	14 849,806	166	14 886,141
87	14 824,304	127	14 850,601	167	14 887,125
88	14 824,843	128	14 851,408	168	14 888,183
89	14 825,383	129	14 852,212	169	14 889,207
90	14 825,935	130	14 852,990	170	14 890,250
91	14 826,516	131	14 853,797	171	14 891,304
92	14 827,037	132	14 854,618	172	14 892,359
93	14 827,582	133	14 855,450	173	14 893,417
94	14 828,142	134	14 856,287	174	14 894,475
95	14 828,717	135	14 857,119	175	14 895,554
96	14 829,321	136	14 857,947	176	14 896,619
97	14 829,902	137	14 858,841	177	14 897,698
98	14 830,495	138	14 859,650	178	14 898,819
99	14 831,078	139	14 860,500	179	14 899,931
100	14 831,703	140	14 861,375	180	14 901,032
101	14 832,337	141	14 862,262	181	14 902,136
102	14 832,925	142	14 863,127	182	14 903,259
103	14 833,577	143	14 864,016	183	14 904,419
104	14 834,222	144	14 864,903	184	14 905,511
105	14 834,853	145	14 865,802	185	14 906,643
106	14 835,496	146	14 866,693		
107	14 836,145	147	14 867,604		
108	14 836,685	148	14 868,539		
109	14 837,455	149	14 869,438		

Les nombres d'ondes  
sont exprimés en cm<sup>-1</sup>



TABLEAU IX

=====

NOMBRES D'ONDES DES RAIES  $Q_{21}$  DE LA BANDE 0-1 DU SYSTÈME B

J	$\nu$ mesuré	J	$\nu$ mesuré	J	$\nu$ mesuré
50,5	14 816,691	89,5	14 837,836	128,5	14 868,742
51	14 817,143	90	14 838,512	129	14 869,663
52	14 817,551	91	14 839,197	130	14 870,580
53	14 817,973	92	14 839,877	131	14 871,000
54	14 818,414	93	14 840,578	132	14 872,478
55	14 818,686	94	14 841,273	133	14 873,393
56	14 819,286	95	14 841,976	134	14 874,328
57	14 819,747	96	14 842,683	135	14 875,280
58	14 820,189	97	14 843,406	136	14 876,242
59	14 820,678	98	14 844,131	137	14 877,220
60	14 821,167	99	14 844,861	138	14 878,170
61	14 821,651	100	14 845,596	139	14 879,142
62	14 822,118	101	14 846,349	140	14 880,149
63	14 822,631	102	14 847,088	141	14 881,116
64	14 823,144	103	14 847,854	142	14 882,111
65	14 823,635	104	14 848,617	143	14 883,122
66	14 824,160	105	14 849,382	144	14 884,115
67	14 824,703	106	14 850,155	145	14 885,113
68	14 825,140	107	14 850,938		
69	14 825,782	108	14 851,706		
70	14 826,293	109	14 852,506		
71	14 826,872	110	14 853,299		
72	14 827,381	111	14 854,120		
73	14 827,950	112	14 854,933		
74	14 828,527	113	14 855,840		
75	14 829,174	114	14 856,572		
76	14 829,671	115	14 857,365		
77	14 830,252	116	14 858,233		
78	14 830,839	117	14 859,082		
79	14 831,449	118	14 859,931		
80	14 832,047	119	14 860,784		
81	14 832,688	120	14 861,653		
82	14 833,309	121	14 862,526		
83	14 833,920	122	14 863,403		
84	14 834,578	123	14 864,265		
85	14 834,218	124	14 865,156		
86	14 835,840	125	14 866,057		
87	14 836,511	126	14 866,944		
88	14 837,196	127	14 867,860		

Les nombres d'ondes  
sont exprimés en  $\text{cm}^{-1}$   
Le dernier chiffre est  
donné à titre indicatif.

#### IV - RÉCAPITULATION DES RÉSULTATS DU SYSTÈME B

Les résultats de l'étude des structures de rotation des séquences  $\Delta v = 0$  et  $\Delta v = 1$  conduisent aux constantes de rotation rassemblées dans le tableau suivant :

$$B'_0 - B''_0 = 0,00312 \text{ cm}^{-1}$$

$$B'_1 - B''_1 = 0,00335 \text{ cm}^{-1}$$

$$B'_0 - B''_1 = 0,00342 \text{ cm}^{-1}$$

$$B'_0 = 0,0739 \text{ cm}^{-1}$$

$$B''_0 = 0,0708 \text{ cm}^{-1}$$

$$B'_1 = 0,0739 \text{ cm}^{-1}$$

$$B''_1 = 0,0704 \text{ cm}^{-1}$$

$$D' - D'' \approx 3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$$

$$D \approx 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$$

Les coefficients  $B'_v$  et  $B''_v$  sont assez mal connus mais leurs différences sont déterminées avec une meilleure précision. C'est à partir de ces dernières que nous avons calculé les coefficients  $\alpha'_e$  et  $\alpha''_e$  qui figurent dans l'expression  $B_v = B_e - \alpha_e(v + 1/2)$

$$\alpha'_e = 7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1} \quad \alpha''_e = 3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

Les valeurs de ces coefficients étant du même ordre de grandeur que l'incertitude sur les constantes  $B_v$ , nous ne pouvons les utiliser pour déterminer les valeurs effectives  $B'_e$  et  $B''_e$ . En première approximation, nous écrivons :

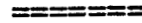
$$B'_e \approx B'_0 = (0,0740 \pm 5 \cdot 10^{-4}) \text{ cm}^{-1}$$

$$B''_e \approx B''_0 = (0,0710 \pm 5 \cdot 10^{-4}) \text{ cm}^{-1}$$

Si l'on admet que l'énergie potentielle de la molécule est représentée par la fonction de MORSE, les coefficients  $\alpha_e$  sont donnés par la formule de PERKERIS (14)

$$\alpha_e = \frac{6\sqrt{\omega_e x_e B_e^3}}{\omega_e} - \frac{6B_e^2}{\omega_e}$$

TABLEAU X



NOMBRES D'ONDES DES RAIES  $Q_{12}$  DE LA BANDE 0-0 DU SYSTÈME A

J	$\nu$ mesuré	J	$\nu$ mesuré
65,5	14 526,034	104,5	14 557,256
66	14 526,606	105	14 558,353
67	14 527,214	106	14 559,342
68	14 527,856	107	14 560,365
69	14 528,506	108	14 561,353
70	14 529,117	109	14 562,392
71	14 529,880	110	14 563,434
72	14 530,570	111	14 564,422
73	14 531,291	112	14 565,508
74	14 531,989	113	14 566,587
75	14 532,682	114	14 567,673
76	14 533,413	115	14 568,818
77	14 534,146	116	14 569,840
78	14 534,822	117	14 570,933
79	14 535,778	118	14 572,057
80	14 536,439	119	14 573,140
81	14 537,246	120	14 574,327
82	14 537,990	121	14 575,415
83	14 538,789	122	14 576,560
84	14 539,582	123	14 577,691
85	14 540,399	124	14 578,875
86	14 541,184	125	14 580,060
87	14 542,021	126	14 581,231
88	14 542,875	127	14 582,434
89	14 543,648		
90	14 544,527		
91	14 545,350		
92	14 546,224		
93	14 547,097		
94	14 547,980		
95	14 548,878		
96	14 549,794		
97	14 550,682		
98	14 551,613		
99	14 552,562		
100	14 553,519		
101	14 554,482		
102	14 555,446		
103	14 556,436		

Les nombres d'ondes sont exprimés en  $\text{cm}^{-1}$

Le dernier chiffre n'est donné qu'à titre  
indicatif.

## TABLEAU XI

=====

### NOMBRES D'ONDES DES RAIES $Q_{11}$ DE LA BANDE 0-0 DU SYSTÈME A

J	v mesuré	J	v mesuré
57,5	14 529,793	95,5	14 561,883
58	14 530,417	96	14 562,913
59	14 531,129	97	14 563,968
60	14 531,759	98	14 565,020
61	14 532,479	99	14 566,107
62	14 533,198	100	14 567,173
63	14 533,879	101	14 568,261
64	14 534,603	102	14 569,356
65	14 535,324	103	14 570,452
66	14 536,064	104	14 571,570
67	14 536,821	105	14 572,696
68	14 537,566	106	14 573,831
69	14 538,348	107	14 574,967
70	14 539,127	108	14 576,117
71	14 539,906	109	14 577,269
72	14 540,713	110	14 578,437
73	14 541,521	111	14 579,614
74	14 542,341	112	14 580,808
75	14 543,169	113	14 581,997
76	14 544,010		
77	14 544,861		
78	14 545,713		
79	14 546,588		
80	14 547,471		
81	14 548,355		
82	14 549,256		
83	14 550,155		
84	14 551,086		
85	14 552,040		
86	14 552,988		
87	14 553,933		
88	14 554,878		
89	14 555,892		
90	14 556,899		
91	14 557,853		
92	14 558,815		
93	14 559,854		
94	14 560,771		

Les nombres d'ondes sont exprimés en  $\text{cm}^{-1}$   
 Le dernier chiffre n'est donné qu'à titre  
 indicatif.

$$\alpha'_e = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \quad \alpha''_e = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les résultats expérimentaux. Nous ne pouvons espérer mieux, compte tenu de la précision avec laquelle sont connues les constantes  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  et  $B_e$ .

Un calcul classique conduit à la valeur de la distance internucléaire à l'équilibre.

$$r'_e = (2,62 \pm 0,05) \text{ \AA}$$

$$r''_e = (2,67 \pm 0,05) \text{ \AA}$$

Leur différence peut se calculer directement à partir de  $(B'_e - B''_e)$

$$r''_e - r'_e = 0,05 \text{ \AA}$$

## V - ETUDE DE LA STRUCTURE DE ROTATION DE LA SÉQUENCE $\Delta v = 0$ DU SYSTÈME A

### a) DESCRIPTION

La séquence  $\Delta v = 0$  du système A possède une structure de rotation très riche dont les têtes peu intenses sont mal résolues. Nous avons suivi deux branches intenses durant  $55 \text{ cm}^{-1}$ . En se référant aux courbes d'intensité (figure 12) on peut affirmer que les branches  $Q_{11}$  et  $Q_{12}$  sont les plus intenses. Elles correspondent aux deux séries de raies pointées. Nous avons considéré successivement les deux hypothèses possibles. Une seule a été retenue qui conduit à des résultats cohérents.

b) DETERMINATION DES CONSTANTES DE ROTATION

Les nombres d'ondes des raies de rotation des branches  $Q_{11}$  et  $Q_{12}$  de la bande (0-0) ont été mis sous la forme de polynômes du quatrième degré en  $J$ . Un calcul de moindres carrés a donné les résultats suivants :

$$Q_{12}(J'') = 14\,508,9 - 0,0656 J + 0,00511 J^2 + 0,35 \cdot 10^{-6} J^3 - 0,4 \cdot 10^{-8} J^4$$

$$Q_{11}(J'') = 14\,508,9 + 0,0761 J + 0,00511 J^2 - 0,2 \cdot 10^{-6} J^3 - 0,25 \cdot 10^{-8} J^4$$

Les écarts entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées sont inférieures à  $0,25 \text{ cm}^{-1}$ .

Les constantes de rotation qui s'en déduisent sont :

$$\nu_0(0-0) = 14\,508,95 \text{ cm}^{-1}$$

$$\begin{aligned} B'_0 - B''_0 &= 0,00511 \text{ cm}^{-1} & B'_0 &= (0,0760 \pm 2 \cdot 10^{-4}) \text{ cm}^{-1} \\ D'_0 - D''_0 &\approx 3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1} & B''_0 &= (0,0709 \pm 2 \cdot 10^{-4}) \text{ cm}^{-1} \\ & & D_0 &\sim 15 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

VI - ÉTUDE DE LA STRUCTURE DE ROTATION DE LA SÉQUENCE

$\Delta v = - 1$  DU SYSTÈME A

a) DESCRIPTION

La structure de rotation de cette séquence est analogue à celle de la séquence  $\Delta v = 0$ . Nous avons suivi deux séries de raies durant  $75 \text{ cm}^{-1}$  qui appartiennent très probablement aux branches  $Q_{12}$  et  $Q_{11}$ .

TABLEAU XII

=====

NOMBRES D'ONDES DES RAIES  $Q_{12}$  DE LA BANDE 0-1 DU SYSTÈME A

J	$\nu$ mesuré	J	$\nu$ mesuré	J	$\nu$ mesuré
40,5	14 296,307	80,5	14 319,664	120,5	14 359,631
41	14 296,660	81	14 320,471	121	14 360,839
42	14 297,051	82	14 321,279	122	14 362,049
43	14 297,447	83	14 322,099	123	14 363,253
44	14 297,834	84	14 322,925	124	14 364,481
45	14 298,270	85	14 323,787	125	14 365,704
46	14 298,687	86	14 324,624	126	14 366,956
47	14 299,133	87	14 325,488	127	
48		88	14 326,365	128	14 369,568
49	14 300,040	89	14 327,247	129	14 370,749
50	14 300,581	90	14 328,155		
51		91	14 329,051		
52	14 301,499	92	14 329,949		
53	14 301,986	93	14 330,915		
54	14 302,509	94	14 331,833		
55	14 303,034	95	14 332,784		
56	14 303,583	96			
57	14 304,108	97	14 334,691		
58	14 304,671	98	14 335,676		
59	14 305,268	99	14 336,651		
60	14 305,826	100	14 337,629		
61	14 306,412	101	14 338,652		
62		102			
63	14 307,621	103	14 340,696		
64	14 308,259	104	14 341,740		
65	14 308,897	105	14 342,758		
66	14 309,526	106	14 343,843		
67	14 310,207	107	14 344,881		
68	14 310,844	108	14 345,974		
69	14 311,535	109	14 347,039		
70	14 312,187	110	14 348,136		
71	14 312,910	111	14 349,247		
72	14 313,620	112	14 350,365		
73	14 314,332	113	14 351,491		
74	14 315,053	114	14 352,619		
75	14 315,800	115	14 353,759		
76	14 316,574	116	14 354,928		
77	14 317,321	117	14 356,099		
78		118	14 357,260		
79	14 318,874	119	14 358,430		

Les nombres d'ondes  
sont exprimés en  $\text{cm}^{-1}$   
Le dernier chiffre est  
donné à titre indicatif

TABLEAU XIII



NOMBRES D'ONDES DES RAIES  $Q_{11}$  DE LA BANDE 0-1 DU SYSTÈME A

J	$\nu$ mesuré	J	$\nu$ mesuré	J	$\nu$ mesuré
29,5	14 296,368	68,5	14 319,145	107,5	14 357,882
30	14 296,741	69	14 319,932	108	14 359,084
31	14 297,148	70	14 320,742	109	14 360,271
32	14 297,552	71	14 321,573	110	14 361,512
33	14 297,961	72	14 322,410	111	14 362,724
34	14 298,385	73	14 323,246	112	14 363,929
35	14 298,826	74	14 324,093	113	14 365,186
36	14 299,238	75	14 324,945	114	
37	14 299,685	76	14 325,820	115	14 367,708
38	14 300,152	77	14 326,706	116	14 368,959
39		78		117	14 370,229
40	14 301,131	79	14 328,506		
41	14 301,625	80	14 329,407		
42	14 302,140	81	14 330,345		
43	14 302,647	82	14 331,266		
44	14 303,196	83	14 332,206		
45	14 303,726	84	14 333,164		
46	14 304,266	85	14 334,126		
47	14 304,836	86	14 335,106		
48	14 305,415	87	14 336,092		
49	14 306,000	88	14 337,076		
50	14 306,572	89	14 338,079		
51	14 307,199	90	14 339,102		
52	14 307,832	91	14 340,136		
53	14 308,497	92	14 341,161		
54		93	14 342,227		
55		94	14 343,259		
56	14 310,395	95	14 344,332		
57	14 311,055	96	14 345,396		
58	14 311,735	97	14 346,473		
59	14 312,498	98	14 347,567		
60	14 313,127	99	14 348,673		
61	14 313,856	100	14 349,781		
62	14 314,585	101	14 350,911		
63	14 315,313	102			
64	14 316,033	103	14 353,215		
65		104	14 354,352		
66	14 317,575	105	14 355,513		
67	14 318,359	106	14 356,689		

Les nombres d'ondes  
sont exprimés en  $\text{cm}^{-1}$   
Le dernier chiffre est  
donné à titre indicatif



### b) DETERMINATION DES CONSTANTES DE ROTATION

Les nombres d'ondes des raies de rotation observées ont été mis sous la forme suivante :

$$Q_{12}(J'') = 14\,290,2 - 0,0653 J + 0,00541 J^2 + 1,1 \cdot 10^{-6} J^3 - 1,2 \cdot 10^{-8} J^4$$

$$Q_{11}(J'') = 14\,290,1 + 0,0761 J + 0,00541 J^2 - 1,1 \cdot 10^{-6} J^3 - 1,2 \cdot 10^{-8} J^4$$

Ces relations se vérifient à quelques centièmes près pour  $Q_{12}$  et quelques dixièmes pour  $Q_{11}$ . Nous en déduisons les valeurs des constantes.

$$\nu_0 = 14290,25 \text{ cm}^{-1}$$

$$B'_0 - B''_1 = (0,00541 \pm 10^{-5}) \text{ cm}^{-1}$$

$$B'_0 = 0,0761 \text{ cm}^{-1}$$

$$B''_1 = 0,0707 \text{ cm}^{-1}$$

$$D' - D'' = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$$

$$D \approx 5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$$

## VII - RÉCAPITULATION DES RÉSULTATS DU SYSTÈME A

Les résultats de l'étude des structures de rotation des bandes (0-0) et (0-1) du système A conduisent aux constantes de rotation suivantes :

$$B'_e = 0,0760 \text{ cm}^{-1}$$

$$B''_e = 0,0710 \text{ cm}^{-1}$$

$$\alpha''_e = 3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$r'_e = 2,6 \text{ Å}$$

$$r''_e = 2,7 \text{ Å}$$

$$r''_e - r'_e = 0,09 \text{ Å}$$

$D_e$  de l'ordre de quelques  $10^{-7} \text{ cm}^{-1}$

$(D'_e - D''_e)$  de l'ordre de quelques  $10^{-9} \text{ cm}^{-1}$

Pour connaître l'ordre de grandeur des coefficients  $\alpha_e$ , nous les calculons à l'aide de la formule de PERKERIS (14). Nous obtenons :

$$\alpha'_e = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \quad \alpha''_e = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

### VIII - ÉTUDE DES COURBES DE POTENTIEL

La fonction la plus utilisée pour représenter l'énergie potentielle de la molécule est celle proposée par MORSE (11)

$$U = D_e(1 - e^{-\beta x})^2 \quad (4)$$

où  $x = (r - r_e)$ ,  $r_e$  étant la distance internucléaire à l'équilibre

$$D_e = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e} \text{ est l'énergie de dissociation exprimée en cm}^{-1}$$

$$\beta = \sqrt{\frac{2\pi^2 c \mu}{D_e h}} \omega_e = 1,2177 \cdot 10^7 \omega_e \sqrt{\frac{\mu a}{D_e}}, \mu_a \text{ étant la masse réduite}$$

exprimée en unité Aston.

HILBERT et HIRSCHFELDER (12) ont modifié cette expression en tenant compte de la valeur des constantes de rotation de la molécule.

$$U(x) = D_e \left[ (1 - e^{-\beta x})^2 + c\beta^3 x^3 e^{-2\beta x} (1 + b\beta x) \right] \quad (5)$$

où  $\beta$  et  $x$  ont les mêmes valeurs que dans le cas de la fonction de MORSE et où  $c$  et  $d$  sont des constantes :

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

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

Pour tracer les courbes qui représentent l'énergie potentielle de la molécule telle que l'ont défini HILBERT et HIRSCHFELDER, il faut calculer les facteurs  $b$  et  $c$  pour les deux états  $^2\Sigma$  et  $^2\Pi$  de la molécule Au Ca.

Etat $^2\Sigma^+$	$b = 4,28$	$c = 0,18$
Etat $^2\Pi$	$b = 4,21$	$c = 0,19$

Les courbes correspondantes sont données par la figure (13).

## IX - CONCLUSION

Les résultats que nous venons d'obtenir dans cette étude des structures de rotation des bandes (0 - 0) et (0 - 1) des systèmes A et B confirment ce que nous avons supposé, c'est-à-dire que ces deux systèmes de la molécule Au Ca ont le même état fondamental  $^2\Sigma$ , l'état supérieur étant un état doublet  $\Pi$ .

Etat fondamental $^2\Sigma$	$B_e = 0,0710 \text{ cm}^{-1}$	$r_e = 2,67 \text{ \AA}$
Etats supérieurs $^2\Pi_{1/2}$	$B_e = 0,0740 \text{ cm}^{-1}$	$r_e = 2,62 \text{ \AA}$
	$^2\Pi_{3/2}$	$B_e = 0,0760 \text{ cm}^{-1}$ $r_e = 2,6 \text{ \AA}$

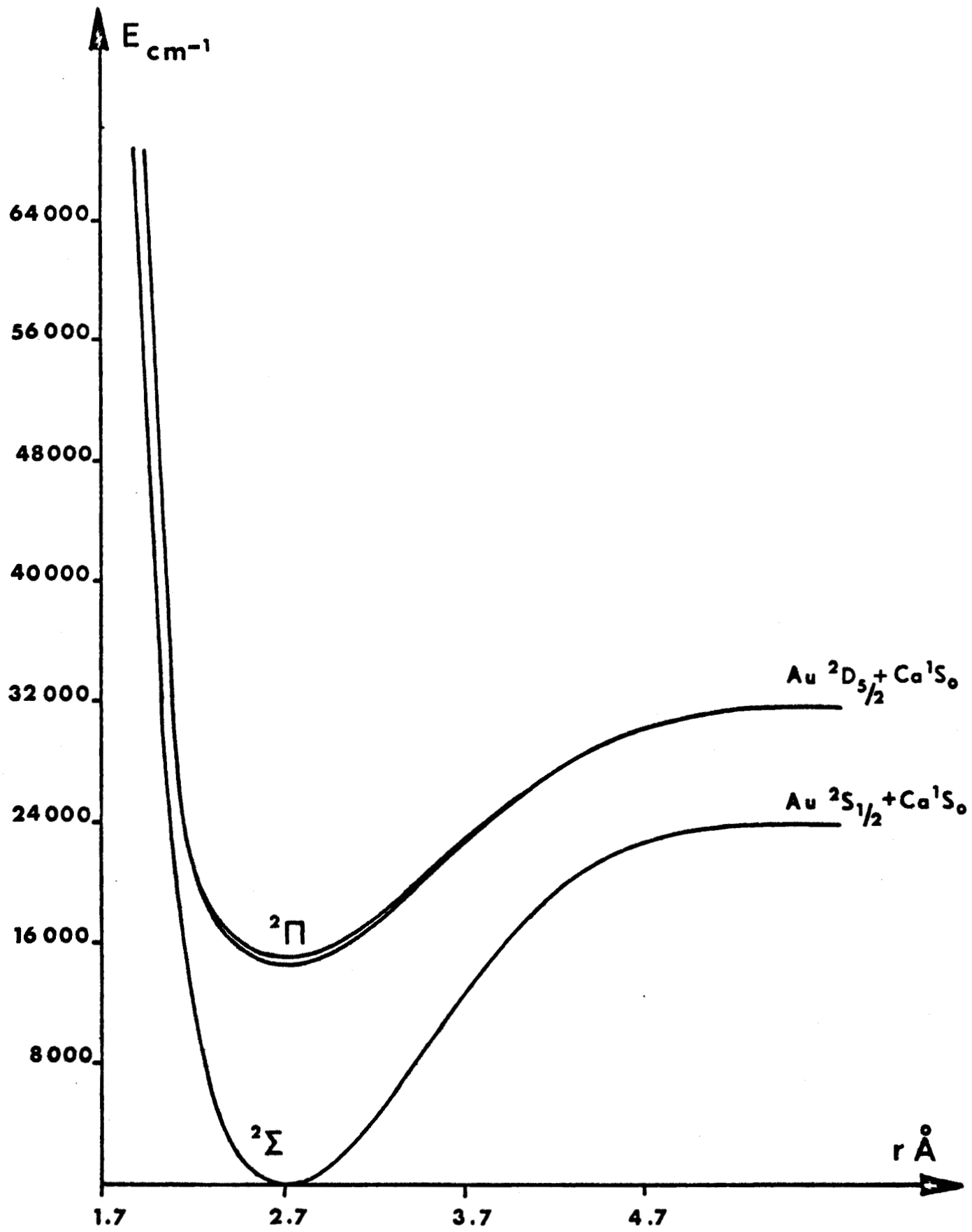


Figure 13 : Courbes de potentiel des états connus de la molécule Au Ca.

— PARTIE III —



ETUDE DU SPECTRE DE LA MOLECULE Au Si

## ANALYSE DE VIBRATION DU SPECTRE INFRAROUGE

★

### DE LA MOLECULE Au Si

★

Pour une température de l'ordre de 2 200° C, on observe dans l'infrarouge proche un spectre de bandes qui appartient à la molécule Au Si.

Le spectre à faible dispersion se compose de deux systèmes. Le système le plus rouge, appelé A, situé vers 7 950 Å, apparaît comme une raie très large. Le second, nommé B, s'étend de 7 000 Å à 7 600 Å. On y distingue trois séquences dégradées vers le rouge (figure 14).

### I - DESCRIPTION DU SYSTÈME B

A haute dispersion le système B comporte trois séquences bien séparées dont les bandes sont dégradées vers le rouge. Les têtes sont doubles et très serrées.

La séquence la plus contrastée, correspondant à  $\Delta v = 0$ , ne montre que peu de têtes. Les trois premières sont doubles, nettes et intenses ; les suivantes sont floues et la présence de la structure de rotation des premières têtes gêne les pointés (figure 15).

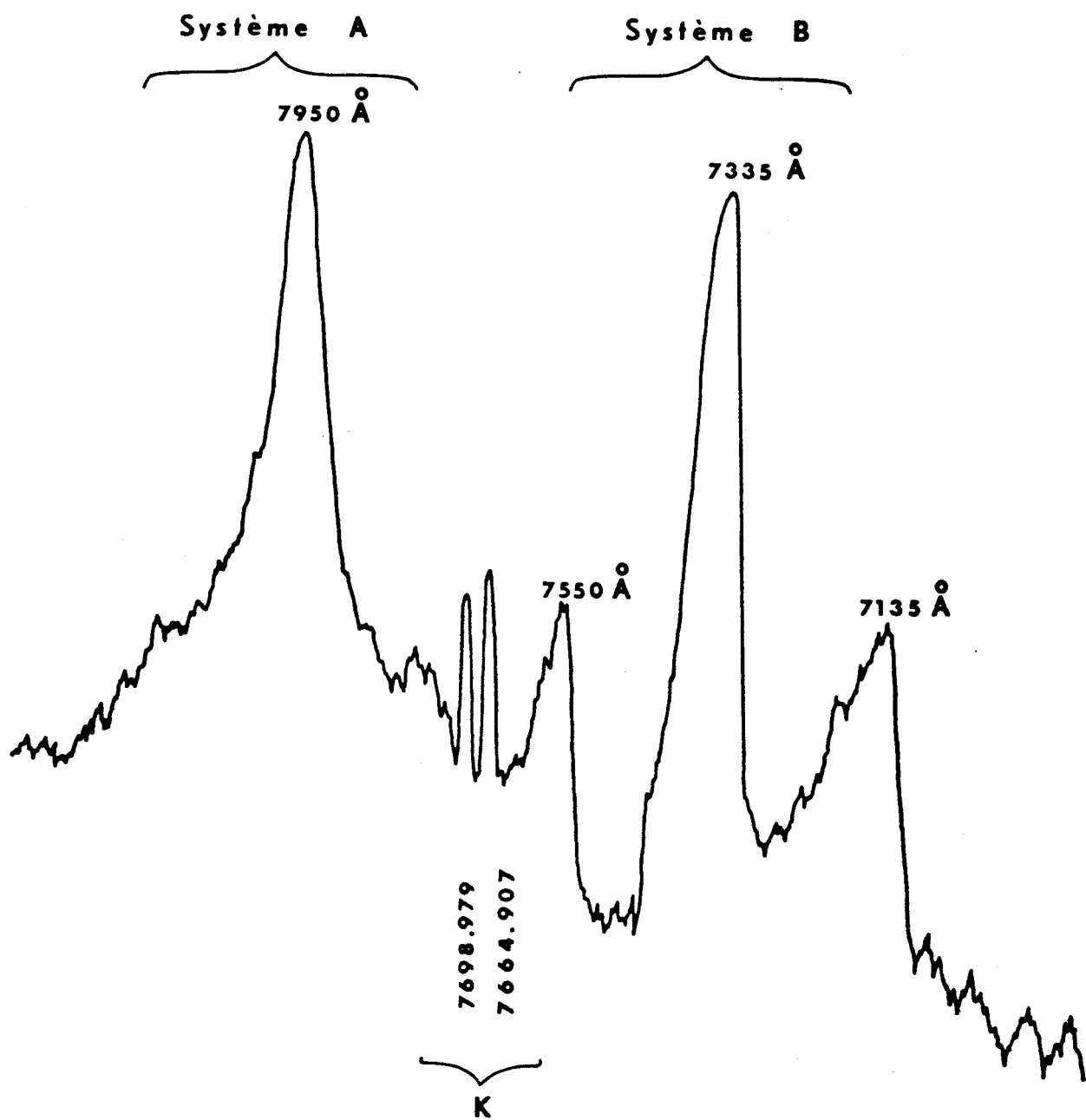


Figure 14 : Enregistrement du spectre de la molécule Au Si.

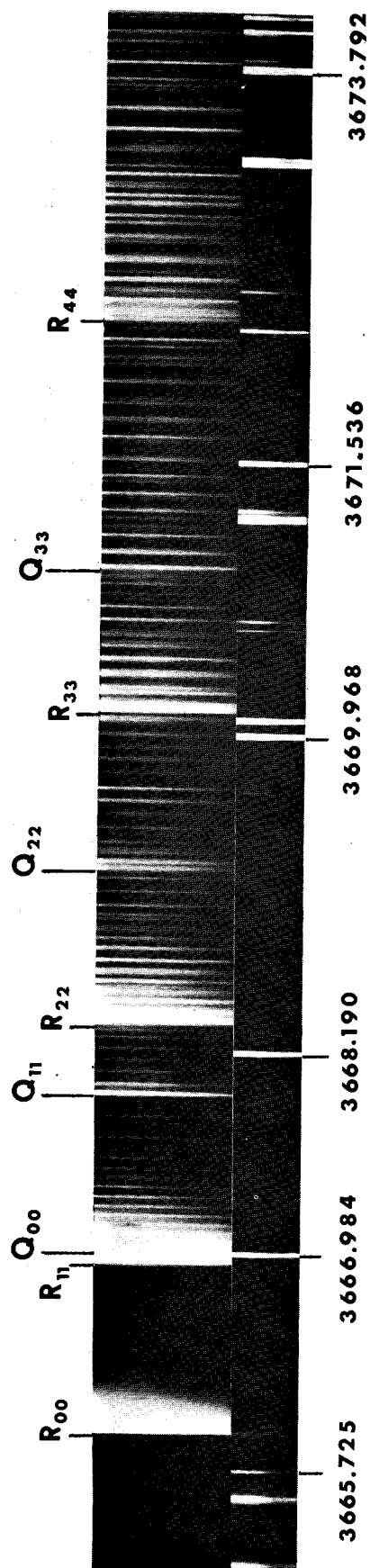


Figure 15 : Séquence  $\Delta v = 0$  du système B.

Le spectre étudié est dans le deuxième ordre, les raies de référence (thorium) sont dans le quatrième ordre.

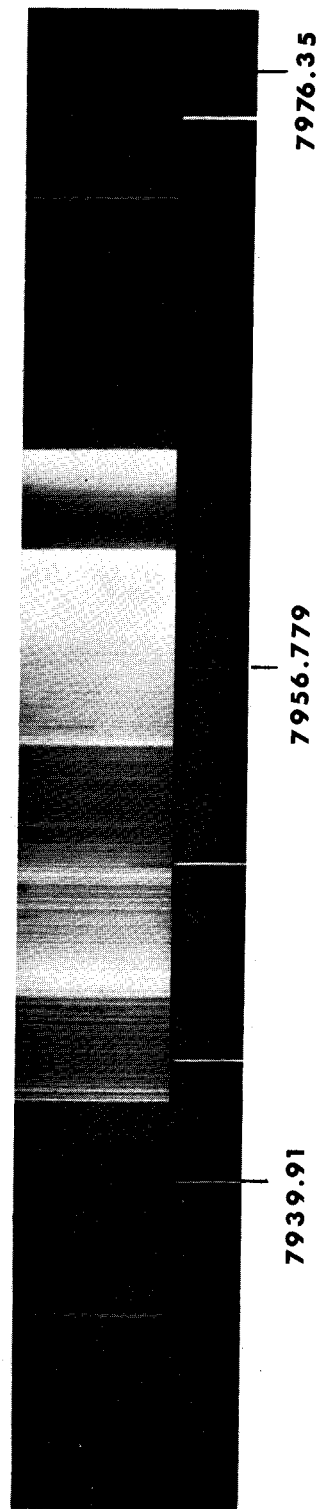


Figure 16 : Inversion du dégradé du système A.

Le spectre étudié et les raies de référence (thorium) sont dans le même ordre.



Les deux autres séquences  $\Delta v = - 1$  et  $\Delta v = + 1$  présentent de nombreuses têtes doubles, mais moins intenses que celles de la séquence principale. Elles apparaissent également parmi une structure de rotation ce qui rend le dépouillement délicat.

## II - ANALYSE DE VIBRATION DU SYSTÈME B

En présence des têtes R et Q, nous ne pouvons déterminer l'origine de la bande. Le classement sera fait à partir des têtes Q qui figurent dans le tableau (XIV). A l'aide de celui-ci, nous avons écrit les nombres d'ondes des têtes de bandes sous la forme classique de polynômes du second degré en  $v'$  et  $v''$ .

$$\begin{aligned} \nu_{v',v''} = & 13\,632,4 + [390,4(v' + \frac{1}{2}) - 2,2(v' + \frac{1}{2})^2] \\ & - [392,2(v'' + \frac{1}{2}) - 1,45(v'' + \frac{1}{2})^2] \end{aligned} \quad (5)$$

La formule (5) est vérifiée à  $0,3 \text{ cm}^{-1}$  près, pour les têtes de la séquence principale et les quatre premières têtes des deux autres séquences et à  $0,5 \text{ cm}^{-1}$  près pour les suivantes.

Les constantes de vibration déduites du classement proposé sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \nu_e &= 13\,632,4 \text{ cm}^{-1} \\ \omega'_e &= 390,4 \text{ cm}^{-1} & \omega''_e &= 392,2 \text{ cm}^{-1} \\ \omega'_e x'_e &= 2,2 \text{ cm}^{-1} & \omega''_e x''_e &= 1,45 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

## III - DESCRIPTION DU SYSTÈME A

Lors d'une première observation, le système A apparaît formé d'une zone très intense où les bandes sont dégradées vers le

## TABLEAU XIV

=====

NOMBRES D'ONDES DES TÊTES Q DU SYSTÈME B DE LA MOLÉCULE

Au Si

Séquence  $\Delta v = + 1$

$v'$	$v''$	
1	0	14 017,32
2	1	14 009,64
3	2	14 000,4
4	3	13 989,9

Séquence  $\Delta v = 0$

$v'$	$v''$	
0	0	13 631,30
1	1	13 627,98
2	2	13 623,2
3	3	13 616,7
4	4	13 609,1

Séquence  $\Delta v = - 1$

$v'$	$v''$	
0	1	13 242,3
1	2	13 241,7
2	3	13 239,67
3	4	13 236,12
4	5	13 230,9
5	6	13 224,7

Les nombres d'ondes sont donnés en  $\text{cm}^{-1}$

TABLEAU XV

=====

NOMBRES D'ONDES DES TÊTES R DU SYSTÈME B DE LA MOLÉCULE  
AU SI

Séquence  $\Delta v = + 1$

$v'$	$v''$	$v'$	$v''$	
1	0	14 020,11	6 - 5	13 965,9
2	1	14 012,16	7 - 6	13 948,5
3	2	14 002,88	8 - 7	13 931,7
4	3	13 991,82	9 - 8	13 913,3
5	4	13 977,57	10 - 9	13 893,3 floue.

Séquence  $\Delta v = 0$

$v'$	$v''$	$v'$	$v''$	
0	0	13 635,20	3 - 3	13 619,77
1	1	13 631,54	4 - 4	13 611,5
2	2	13 626,41	5 - 5	13 699,6

Séquence  $\Delta v = - 1$

$v'$	$v''$	$v'$	$v''$	
0	1	13 248,31	5 - 6	13 223,7
1	2	13 247,16	6 - 7	13 212,1
2	3	13 244,49	7 - 8	13 200,1
3	4	13 240,35	8 - 9	13 188,0
4	5	13 234,30	9 - 10	13 173,2

Les nombres d'ondes sont exprimés en  $\text{cm}^{-1}$

rouge ou le violet. Nous y voyons tout d'abord, en nous déplaçant vers les nombres d'ondes croissants, trois têtes de bandes dégradées vers le violet (dont deux très intenses) suivies de bandes dégradées vers le rouge et d'une bande en forme de ruban. On croit voir également des renversements de dégradés entre ces différentes têtes de bandes, mais cette zone est trop intense pour que des phénomènes d'intensité moyenne apparaissent nettement. La photographie (figure 16) et l'enregistrement (figure 17) nous montrent cette partie du système A.

Au delà de cette région et jusqu'aux raies du potassium à 7 698,979 Å et 7 664,907 Å, nous observons une série de têtes de bandes doubles dégradée vers le rouge, les têtes Q étant légèrement plus intenses que les têtes R. L'écart entre les différents groupes de têtes est important et à peu près constant (de l'ordre de  $40 \text{ cm}^{-1}$ ) ce qui nous laisse penser qu'elles correspondent à de hauts niveaux de vibration.

Trois autres séries de têtes doubles sont visibles sur des films très posés devant chacune des séquences du système B. Elles sont semblables aux précédentes : dégradé des bandes vers le rouge, écart des têtes doubles diminuant lorsque l'on s'éloigne vers le rouge et écart entre les différentes têtes de bandes relativement grand et variant peu à l'intérieur d'une même séquence (comprise entre  $30$  et  $50 \text{ cm}^{-1}$ ). Les distances entre ces différentes séquences correspondent aux distances entre les niveaux de vibration successifs mesurés lors de l'étude du système B. Malheureusement ces séquences sont trop peu contrastées pour apparaître sur un tirage photographique et par conséquent aucune mesure précise de nombres d'ondes n'est possible. Nous n'avons pu les classer.

Les nombres d'ondes des têtes les plus intenses du système A figurent dans le tableau XVI.

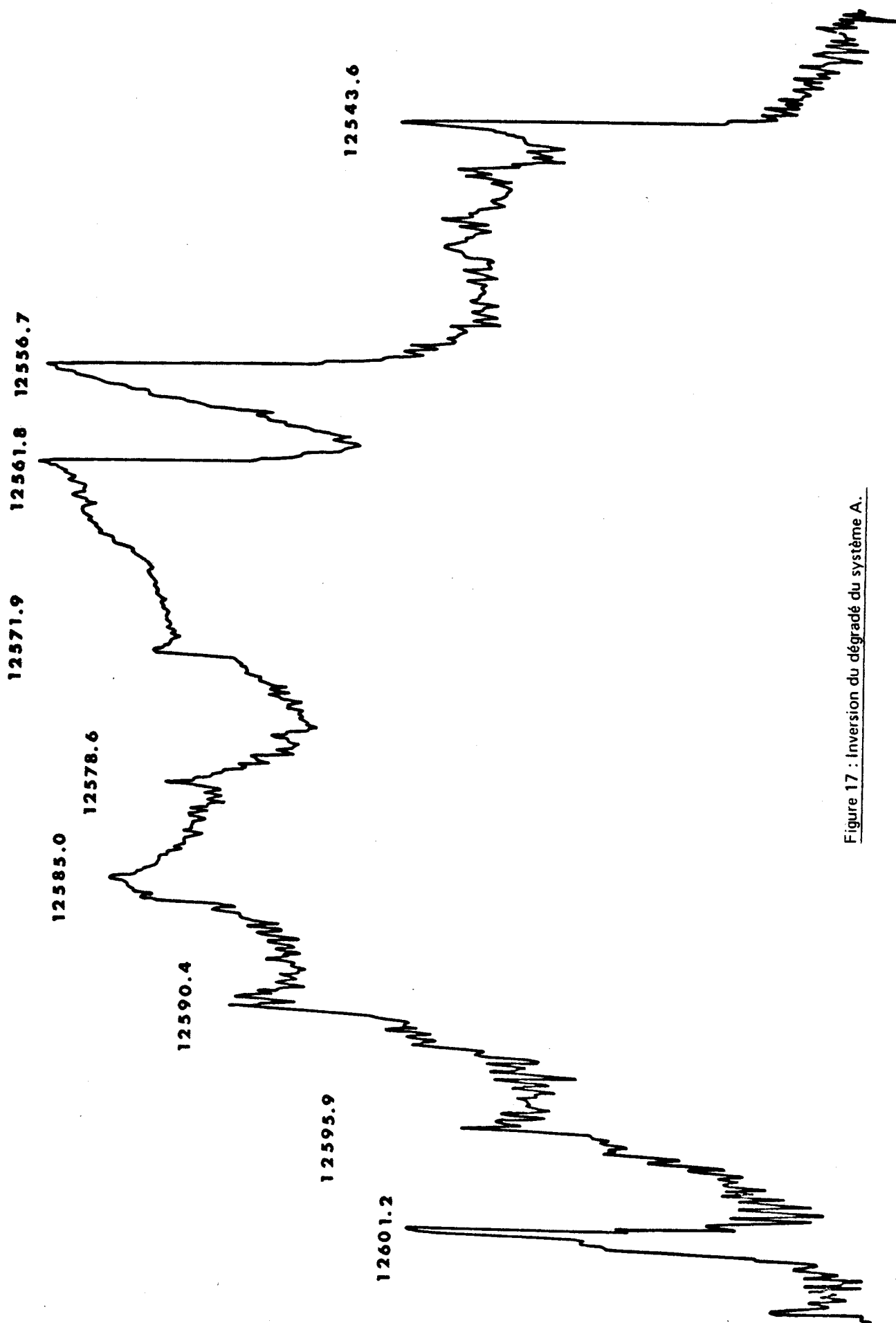


Figure 17 : inversion du dégradé du système A.

TABLEAU XVI



NOMBRES D'ONDES DES TÊTES LES PLUS INTENSES DU SYSTÈME A

Têtes doubles dégradées  
vers le rouge

Zone très intense où se produit  
l'inversion du dégradé

12 948.6 }  
12 942.7 }

12 908.9 }  
12 905.4 }

12 869.0 }  
12 866.2 }

12 828.4 }  
12 826.6 }

12 786.9 }  
12 785.9 }

12 744.7 }  
12 743.9 }

12 606,8 R  
12 605,1 R  
12 602,0 } ruban  
12 600,9 }  
12 595,9 R  
12 590,4 R  
12 585,0 R  
12 578,6 R  
12 571,9 R  
12 561,8 V  
12 556,7 V  
12 546,0 V  
12 543,6 V  
12 536,0 V  
12 532,1 V

R : bandes dégradées vers le rouge  
V : bandes dégradées vers le violet

Têtes simples moins intenses

12 853,3  
12 849,1  
12 820,8  
12 776,4  
12 749,9  
12 737,0  
12 713,0

## IV - DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DE LA MOLÉCULE AU SI PAR LA MÉTHODE DES ORBITALES MOLÉCULAIRES

Bien que la théorie des orbitales moléculaires ne soit qu'une approximation, nous l'utiliserons pour obtenir une interprétation générale de la structure électronique de la molécule Au Si.

### a) TERMES SPECTRAUX ET LIMITES DE DISSOCIATION

Le tableau suivant rassemble les énergies des états atomiques de dissociation de Au Si.

Au	Si	Etats possibles	Energie (cm <sup>-1</sup> )	
5d <sup>10</sup> 6s 2S <sub>1/2</sub>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup> 3P <sub>0</sub>	2Π <sub>1/2</sub>	0	
		3P <sub>1</sub>	2Π <sub>3/2</sub> , 2Σ, 4Σ <sub>1/2</sub>	77,15
		3P <sub>2</sub>	4Σ <sub>3/2</sub> , 4Π	223,31
	3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup> 1D <sub>2</sub>	2Δ <sub>5/2</sub> <sub>3/2</sub> , 2Π <sub>3/2</sub> <sub>1/2</sub> , 2Σ <sub>1/2</sub>	6 298,81	
5d <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup> 2D <sub>5/2</sub>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup> 3P <sub>0</sub>		9 161,2	
		3P <sub>1</sub>	2, 4Σ, 2, 4Π, 2, 4Δ, 2, 4φ	9 238,35
		3P <sub>2</sub>		9 384,51

### b) DIAGRAMME DE CORRELATION

Nous avons tracé le diagramme de corrélation du composé Au Si en procédant de la même façon que pour la molécule Au Ca. Nous le reproduisons à la figure 18.

R. HOUDART et J. SCHAMPS [3] ont montré que des deux orbitales moléculaires σpSi et πpSi qui se rattachent au niveau atomique 3p pour une distance internucléaire infinie, l'orbitale σp Si était la plus stable.

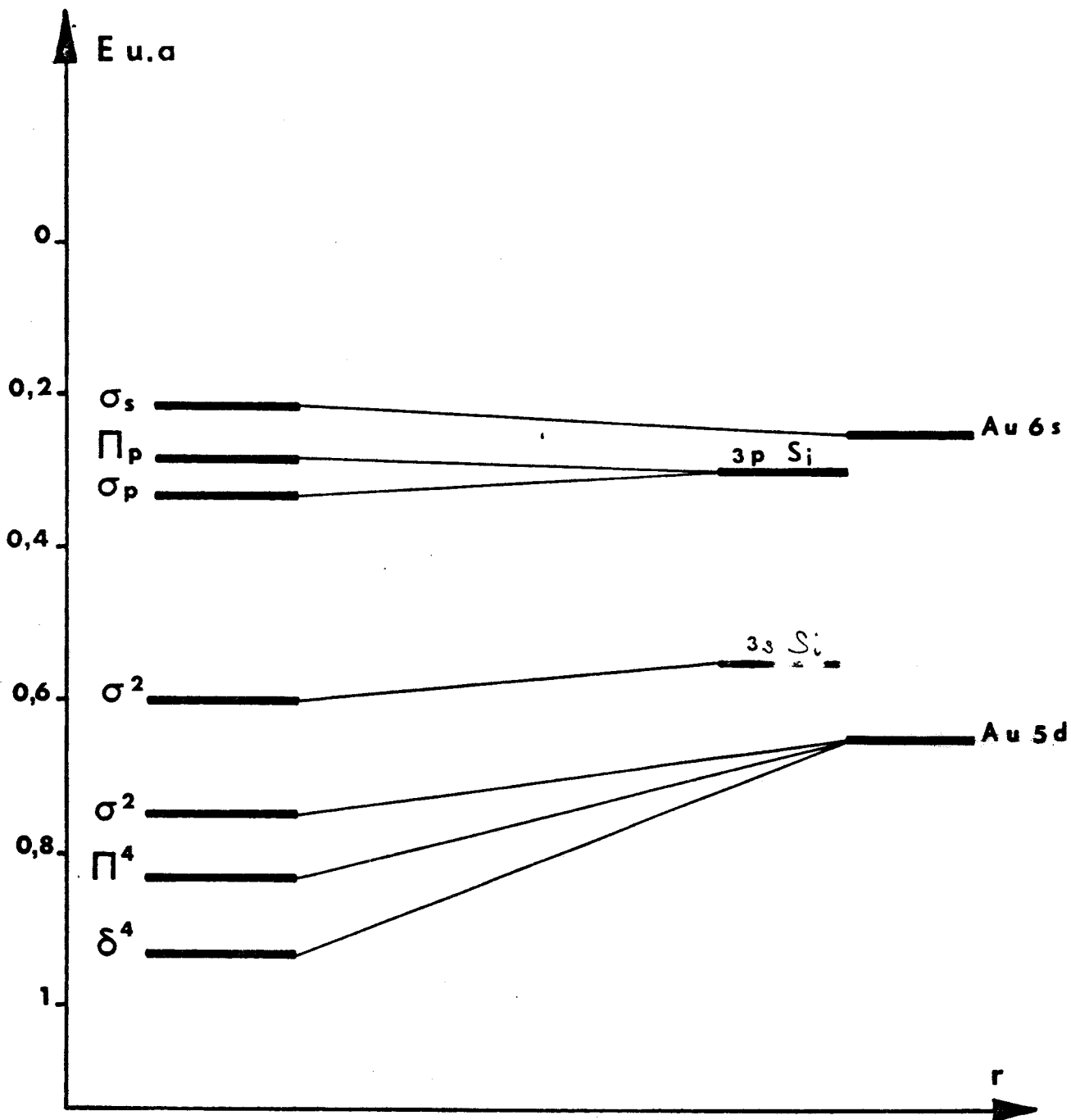


Figure 18 : Diagramme de corrélation.

Les valeurs des énergies des orbitales atomiques sont tirées des tables de Froese pour les orbitales d'un état fondamental. Les énergies des orbitales moléculaires sont arbitraires.



Les configurations électroniques les plus basses de Au Si sont donc :

- la configuration  $3\delta^4 9\pi^4 17\sigma^2_{Au} 18\sigma^2_{Si} 10\pi_{Si}$  correspondant à la structure ionique  $Au^+ Si^-$  et donnant un état  $^2\Pi$  régulier.
- les configurations obtenues par excitation d'un ou deux électrons  $\sigma_{Si}$  et auxquelles correspondent les états suivants :

$3\delta^4 9\pi^4 17\sigma^2 18\sigma 10\pi^2$	$^2\Sigma^+, ^2\Sigma^-, ^4\Sigma^-, ^2\Delta$
$3\delta^4 9\pi^4 17\sigma^2 10\pi^3$	$^2\Pi$
$3\delta^4 9\pi^4 17\sigma^2 18\sigma^2 19\sigma$	$^2\Sigma$
$3\delta^4 9\pi^4 17\sigma^2 18\sigma 10\pi 19\sigma$	$^2\Pi, ^4\Pi$
$3\delta^4 9\pi^4 17\sigma 18\sigma^2 10\pi^2$	$^2, ^4\Sigma, ^2, ^4\Delta$

Sur la figure (19 a) nous avons représenté un diagramme qualitatif indiquant la position approximative des termes électroniques issus de ces configurations. La figure (19 b) donne leur position après des considérations élémentaires (13) d'interactions de configuration.

La figure 20 représente schématiquement les plus bas produits de dissociations et les états moléculaires qui s'y attachent. Les énergies de dissociation obtenues à partir de la formule approchée

$$D_e = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e} \text{ sont les suivantes :}$$

$$D''_e \sim 26\,500 \text{ cm}^{-1*} \text{ pour l'état fondamental } ^2\Pi$$

$$D'_e \sim 17\,000 \text{ cm}^{-1} \text{ pour le premier état excité } ^2\Sigma^+$$

\* Ce résultat est proche de la détermination de l'énergie de dissociation obtenue en spectroscopie de masse (3). L'état fondamental  $^2\Pi$  se dissocie, après interaction de configuration, en états fondamentaux de composants atomiques ( $Au \ ^2S_{1/2} + Si \ ^3P$ ). Les résultats expérimentaux montrent que pour le premier état excité  $^2\Sigma^+$  nous obtenons les mêmes produits de dissociation.

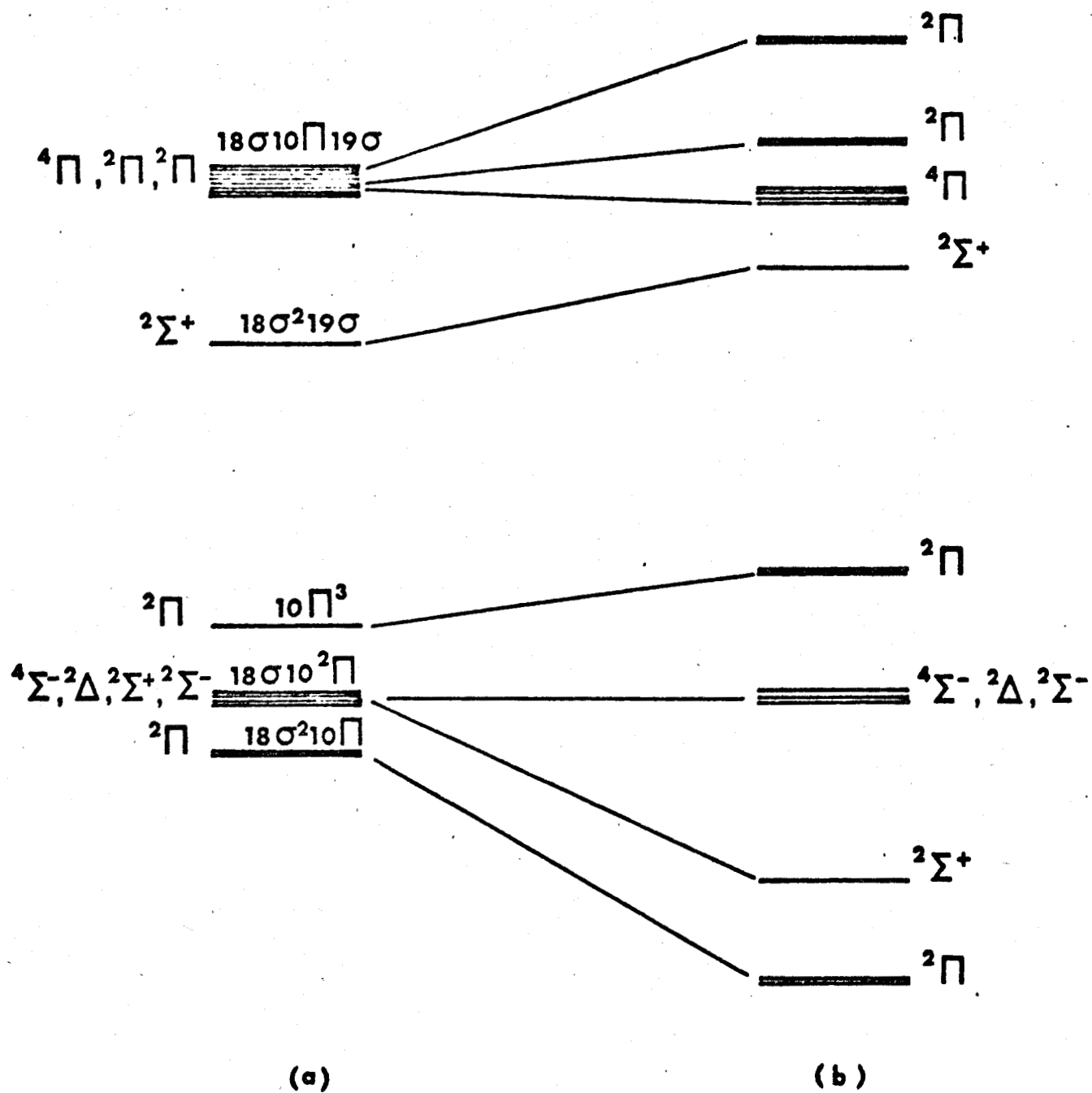


Figure 19 : Position approximative des termes électroniques issus des configurations (a) et après interactions de configurations (b).

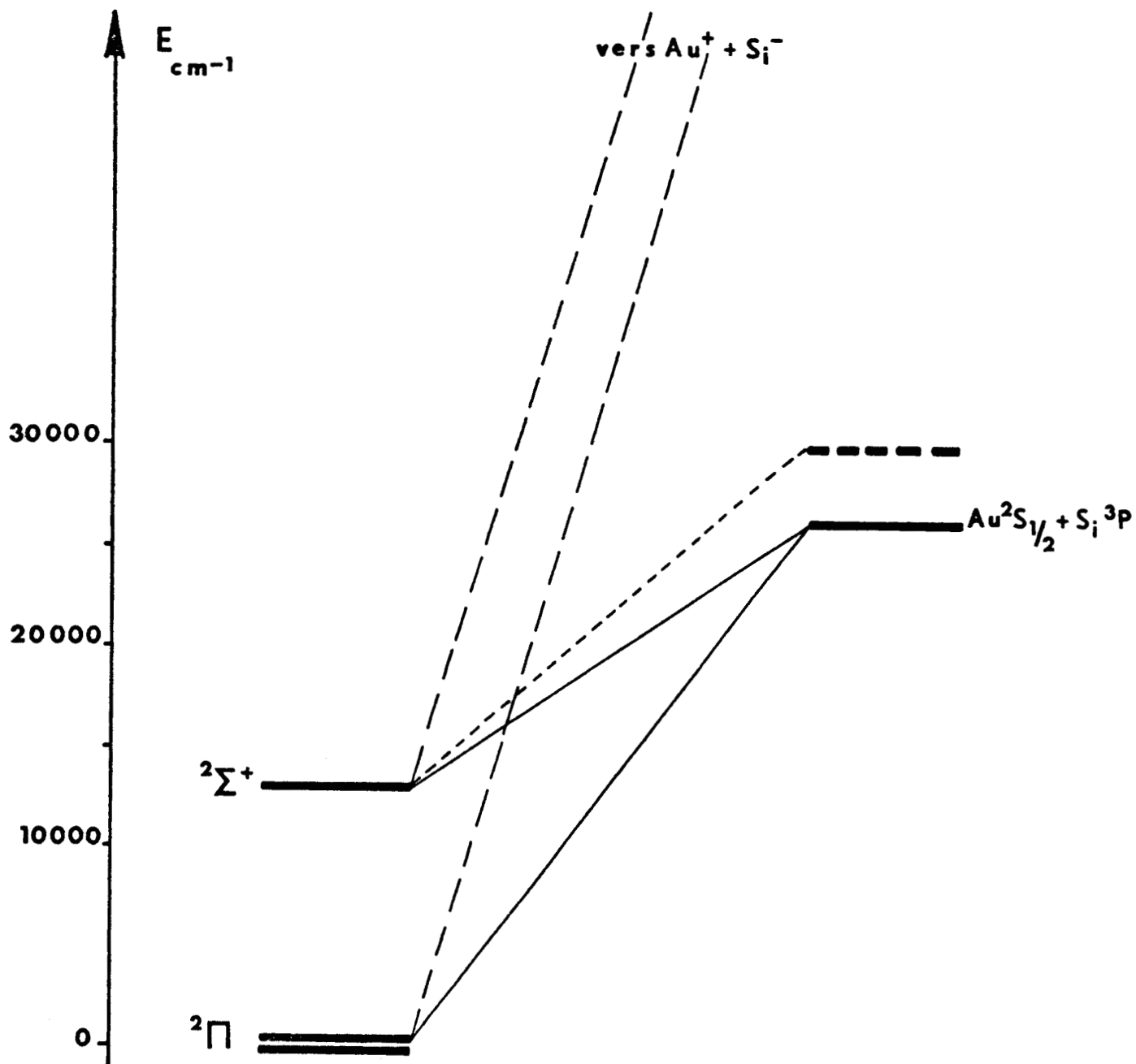


Figure 20 : Etude de la dissociation.

- — — — — Dissociation dans l'approximation à une seule configuration sans respect des règles de non croisement.
- - - - - Résultat expérimental.
- Dissociation après interaction de configuration.

c) INTERPRETATION DE L'ASPECT DES SPECTRES OBTENUS

L'état fondamental de la molécule Au Si est un état doublet  $\Pi$  régulier. Le spectre de basse énergie est certainement formé de l'ensemble des deux transitions  $^2\Sigma^+ - ^2\Pi_r$ . C'est bien ainsi que se présentent les spectres observés.

L'étude des structures de rotation faite au chapitre suivant confirmera ces résultats.

V - ÉTUDE DE LA DISSOCIATION

Nous avons écrit précédemment la configuration électronique de l'état fondamental  $^2\Pi$  sous la forme  $\sigma^2\Pi$ . D'après le diagramme de corrélation (figure 18) cette configuration se dissocie en états atomiques ionisés  $Au^+(5d^{10}) + Si^-(3p^3)$ .

De même, le premier état excité  $^2\Sigma^+$  de configuration  $\sigma\Pi^2$  se dissocie en  $Au^+$  et  $Si^-$ . Cette limite de dissociation est très élevée. Elle est située à plus de  $60\ 000\text{ cm}^{-1}$  au dessus de la somme des énergies des états fondamentaux des atomes non ionisés.

En fait, l'interaction de configurations, d'où dérivent les règles de non croisement de Von Neumann et Wigner, va amener les courbes d'énergie potentielle des états étudiés à se dissocier en états atomiques de composants non ionisés.

★ ANALYSE ROTATIONNELLE ★

I - RAPPELS THÉORIQUES

La discussion sur les états électroniques du composé Au Si laisse prévoir que le spectre de basse énergie est formé par l'ensemble des deux transitions  ${}^2\Sigma^+ - {}^2\Pi_{3/2}$  et  ${}^2\Sigma^+ - {}^2\Pi_{1/2}$ . L'état supérieur est un état  ${}^2\Sigma^+$  ; il appartient toujours au cas (b) de HUND. La molécule totalisant un grand nombre d'électrons et le dédoublement électronique étant de 1 070 Å, l'état fondamental  ${}^2\Pi$  appartient au cas (a) de HUND.

Les caractéristiques des états  ${}^2\Sigma$  et  ${}^2\Pi$  ont été rappelées précédemment lors de l'étude du spectre de la molécule Au Ca. Elles nous permettent de déterminer les différentes branches de la transition  ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$

${}^2\Sigma - {}^2\Pi_{1/2}$

$$P_{11}(J'') = \nu_{01} + F'_1(J - 1) - F''_{1c}(J)$$

$$Q_{11}(J'') = \nu_{01} + F'_1(J) - F''_{1d}(J)$$

$$R_{11}(J'') = \nu_{01} + F'_1(J + 1) - F''_{1c}(J)$$

$$P_{21}(J'') = \nu_{01} + F'_2(J - 1) - F''_{1d}(J)$$

$$Q_{21}(J'') = \nu_{01} + F'_2(J) - F''_{1c}(J)$$

$$R_{21}(J'') = \nu_{01} + F'_2(J + 1) - F''_{1d}(J)$$

${}^2\Sigma - {}^2\Pi_{3/2}$

$$P_{22}(J'') = \nu_{02} + F'_2(J - 1) - F''_2(J)$$

$$Q_{22}(J'') = \nu_{02} + F'_2(J) - F''_2(J)$$

$$R_{22}(J'') = \nu_{02} + F'_2(J + 1) - F''_2(J)$$

$$P_{12}(J'') = \nu_{02} + F'_1(J - 1) - F''_2(J)$$

$$Q_{12}(J'') = \nu_{02} + F'_1(J) - F''_2(J)$$

$$R_{12}(J'') = \nu_{02} + F'_1(J + 1) - F''_2(J)$$

Si le dédoublement de spin de l'état  ${}^2\Sigma$  peut être négligé les branches  $P_{21}$ ,  $Q_{21}$ ,  $Q_{12}$  et  $R_{12}$  coïncident avec les branches  $Q_{11}$ ,  $R_{11}$ ,  $P_{22}$  et  $Q_{22}$ . Nous observerons quatre branches distinctes pour chacun des sous-systèmes. Pour nous permettre de comparer les intensités relatives de ces différentes branches, nous avons tracé les courbes d'intensité théoriques calculées à partir des formules de EARLS (9) (Figure 21).

## II - ANALYSE ROTATIONNELLE DE LA SÉQUENCE $\Delta v = 0$ DU SYSTÈME B.

Dans les meilleures conditions de température 2 200° C et de pression 200 mm de mercure, nous avons obtenu une structure de rotation relativement nette et étendue des bandes de la séquence principale du système B (figure 15). Par contre, dans les séquences  $\Delta v = -1$  et  $\Delta v = +1$ , les raies de rotation sont floues et ne permettent pas de mesures précises.

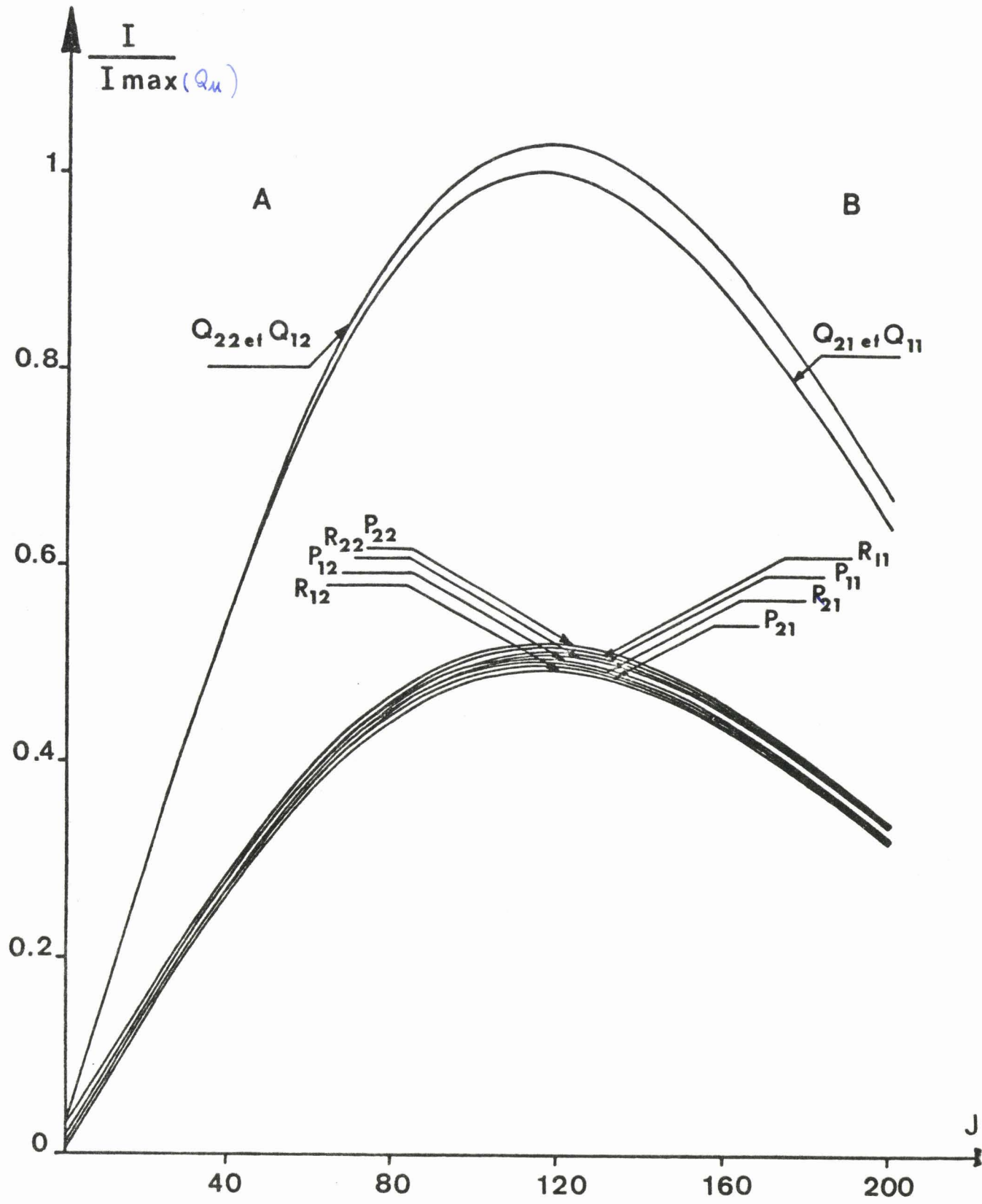


Figure 21 : Distribution théorique des intensités.  $T = 2\ 200^\circ \text{ C}$ .

a) DESCRIPTION GENERALE

Le système B correspond à la transition  $2\Sigma - 2\Pi_{1/2}$ . D'après l'étude précédente, nous ne devrions observer que quatre branches distinctes pour chacune des bandes de la séquence principale. Mais ces différentes bandes se superposent et c'est une structure de rotation très complexe que nous sommes amenés à étudier. De plus, la présence de nombreuses têtes de bandes gêne le pointé des raies de rotation.

En effet, nous observons des têtes doubles qui appartiennent aux branches  $R_{21}$ ,  $Q_{21}$  et  $R_{11}$  ; ces deux dernières étant confondues. Entre les deux têtes de la bande (0 - 0) une vingtaine de raies intenses apparaissent seules. Leurs nombres d'ondes sont alors connus avec une bonne précision ce qui permet une première détermination des constantes de rotation. Cette branche  $R_{21}$  nous la suivons encore après la tête  $Q_{21}$  dont les premières raies sont trop faibles pour être observées nettement d'autant plus qu'en cette région du spectre se situent les premières raies  $R_{21}$  de la bande (1 - 1). Ces dernières sont intenses ce qui nous a permis de relever leur nombre d'ondes

Vers  $13\ 605\ \text{cm}^{-1}$  et durant  $50\ \text{cm}^{-1}$ , on peut suivre plusieurs séries de raies. La figure (21) montre que les raies des branches  $Q_{21}$  et  $Q_{11}$  sont les plus intenses. Nous les observons pour les bandes (0 - 0) et (1 - 1).

b) DETERMINATION DES CONSTANTES DE ROTATION

La mesure des nombres d'ondes des raies effectuée à l'aide du pointeur de raies nous donne une précision sur ces valeurs de l'ordre de  $0,01\ \text{cm}^{-1}$ . Les nombres d'ondes des raies des branches  $R_{21}$  et  $Q_{21}$  des bandes (0 - 0) et (1 - 1) ont été mis sous la forme de polynômes du quatrième degré en  $J$ . Le classement de ces séries se trouve vérifié à  $0,02\ \text{cm}^{-1}$  près pour les branches R et à  $0,05\ \text{cm}^{-1}$  près pour les branches Q. Nous en déduisons les constantes de rotation :



$$\begin{aligned} \nu_0(0-0) &= 13\,630,81 \pm 0,01 \text{ cm}^{-1} \\ B''_0 - B'_0 &= 0,001991 \pm 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \\ B'_0 &= 0,06133 \pm 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1} \\ B''_0 &= 0,06332 \pm 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1} \\ B''_1 - B'_1 &= 0,002085 \pm 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \\ B'_1 &= 0,06051 \pm 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1} \\ B''_1 &= 0,06258 \pm 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1} \\ D'' - D' &\text{ de l'ordre de } 5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \\ D &\text{ de l'ordre de quelques } 10^{-7} \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Les coefficients  $B_0$  et  $B_1$  ne sont pas connus avec suffisamment de précision pour que l'on puisse en déduire la valeur exacte des coefficients  $\alpha_e$ . Mais l'observation de têtes doubles R et Q, dont la différence des nombres d'ondes est donnée par la formule :

$$\nu_{R_T} - \nu_{Q_T} = \frac{2B_{v'} - B_{v''}}{B_{v''} - B_{v'}}$$

nous permet une meilleure approche de la valeur de ces coefficients grâce à la détermination des différences  $(B_{v''} - B_{v'})$ . Nous obtenons

$$\alpha'_e = 8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \quad \alpha''_e = 7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

d'où les valeurs effectives

$$B'_e = 0,0617 \text{ cm}^{-1} \quad B''_e = 0,06365 \text{ cm}^{-1}$$

Un calcul classique conduit à la valeur de la distance internucléaire à l'équilibre

$$\begin{aligned} r'_e &= 3,34 \text{ \AA} \\ r''_e &= 3,29 \text{ \AA} \\ r'_e - r''_e &= 0,052 \text{ \AA} \end{aligned}$$

TABLEAU XVII



NOMBRES D'ONDES DES RAIES  $R_{21}$  DE LA BANDE 0-0 DU SYSTÈME B

J	$\nu$ mesuré	J	$\nu$ mesuré
68,5	13 634,213	91,5	
69	13 634,123	92	13 630,948
70	13 634,021	93	13 630,758
71	13 633,922	94	13 630,571
72	13 633,827	95	13 630,369
73	13 633,710	96	13 630,170
74	13 633,609	97	13 629,960
75	13 633,492	98	13 629,748
76	13 633,370	99	13 629,568
77		100	13 629,330
78		101	13 629,144
79	13 632,992	102	13 628,889
80	13 632,858	103	
81	13 632,721	104	13 628,436
82	13 632,579	105	13 627,975
83	13 632,436	106	
84	13 632,284	107	13 627,755
85	13 632,130	108	13 627,482
86	13 631,969	109	13 627,225
87	13 631,798	110	13 626,983
88		111	13 626,756
89		112	
90		113	13 626,199

Les nombres d'ondes sont exprimés en  $\text{cm}^{-1}$   
 Le dernier chiffre n'est donné qu'à titre indicatif.

TABLEAU XVIII

=====

NOMBRES D'ONDES DES RAIES  $R_{21}$  DE LA BANDE 1-1 DU SYSTÈME B

J	$\nu$ mesuré	J	$\nu$ mesuré
69, <sup>5</sup>	13 630,047	93, <sup>6</sup>	13 626,199
70	13 629,960	94	13 625,967
71	13 629,813	95	13 625,773
72		96	13 625,555
73	13 629,568	97	13 625,305
74	13 629,459	98	13 625,101
75	13 629,330	99	13 624,840
76		100	13 624,639
77	13 629,027	101	
78	13 628,889	102	13 624,134
79	13 628,722	103	13 623,873
80	13 628,599	104	13 623,632
81	13 628,436	105	13 623,354
82	13 628,254	106	
83	13 628,108	107	13 622,815
84		108	13 622,597
85	13 627,755	109	13 622,282
86	13 627,616	110	13 621,984
87	13 627,399	111	13 621,696
88	13 627,135	112	13 621,445
89	13 626,983	113	13 621,116
90		114	13 620,806
91	13 626,575	115	13 620,555
92		116	13 620,288

Les nombres d'ondes sont exprimés en  $\text{cm}^{-1}$

Le dernier chiffre n'est donné qu'à titre indicatif.

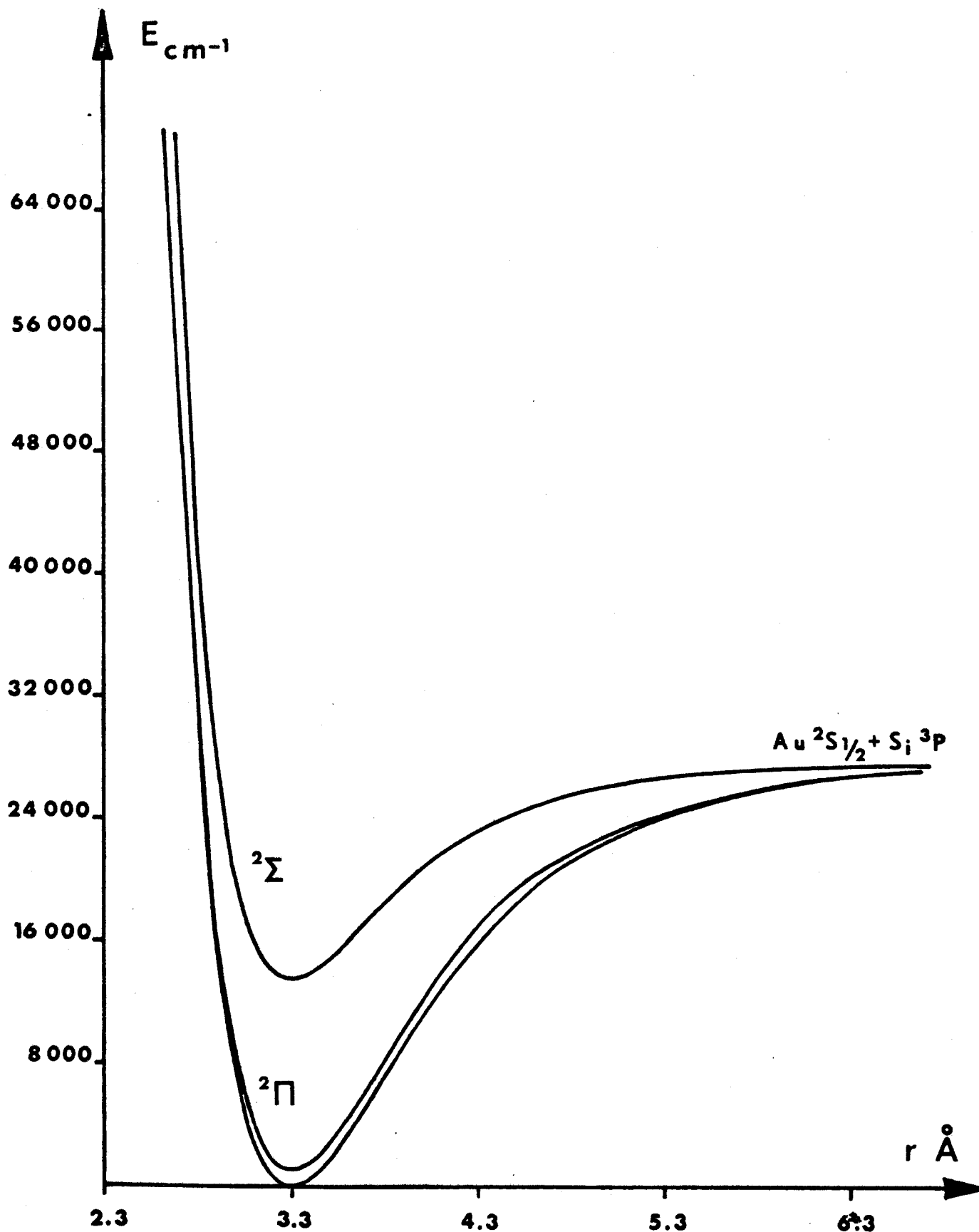


Figure 22 : Courbes de potentiel des états connus de la molécule Au Si.

### III - ÉTUDE DES COURBES DE POTENTIEL

A partir des constantes de vibration et de rotation déterminées précédemment, il a été facile de calculer les valeurs  $b$  et  $c$  figurant dans l'expression de l'énergie potentielle de HILBURT et HIRSCHFELDER (12) rappelée précédemment (4). Pour les deux états  $^2\Pi$  et  $^2\Sigma$  de la molécule Au Si nous obtenons :

$$\text{état } ^2\Pi \quad b = - 10,26 \quad c = 5,4 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{état } ^2\Sigma \quad b = 4,96 \quad c = - 3 \cdot 10^{-4}$$

Avec ces données, nous avons effectué le calcul du potentiel de HILBURT et HIRSCHFELDER pour  $x$  variant de  $(- 1 \text{ \AA})$  à  $4 \text{ \AA}$  et tracé les courbes de potentiel correspondantes (figure 22).

### IV - CONCLUSION

Cette étude de la structure de rotation de la séquence  $\Delta v = 0$  du système B nous a permis de confirmer nos hypothèses de départ : l'état fondamental est un état doublet  $\Pi$  et le premier état excité un état doublet  $\Sigma$ .

$$\text{Etat fondamental } ^2\Pi_{1/2} \quad B_e = 0,06365 \text{ cm}^{-1}$$

$$r_e = 3,29 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Etat excité } ^2\Sigma \quad B_e = 0,0617 \text{ cm}^{-1}$$

$$r_e = 3,34 \text{ \AA}$$

L'étude du système A n'ayant pu être menée à bien, nous ne connaissons pas les constantes relatives à la seconde composante de l'état  $^2\Pi$ .

★ CONCLUSION ★

L'essentiel de notre travail a consisté en l'analyse vibrationnelle et rotationnelle des spectres du proche infrarouge des molécules Au Ca et Au Si. Grâce à la haute résolution du spectrographe utilisé, une étude plus détaillée et plus complète que celle de nos prédécesseurs a été possible. En particulier, nous avons obtenu des résultats plus précis concernant les états  $^2\Sigma$  et  $^2\Pi$  de la molécule Au Ca et des résultats nouveaux concernant la transition  $^2\Sigma - ^2\Pi_{1/2}$  de la molécule Au Si.

Néanmoins, beaucoup de questions restent obscures ; les molécules étudiées sont des molécules lourdes dont les structures de rotation très riches sont incomplètement résolues avec les moyens dont nous disposons.

Pour améliorer ces résultats, il serait souhaitable de disposer d'un plus grand pouvoir de résolution. Mais lors de l'étude de ces spectres, nous avons observé trop de superpositions entre branches d'une même bande, bandes d'une même séquence et séquences de différents systèmes pour que cela soit suffisant. Il serait surtout nécessaire de réaliser une excitation des molécules à des températures plus basses que celles obtenues avec le four de King pour atteindre les premiers niveaux de rotation.

## BIBLIOGRAPHIE

---

---

- (1) J. SCHILTZ, Thèse de doctorat ès sciences, Lille 1962.
- (2) R. HOUDART, Thèse de doctorat ès sciences, Lille 1970.
- (3) R. HOUDART et J. SCHAMPS, J. Phys. B 1973 6 2478.
- (4) J. LUTS, D. E. A. Lille 1967.
- (5) J. RUAMPS, Annales Phys. 1959 4 1111.
- (6) P. NIAY et J. THIBAUT, D. E. A. Lille 1968.
- (7) G. HERZBERG, Spectra of diatomic molecules. Van Nostrand 1950.
- (8) C. E. MOORE, Atomic energy levels N. B. S. 467 Vol. I 1949.  
Vol. II 1952.
- (9) L. T. EARLS, Phys. Rev. 1935 48 423
- (10) R. S. MULLIKEN, Rev. Modern Phys. 1931 3 129.
- (11) P. M. MORSE, Phys. Rev. 1929 34 57.
- (12) H. M. HILBURT et J. O. HIRSCHFELDER, J. Chem. Phys. 1941 9 61
- (13) R. DAUDEL, R. LEFEVRE et C. MOSER, Quantum Chemistry Inter.  
Publ. Inc. N. Y. 1959.
- (14) C. L. PEKERIS, Phys. Rev. 1934 45 98.
- (15) R. ZALUBAS, New Description of Thorium spectra N. B. S. 1960.
- (16) NESMEYANOV, Vapor pressure of chemicals elements Elsevier, 1963.

