

Swings - 1833 - fluorescence arsenic - 1  
dit ?

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — Sur la fluorescence des molécules diatomiques d'arsenic. Note de MM. P. Swings et M. MICROTTE.

La fluorescence de la vapeur d'arsenic a fait l'objet de recherches de A. Terenin, B. Rosen et L. Winand. Terenin (1), par excitation au moyen d'un arc à l'arsenic, a obtenu dans la luminescence, la raie  $4p^2(^3P)5s^2P_{3/2} \rightarrow 4p^3(^3D^0)$  ( $\lambda$  2288) de l'atome As. Rosen (2), en excitant la vapeur à haute température au moyen d'un arc à mercure, a trouvé une série de résonance des molécules diatomiques  $As_2$ ; cette série extrêmement faible est excitée par la raie  $\lambda$  2536 Hg; elle présente un terme antistokesien et trois termes positifs. Étant donnée la faiblesse du spectre, les mesures de Rosen sont peu précises; elles conduisent à une valeur de la fréquence fondamentale de vibration de l'ordre de  $420\text{cm}^{-1}$ . L'expérience a été reprise par L. Winand (3) qui n'a pu, malgré ses nombreux essais, retrouver le résultat de Rosen; en revanche, Winand, par excitation de la vapeur d'arsenic au moyen d'une décharge sans électrodes, a trouvé un train de bandes dont la fréquence fondamentale de vibration du niveau électronique inférieur est  $1945\text{cm}^{-1}$ . On ne connaît d'ailleurs presque rien du spectre d'absorption de  $As_2$  (4).

Nous avons repris la question de la fluorescence des molécules diatomiques d'arsenic et avons réussi à obtenir quatre séries de résonance excitées par les raies suivantes du mercure (2536,7; 2534,9); (2483,87; 2482,76; 2482,07); (2655,3; 2653,9; 2652,2); (2806,84; 2805,42; 2804,52; 2803,53). La vapeur était portée à une température de 1100 à 1150° C., la pression correspondant à la saturation à 300° C.; pour des températures plus basses, la fluorescence était faible; elle disparaissait d'ailleurs dès que la pression s'approchait de la pression de saturation à 500° C. L'arc à mercure en quartz avait la forme d'un anneau entourant le tube contenant la vapeur; le courant employé était de 12 à 15 ampères sous 120 volts. La série excitée par

(1) *Zeits. f. Phys.*, 37, 1926, p. 98.

(2) *Ibid.*, 43, 1927, p. 193.

(3) *Bull. Ac. R. Belg.*, Cl. Sc., 18, 1932, p. 422.

(4) J. N. LOCKYER, *Phil. Mag.*, 49, 1875, p. 320; L. WINAND, *loc. cit.*

$\lambda 2536$  Hg est composée de doublets d'écartement  $1,8 \text{ \AA}$ , une des composantes étant vraisemblablement due à la raie excitatrice  $\lambda 2536,7$ , l'autre à  $\lambda 2534,9$ ; il y a un terme antistokesien de nombre d'onde moyen  $39844 \text{ cm}^{-1}$  et trois termes positifs de nombres d'onde moyens  $39015$ ,  $38610$  et  $38196 \text{ cm}^{-1}$ ; cette série est la plus intense du spectre.

Les termes de la série excitée par  $\lambda 2483$  sont composés de trois raies correspondant aux trois composantes de la raie excitatrice; les deux antistokesiens ont comme nombres d'onde du centre de gravité du triplet  $41084$  et  $40682 \text{ cm}^{-1}$ ; le terme positif a pour nombre d'onde  $39868$ .

La série excitée par  $\lambda 2654$  est aussi composée de triplets, les nombres d'onde moyens sont: pour le terme antistokesien,  $38091$ ; pour les 4 termes positifs, respectivement  $37300$ ,  $36920$ ,  $36550$  et  $36173 \text{ cm}^{-1}$ .

La série  $\lambda 2804$  se compose de 2 termes positifs extrêmement faibles qui n'ont pu être mesurés.

Il y a dans chaque série trop peu de termes pour qu'on puisse déterminer avec quelque précision la correction d'anharmonicité; d'ailleurs on voit aisément que la fréquence fondamentale du niveau électronique normal de la molécule  $\text{As}_2$  doit être très voisine de  $410 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui confirme le résultat de Rosen. Il en résulte aussi que le système de bandes observé par L. Wiand provient soit de molécules différentes de  $\text{As}_2$ , soit d'un passage électronique des molécules  $\text{As}_2$  d'un niveau électronique excité à un niveau qui n'est pas le niveau fondamental.

Si, à partir de la formule de Morse et de la valeur  $410 \text{ cm}^{-1}$  de la fréquence fondamentale, nous déterminons la distance  $r_e$  des atomes  $\text{As}$  dans la molécule  $\text{As}_2$  à son état électronique normal, nous trouvons  $r_e = 1,94 \text{ \AA}$ ; d'ailleurs dans un cristal, la distance minimum de 2 atomes  $\text{As}$  est  $2,51 \text{ \AA}$ ; la distance des atomes  $\text{As}$  dans la vapeur diatomique est donc 77 pour 100 de la distance minimum des atomes  $\text{As}$  dans un cristal. Le moment d'inertie calculé pour  $\text{As}_2$  est  $I' = 234 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$ .

Avec la dispersion employée ( $10 \text{ \AA/mm}$ ), tous les termes des séries de résonance paraissent simples; ceci indique que l'émission se compose seulement d'une branche Q (par exemple que le passage est du genre  ${}^1\pi_u \rightarrow {}^1\Sigma$ ) ou bien que les raies excitatrices tombent toutes assez près des origines des bandes d'absorption. Si en effet l'émission est composée de doublets P — R ou de triplets P — Q — R, l'écartement des composantes P — R est donné par

$$\Delta\nu = \frac{h}{2\pi^2 I'} \left( J'' + \frac{1}{2} \right) = 0,472 \left( J'' + \frac{1}{2} \right) \text{ cm}^{-1},$$

où  $J''$  est le nombre quantique de rotation de la molécule non excitée; pour que cet écartement ne soit pas constaté, il faut que  $J''$  soit relativement faible.  $J''$  est en tout cas certainement nettement inférieur au nombre quantique de rotation  $J''_0$  du plus grand nombre de molécules à la température considérée; ce nombre qu'on calcule aisément est  $J''_0 = 64$  et l'écartement  $\Delta\nu$  correspondant serait  $27 \text{ cm}^{-1}$ , c'est-à-dire  $1,8 \text{ \AA}$ ; un tel doublet serait aisément observé.

Nous espérons continuer l'étude de ce spectre à dispersion plus élevée en même temps que celle du spectre d'absorption de  $\text{As}_2$ .

(Extrait des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. 197, p. 836, séance du 16 octobre 1933.)