

54191 B  
(9)

*A Monsieur le Professeur J. Bermyth  
Hommage de respectueux et  
cordial gratitude  
P. Swings  
18.I.31.*

UNIVERSITÉ DE LIÈGE  
FACULTÉ DES SCIENCES

SUR  
LE SPECTRE DE RÉSONANCE

DES  
MOLÉCULES DIATOMIQUES DE SOUFRE

Dissertation inaugurale présentée pour l'obtention du titre  
de Docteur spécial en Sciences physiques

PAR

**P. SWINGS**

Docteur en Sciences physiques et mathématiques  
Assistant à l'Université de Liège



BRUXELLES

MARCEL HAYEZ, IMPRIMEUR DE L'ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE  
112, rue de Louvain, 112

1931

*Je dédie ce Mémoire*

à

**MONSIEUR LE PROFESSEUR M. DEHALU**

Directeur de l'Institut d'Astronomie et de Géodésie  
de l'Université de Liège

*pour les leçons, les conseils et les encouragements qu'il ne cesse  
de me prodiguer depuis cinq ans  
et pour l'affectueuse estime qu'il me manifeste*

et

à

**MONSIEUR LE PROFESSEUR ST. PIENKOWSKI**

Directeur de l'Institut de Physique expérimentale  
de l'Université de Varsovie

*pour l'accueil cordial qu'il m'a accordé dans son Institut,  
où, sous sa compétente direction, j'ai fait les recherches  
expérimentales constituant la base de ce Mémoire.*

La présente dissertation inaugurale peut être livrée à l'impression.

Liège, le 17 décembre 1890.

*Le Doyen de la Faculté des Sciences,*  
L. GODEAUX.

*Le Secrétaire,*  
L. FOUAREE.

Conformément à l'article 4 du règlement organique du Doctorat spécial  
(Arrêté ministériel du 10 mars 1894), les opinions de l'auteur ne peuvent,  
en aucun cas, être considérées par le fait de l'admission de son travail,  
comme étant celles de la Faculté ou de l'Université.

SUR

# LE SPECTRE DE RÉSONANCE

DES

MOLECULES DIATOMIQUES DE SOUFRE

## INTRODUCTION

Sous l'impulsion de quelques physiciens et physico-chimistes expérimentateurs de grande valeur (V. Henri, R. W. Wood, C. Raman, P. Pringsheim, St. Pieńkowski, J. Perrin, Gaviola, Cabannes,...) et grâce à des travaux théoriques tout à fait remarquables (Hund, Heitler, London, Mulliken, Heisenberg, Condon,...), l'optique moléculaire, et d'une façon plus générale, la physique des molécules, ont pris, pendant ces quelques dernières années, un développement extraordinaire.

On sait d'ailleurs que l'application de la Mécanique ondulatoire et de la nouvelle Mécanique quantique a permis d'interpréter de nombreux phénomènes mystérieux se présentant dans les molécules. C'est ainsi que la mécanique ondulatoire a apporté sur la question de la formation des molécules des renseignements du plus haut intérêt. On a pu montrer que lorsque deux atomes se rapprochent de plus en plus, il n'y a pas nécessairement formation d'une molécule. La molécule n'est formée que lorsqu'il y a orientation relative convenable des moments magnétiques (« Spins ») des électrons de valence des atomes.

Heitler et London ont fait le calcul dans le cas de l'hydrogène et de l'hélium (\*). Lorsqu'on passe à des atomes plus complexes, les fonctions caractéristiques de l'équation de Schrödinger deviennent très compliquées; on peut néanmoins encore rechercher dans quelles conditions l'énergie est minimum (formation de molécules). Ainsi dans le cas de deux atomes d'azote, on prévoit la formation de deux espèces de molécules; les énergies de liaison des atomes seront différentes dans ces deux molécules et il en résultera des chaleurs de dissociation D différentes (molécules stables,  $D = 11,4$  volts; mol. labiles,  $D = 3,8$  volts (\*\*)). On a étudié en détail les molécules homopolaires ou atomiques et hétéropolaires ou ioniques.

Le Congrès de physique moléculaire, tenu à Bristol les 24 et 25 septembre 1929, a bien montré les immenses progrès qui ont été faits depuis deux ou trois ans dans la connaissance des molécules (\*\*\*). On y a mis au point la question des notations des spectres moléculaires (communications de Richardson, Mulliken); on a aussi reçu un grand nombre de communications relatives aux liaisons chimiques (Hund), aux spectres de bandes, à la détermi-

(\*) HEITLER und LONDON, *ZS. für Ph.*, 44, 453, 1927.  
LONDON, *ZS. für Ph.*, 46, 455, 1928; 50, 24, 1928.

HUND, *ZS. für Ph.*, 48, 742, 1927; 45, 95, 1927; 43, 788, 1928; 43, 805, 1928.

HEITLER, *ZS. für Ph.*, 47, 835, 1928.

KRONIG, *ZS. für Ph.*, 46, 814, 1928; 50, 347, 1928.

BRUTLER (H.), *ZS. für Ph.*, 50, 581, 1928.

WOOD and LOOMIS (moléc.  $I_2$  symétrique et antisymétrique), *Nature*, 121, 263, 1928.

(\*\*) 1 volt = 23.070 cal. gr.-mol. — D'après HENRI et WOLFF, *Journal de Physique*, X, série VI, 84, 1929, cet azote, dont la chaleur de dissociation vaut 3,8 volts, serait l'« azote actif » de Lord Rayleigh, junior.

(\*\*\*) *Molecular Spectra and Molecular Structure*, A general discussion held by the Faraday Society.

nation des isotopes par les spectres de bandes (Birge, Curtis, Patkowski), à l'effet Raman (Raman, Wood, Mc Lennan, Cabannes, Daure, Allen), aux spectres de bandes infra-rouges (Taylor, Ellis), etc. (\*).

Dans ce domaine de l'optique moléculaire, les phénomènes de luminescence par excitation optique ont apporté une contribution importante à nos connaissances du mécanisme de l'activation et de la désactivation des molécules. Pour bien se convaincre de l'importance des recherches de luminescence, il suffit d'examiner le nombre et l'intérêt des mémoires publiés dans ce domaine depuis quelques années (\*\*). Certains Instituts de Physique se sont spécialisés dans cet ordre de recherches, notamment celui du Prof. Wood à la John Hopkins University de Baltimore, du Prof. Pringsheim à l'Université de Berlin, et du Prof. Pieńkowski à l'Université de Varsovie.

Il est bien certain aussi que l'Optique moléculaire, qui a déjà été très utile aux astrophysiciens, notamment dans l'interprétation des spectres cométaires (\*\*\*), leur fournira des renseignements de plus en plus précieux, en même temps que progressent les recherches de Physique pure. Il y a encore beaucoup de problèmes inexplicables dans les spectres de comètes, de planètes, de nébuleuses et d'étoiles: selon toute vraisemblance, les spectres de molécules fourniront la clef de bien des énigmes.

Certaines bandes, comme celles de Ti O, de Zr O et de AlO, sont très importantes pour les astrophysiciens. Dans

(\*) Le 33<sup>e</sup> Congrès de la Deutsche Bunsen-Gesellschaft, à Heidelberg (29 mai au 1<sup>er</sup> juin 1930), a aussi été l'occasion de communications du plus haut intérêt sur les spectres de bandes et la constitution des molécules.

(\*\*) Pour une telle bibliographie, voir l'ouvrage de P. FANESHANI, *Fluoreszenz und Phosphoreszenz*.

(\*\*\*) BALDERT, *Thèse de doctorat*, Paris, 1926.

les étoiles des types K et M, on observe surtout les bandes de Ti O ; dans les étoiles R et N, on trouve les bandes de combinaisons carbonées (CN, CH et d'autres inconnues) ; quant aux étoiles de la classe S, on y trouve les bandes de Zr O (avec en plus des bandes de combinaisons carbonées, d'oxydes métalliques et des bandes inconnues). Dans les taches solaires on trouve les bandes de Mg H, Ca H, Ti O et H<sub>2</sub>. Dans le spectre solaire lui-même on observe des bandes de OH, CH, NH et CN.

Ramdass (\*) a voulu récemment expliquer le caractère spectral et l'état de polarisation de la lumière zodiacale par l'effet Raman. Sur la résonance atomique — qui est bien proche de la fluorescence moléculaire — il y a aussi le beau mémoire de Ronald W. Gurney (\*\*) qui explique les anomalies de répartition d'intensités dans le spectre des nébuleuses planétaires avec étoiles centrales. Citons aussi le mémoire d'Ohman (\*\*\*) relatif à la possibilité d'observer un spectre d'émission (par résonance) du substratum de calcium dans la galaxie (à la suite des travaux de Gerasimovic et Struve) (iv).

Bref, c'est à juste titre que tant d'expérimentateurs et de théoriciens se sont occupés pendant ces dernières années de la question des spectres de molécules et en particulier des spectres de luminescence.

(\*) RAMDASS, *Nature*, 122, 57, 1928.

(\*\*) RONALD W. GURNEY, *Proc. Nat. Acad. Amer.*, 14, 946-951, 1928.

(\*\*\*) OHMAN, *Nature*, 124, 179, 1929.

(iv) GERASIMOVIC and STRUVE, *Astrophysical Journal*, 66, 7, 1929.

## CHAPITRE PREMIER

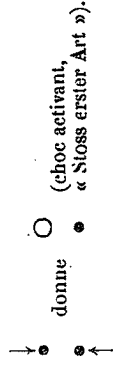
Quelques généralités  
sur l'activation et sur la désactivation des molécules.

1. Dans une enceinte déterminée occupée par des molécules, on doit distinguer, à côté d'un certain état stable E des molécules, toute une série d'états activés (\*) instables E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>, ...; les molécules activées peuvent revenir, suivant un processus plus ou moins complexe, à l'état normal E. Elles ne peuvent évidemment exister, en régime stationnaire, qu'en présence de molécules stables, la natalité en molécules activées devant compenser leur mortalité.

L'activation peut se faire de différentes façons. Nous distinguerons deux cas, suivant que cette activation est due à l'action d'un autre système matériel (électron, atome ou molécule) ou à celle d'une radiation.

### 2. ACTIVATION OU DÉACTIVATION PAR ACTION D'UN AUTRE SYSTÈME MATÉRIEL.

1. — *Choc activant.* — Comme le font J. et F. Perrin, nous désignerons par O un système matériel activé et par \* un système stable. Nous pouvons avoir une transformation schématisée de la façon suivante :



C'est ce qui se produit lors de l'activation par choc

(\*) Nous emploierons indifféremment les mots activation et excitation.

électronique (potentiels de résonance : Franck et Hertz). Le phénomène de l'activation d'une molécule par choc d'une autre molécule ou d'un ion est moins bien connu (luminescence des rayons positifs, ...).

II. — *Choc désactivant* (« Stoss Zweiter Art »). — Ce choc peut être schématisé de la façon suivante :



Ces chocs (chocs de seconde espèce) imaginés à priori par Klein et Rosseland expliquent très bien la diminution de la fluorescence lorsque la concentration du corps fluorescent augmente. J. Perrin interprète ces chocs désactivants par une induction électromagnétique intermoléculaire.

Une molécule activée  $E_1$ , qui, isolée, se serait désactivée avec émission de lumière aura donc d'autant plus de chance de se désactiver sans émission de lumière qu'elle se trouvera dans un voisinage plus rapproché d'autres systèmes matériels.

III. — *Effet Franck-Cario ou transfert d'activation*. — Exemple :



C'est le phénomène de la fluorescence sensibilisée de Franck-Cario, récemment interprété par Carelli (\*) dans la théorie de Schrödinger.

Dans l'exemple indiqué, le phénomène s'était manifesté

(\*) CARELLI, *ZS für Ph.*, 52, 240-245, 1929.

par l'émission de raies du Thallium dans un mélange de Tl et Hg, éclairé par la raie de résonance 2537 Å du mercure.

### 3. ACTIVATION OU DÉSACTIVATION OÙ INTERVIENT LA RADIATION.

I. — *Absorption*. — C'est l'activation directe par absorption d'un photon.

II. — *Fluorescence et phosphorescence* : expulsion de photons par une molécule qui se désactive.

III. — *Effet Raman*. — Cet effet, prévu théoriquement par Smekal, puis étudié théoriquement par Kramers et Heisenberg, a été observé d'abord par Raman et presque simultanément par Mandelstam et Landsberg. Il consiste en une diffusion avec changement de fréquence (sorte de choc inélastique d'un photon de fréquence  $\nu$  quelconque contre la molécule).

Le photon incident d'énergie  $h\nu$  peut céder à la molécule une partie  $h\nu_1$  de son énergie et rejaiir avec l'énergie  $h(\nu - \nu_1)$ , donc la fréquence  $\nu - \nu_1$ ; la portion  $h\nu_1$  sert à activer la molécule. En revanche, le photon de fréquence  $\nu$  heurtant une molécule activée peut la désactiver et rejaiir avec l'énergie  $h(\nu + \nu_1)$ , donc avec la fréquence  $\nu + \nu_1$ .

4. Il y a encore lieu de distinguer, parmi les états activés, les états intrinsèquement instables et les états métastables. Dans le premier cas, la molécule activée, même complètement isolée dans le vide, présente à chaque instant une certaine probabilité de se désactiver en émettant une radiation; cette probabilité limite la vie moyenne des molécules activées. Dans le second cas, la probabilité de désactivation spontanée est extrêmement faible (com-

parativement au premier cas); la vie moyenne d'une molécule dans l'état activé dépend alors fortement des possibilités de chocs (cas de Hg<sub>2</sub>, Cd<sub>2</sub>).

Dans les spectres de résonance (ou de fluorescence) des vapeurs diatomiques (I<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>, Se<sub>2</sub>, Te<sub>2</sub>, As<sub>2</sub>, ...) il s'agit d'une émission de photons due à la désactivation de molécules qui avaient été activées par absorption d'un certain quantum.

La détermination des durées de vie  $\theta$  des molécules excitées est très délicate. Elle a surtout été effectuée dans le laboratoire du Prof. Pringsheim, à Berlin (travaux de Pringsheim, Gaviola et Hupfeld), en utilisant l'effet Kerr du nitrobenzol, pour un champ électrique alternatif de haute fréquence ( $\lambda \sim 30$  m.). Les mesures de Hupfeld relatives à la fluorescence de I<sub>2</sub>, K<sub>2</sub> et Na<sub>2</sub> semblent indiquer que la durée  $\theta$  est indépendante de la pression. Mais on se trouve à la limite de la précision; peut-être constaterait-on une variation, si l'on pouvait augmenter la précision de la méthode.

## CHAPITRE II

Coup d'œil sur l'interprétation des spectres de résonance des molécules diatomiques dans l'ancienne théorie des quanta. (Travaux de Lenz, Heurlinger, Kratzer, ...)

5. L'énergie d'une molécule diatomique est la somme de trois termes :

1° énergie électronique, due à la configuration de ses électrons;

2° énergie de vibration des deux atomes;

3° énergie de rotation de l'ensemble de la molécule autour d'un axe perpendiculaire à la droite joignant les noyaux des atomes.

Einstein a émis l'idée que ces trois énergies ne peuvent varier que par quanta.

6. ÉNERGIE ÉLECTRONIQUE  $E_e$ . — Pour l'étude des spectres de résonance, il est suffisant de caractériser une configuration électronique par un seul nombre quantique  $n$ .

7. ÉNERGIE D'OSCILLATION  $E_v$ . — Si nous désignons par  $\nu$  la fréquence propre de la vibration et si nous supposons le mouvement harmonique pur, l'énergie correspondante est, d'après l'ancienne théorie des quanta,

$$E_v = p h \nu \quad (h = \text{constante de Planck} \\ \text{et } p = \text{nombre entier})$$

ou encore

$$E_v = p h \alpha c,$$

$\alpha$  étant le nombre d'ondes en  $\text{cm}^{-1}$ ,  $c = 3.10^{10}$   $\text{cm}/\text{sec}$ .

Pour un mouvement anharmonique, Kratzer a montré que l'énergie peut s'écrire sous la forme

$$E_v = p h c (\alpha - p \beta - p^2 \gamma \dots),$$

$\beta, \gamma \dots$  dépendant d'ailleurs des nombres quantiques électroniques et de rotation.

Dans le cas d'une molécule composée de plus de deux atomes, la détermination de  $E_v$  est très compliquée. La théorie complète a été faite par Born et Hückel (\*). En première approximation, on peut écrire

$$E_v = [p_1 (\alpha_1 - p_1 \beta_1 - p_1^2 \gamma_1 \dots) + p_2 (\alpha_2 - p_2 \beta_2 - p_2^2 \gamma_2 \dots) + \dots] h c;$$

$\alpha_i$  étant les nombres de vibrations en  $\text{cm}^{-1}$  des groupes d'atomes;  $\beta_i, \gamma_i$  des constantes complexes, petites par rapport aux  $\alpha_i$ .

(\*) BORN und HÜCKEL, *Phys. ZS.*, 24, 1, 1923.

8. ENERGIE DE ROTATION  $E_r$ . — Bjerrum (\*) a, le premier, considéré ce mouvement. Du point de vue de la rotation, une molécule peut être assimilée à un corps solide possédant trois moments d'inertie principaux. Pour le cas d'une molécule diatomique, il n'y a pas lieu d'envisager la rotation de la molécule autour de l'axe des noyaux, l'énergie de rotation correspondant étant extrêmement faible. Mais on doit considérer la rotation autour d'axes perpendiculaires à la ligne des noyaux. Bjerrum a considéré une rotation simple, tandis que Schwarzschild a considéré en outre la précession.

Dans l'ancienne théorie des quanta, on est conduit à écrire

$$E_r = Bm^2h,$$

avec

$$B = \frac{h}{8\pi^2 J}$$

J étant le moment d'inertie de la molécule par rapport à l'axe de rotation.

En effet, l'énergie de rotation est

$$E_r = \frac{J\omega^2}{2}$$

( $\omega$  = vitesse angulaire). Comme on suppose que la rotation de la molécule obéit à la théorie des quanta, on a

$$\frac{dE_r}{d\omega} (= J\omega) = \frac{m h}{2\pi}$$

$m$  étant un nombre entier.

Donc

$$E_r = \frac{m^2 h^2}{8\pi^2 J}$$

(\*) BJERRUM, *Nernst Festschrift*, 1912, p. 90 (Halle); *ZS für Elektrochemie*, 17, 733, 1914; *Verh. der deutschen phys. Ges.*, 1914, pp. 670 et 737.

Lorsque la molécule possède deux moments d'inertie différents  $J_1$  et  $J_2$ , Schwarzschild (\*) et Epstein (\*\*) ont montré que l'on a

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2} \left[ \frac{(m_1 + m_2)^2}{J_1} - \frac{m_3^2}{J_2} \right],$$

$m_1, m_2$  et  $m_3$  étant des nombres entiers.

9. PASSAGE D'UN ÉTAT A UN AUTRE. — L'énergie totale de la molécule est

$$E = E_0 + E_v + E_r = E_0 + p h c (\alpha - p\beta - p^2\gamma \dots) + B m^2 h. \quad (1)$$

Dans l'expression de  $E_r$ , nous ne garderons que le premier terme.

Supposons que la molécule soit activée et passe à l'énergie (\*\*\*)

$$\begin{aligned} E' &= E'_0 + E'_v + E'_r \\ &= E'_0 + p' h c (\alpha' - p'\beta' - p'^2\gamma' \dots) + \beta' m'^2 h. \end{aligned} \quad (1')$$

Lorsque la molécule repassera de l'énergie  $E'$  à l'énergie  $E$ , elle émettra une radiation de fréquence

$$\nu = \frac{E' - E}{h} = \frac{E'_0 - E_0}{h} + p' c (\alpha' - p'\beta' \dots) - p c (\alpha - p\beta \dots) \left\{ \begin{array}{l} (2) \\ + B' m'^2 - B m^2 \end{array} \right.$$

(\*) SCHWARZSCHILD, *Berliner Berichte*, 1916, p. 548.

(\*\*) ERSTEN, *Ann. der Physik*, 50, 489, 1916.

(\*\*\*) Comme il y a changement électronique, il peut y avoir variation de la fréquence fondamentale  $\alpha$  et du moment d'inertie  $J$  (donc de  $B$ ). De même, des variations dans les mouvements de rotation et de vibration doivent influencer sur l'état électronique et inversement, car les conditions de l'équilibre intramoléculaire sont changées.

Voir : A. KRAATZ, *Diss. München*, 1920; *ZS für Ph.*, 3, 989, 1920; 19, 353, 1923; 29, 298, 1924; *Annalen der Ph.*, 87, 127, 1929; *Phys. ZS*, 1924, 552. — KRAHNS und PAULI, *ZS für Ph.*, 18, 343, 1923. — SPENCER, *Bandspektren*, *Diss. Göttingen*, 1921.



L'ensemble des raies (2) susceptibles d'être émises par la molécule constitue le spectre de la molécule (sp. de bandes).

Considérons un saut électronique déterminé, c'est-à-dire une valeur déterminée  $\frac{E'_0 - E_0}{h}$ . Cette valeur est toujours grande par rapport aux termes de vibration et de rotation et le terme de rotation est toujours lui-même petit par rapport au terme de vibration.

Il existe également des termes représentant les actions mutuelles entre l'activation électronique, l'état de vibration et la rotation.

Nous étudierons au chapitre III les schémas de niveaux et les paraboles de Forrat; mais les considérations que nous y développerons s'appliquent également à l'ancienne théorie des quanta.

**10. L'ÉMISSION DU SPECTRE DE RÉSONANCE.** — Supposons que nous illuminions une vapeur diatomique au moyen d'une seule raie spectrale de fréquence  $\nu_0$  et que  $\nu_0$  coïncide avec une des raies de la suite (2). Dans des conditions convenables, certaines (\*) molécules pourront absorber le quantum  $h\nu_0$  et passeront de l'énergie  $E$  à l'état activé d'énergie  $E'$ , c'est-à-dire de l'état  $(E_0, p, m)$  à l'état  $(E'_0, p', m')$ . Quelle sera la composition de la lumière réémise lorsque la molécule retombera de son état activé aux états d'énergie moindre?

Supposons — ce qui est toujours le cas dans les spectres que nous étudierons — que la molécule revienne à l'état électronique initial  $E_0$ . Les molécules activées pourront

(\*) Le quantum choisit les molécules se trouvant dans l'état  $(E_0, p, m)$  qui lui conviennent.

revenir à toute une suite de niveaux de vibration. Et il semble aussi que chaque « groupe de vibration » doive, lui aussi, se décomposer en toute une suite de raies de rotation.

Mais en vertu du principe de sélection de Bohr-Rubiniowicz-Sommerfeld (qui lui-même se déduit du principe de correspondance),  $m'$  ne peut varier que de  $\pm 1$ , c'est-à-dire devenir  $m' + 1$  ou  $m' - 1$ . Chaque terme de vibration sera donc simplement composé de 2 raies de rotation (doublet de rotation). La distance des composantes de ce doublet sera, d'une manière très approchée,

$$\Delta\nu = B [(m' + 1)^2 - (m' - 1)^2] = 4Bm' = \frac{h}{2\pi^2 J} m'$$

En résumé, la lumière émise sera donc constituée par une suite de doublets.

Wood, qui a observé ces séries de doublets dans la vapeur d'iode, leur a donné le nom de « spectre de résonance ».

On observe parfois dans les spectres de résonance des raies appelées « anti-stokesiennes » (\*) dont la fréquence est supérieure à la fréquence excitatrice; la différence entre l'énergie émise et l'énergie absorbée a alors été prise à l'énergie calorifique (énergie cinétique) des molécules.

Nous donnerons plus de détails sur ce sujet au chapitre III.

*Remarquons déjà cependant que le spectre de résonance constitue une grande simplification par rapport au spectre*

(\*) Ne vérifiant pas la loi donnée par Stokes pour la fluorescence, savoir que la fréquence émise est toujours plus petite que la fréquence absorbée c'est-à-dire excitatrice.

d'émission ordinaire (par exemple, de décharge) ou d'absorption. Le spectre de résonance fait en effet une sélection parmi les molécules : il permet d'examiner uniquement celles qui se trouvent dans un certain état exacté ( $E_0, p', m'$ ).

### CHAPITRE III

Formule générale des spectres de résonance déduite de la Mécanique ondulatoire. — Généralités théoriques sur ces spectres.

11. Tout comme au chapitre II, nous prendrons pour l'énergie totale d'une molécule diatomique la somme de trois énergies dues respectivement à :

- 1° La configuration des électrons de la molécule;
- 2° La vibration des deux atomes;
- 3° La rotation d'ensemble de la molécule.

12. ENERGIE ÉLECTRONIQUE. — Comme dans les atomes, les niveaux électroniques peuvent être simples ou multiples. Les notations servant habituellement à désigner les niveaux électroniques moléculaires sont analogues aux notations atomiques, mais avec lettres grecques (\*); par exemple le doublet  $2^2\Pi_{1/2}$  et  $2^2\Pi_{3/2}$ .

Ces notations, très utiles dans l'étude des spectres moléculaires complets (sp. d'émission), ne sont pas nécessaires dans les spectres de résonance, où il suffit d'un seul nombre quantique pour caractériser une configuration électronique.

(\*) RICHARDSON, *Nomenclature and Symbolism for the Spectra of Diatomic Molecules*. Congrès de Bristol, 1939, 628-633. — MULLIKEN, même Congrès, 634-645. — GARNER, même Congrès, 615-616.

13. ENERGIE DE VIBRATION DES ATOMES. — A chaque niveau électronique est associé tout un groupe de niveaux de vibration. Pour déterminer l'énergie vibratoire d'une molécule dans la Mécanique ondulatoire, il faut rechercher les valeurs fondamentales (« Eigenwerte ») de l'équation de Schrödinger correspondante.

Nous commencerons par rechercher les valeurs caractéristiques de l'équation de Schrödinger correspondant à l'oscillateur harmonique ponctuel de masse  $m$ . L'équation de Schrödinger est

$$\Delta\Psi + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - V)\Psi = 0 \quad \left( \Delta \equiv \sum \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \quad (1)$$

$m$  étant la masse du corps oscillant,  $h$  la constante de Planck,  $E$  l'énergie totale et  $V$  l'énergie potentielle.

Si nous supposons que la vibration se fait le long de l'axe des  $x$ , on a

$$x = A \sin(2\pi\nu_k t) \quad (\nu_k = \text{fréquence de l'oscillateur}).$$

Donc l'énergie cinétique vaut

$$L = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 = 2\pi^2\nu_k^2 A^2 m \cos^2(2\pi\nu_k t).$$

Par suite,

$$E = 2\pi^2\nu^2 A^2 m \quad \text{et} \quad V \equiv E - L = 2\pi^2\nu^2 A^2 m \sin^2(2\pi\nu_k t) = 2\pi^2\nu^2 m x^2.$$

L'équation (1) devient donc

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - 2\pi^2\nu_k^2 m x^2)\Psi = 0. \quad (2)$$

Il faut rechercher les valeurs fondamentales de  $E$ .

Pour résoudre le problème, nous ferons un changement de notations, indiqué par Haas (\*); nous poserons

$$\frac{8\pi^2 m}{h^2} E = \alpha; \quad \frac{4\pi^2 m \nu h}{h} = \beta \quad \text{et} \quad \xi = x \sqrt{\beta}.$$

L'équation (2) devient ainsi

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial \xi^2} + \left( \frac{\alpha}{\beta} - \xi^2 \right) \Psi = 0. \tag{3}$$

Or cette équation (3) est bien connue; on sait qu'elle a pour valeurs fondamentales

$$\frac{\alpha}{\beta} = 2p + 1 \quad (p = \text{nombre entier positif}) \tag{4}$$

les fonctions fondamentales correspondantes étant les polynômes d'Hermite multipliés par  $e^{-\frac{\xi^2}{2}}$ .

Si dans (4) on remplace  $\alpha$  et  $\beta$  par leurs valeurs, on trouve

$$\frac{2E}{h\nu_h} = 2p + 1; \quad \text{d'où} \quad E = \left( p + \frac{1}{2} \right) h\nu_h. \tag{4'}$$

Dans cette formule,  $p$  est un nombre entier positif et  $\nu_h$  la fréquence fondamentale. La différence des valeurs de l'énergie dans l'ancienne et la nouvelle théorie des quanta réside dans le *demi-quantum*.

Si au lieu de considérer un oscillateur harmonique on considère un oscillateur anharmonique, on introduira un facteur de correction sous la forme

$$E_0 = \left( p + \frac{1}{2} \right) h\nu_h \left[ 1 - \left( p + \frac{1}{2} \right) x \right]; \tag{5}$$

$x$  sera le « facteur d'anharmonicité ».

(\*) HAAS, *Materiewellen und Quantenmechanik*, 58 (2<sup>e</sup> éd.).

Le calcul qui vient d'être fait ne peut pas être transporté a priori au cas des oscillations atomiques à l'intérieur d'une molécule; mais une étude approfondie faite par plusieurs physiciens théoriciens a montré qu'on obtenait pour la molécule la même formule (5).

**14. Remarque.** — A cause de la présence du terme correctif  $x$ , on voit que les niveaux de vibration se rapprochent de plus en plus au fur et à mesure que  $p$  augmente. Les niveaux ont un maximum correspondant à

$$p + \frac{1}{2} = \frac{1}{2x},$$

ce qui donne pour  $E_0$  la valeur

$$E_0 = \frac{h\nu_h}{4x}.$$

D'après la théorie donnée par Franck (1925), cette limite correspond à une dissociation de la molécule. Cette dissociation se fera différemment suivant l'état électronique de la molécule. Si la molécule se trouve à un état électronique normal, la dissociation par vibration fournira deux atomes normaux. Si la molécule est à un état électronique activé, la dissociation par vibration donnera un atome normal et un atome activé ou deux atomes activés.

Ces conclusions ont été vérifiées par différents auteurs (\*).

**15. ENERGIE DE ROTATION  $E_r$  DE L'ENSEMBLE DE LA MOLECULE.** — Si l'on calcule l'énergie d'un rotateur simple de masse  $\mu$ , on voit aisément, d'après la théorie des fonc-

(\*) Par exemple : V. HENRI et WOLFF, *Journal de Physique*, 10 (série 6), 89, 1929.



tions sphériques, que l'équation de Schrödinger correspondante a des valeurs fondamentales, telles qu'on en déduit pour  $E_r$  :

$$E_r = \frac{m(m+1)h^2}{8\pi^2 J} \quad (m \equiv \text{nombre entier}), \quad (6)$$

$J$  étant le moment d'inertie du rotateur

$$J = \mu r^2.$$

On écrit souvent  $E_r$  sous la forme

$$E_r = B h m(m+1) \quad \text{en posant } B = \frac{h}{8\pi^2 J}. \quad (6')$$

D'ailleurs, si nous posons

$$J = i \cdot 10^{-40} \quad \text{c. g. s.}$$

et si nous remplaçons  $h$  et  $\pi$  par leur valeur, nous trouvons

$$E_r = \frac{27,7}{i} \cdot m(m+1). \quad (6'')$$

Sommerfeld (\*) a déterminé les valeurs fondamentales du « rotateur oscillant » et a montré qu'elles étaient la somme de la valeur fondamentale d'une rotation pure et d'une oscillation pure.

D'ailleurs, le calcul a été fait d'une manière rigoureuse pour la molécule diatomique (\*\*) et a montré qu'on était en droit de prendre pour son énergie de vibration et de rotation la somme

$$E_v + E_r = \left(p + \frac{1}{2}\right) h\nu_h \left[1 - \left(p + \frac{1}{2}\right)x\right] + Bhm(m+1). \quad (7)$$

(\*) SOMMERFELD, *Atombau und Spektrallinien, Wellenmechanischer Erläuterungsband*, Kap. I, § 3 D.

(\*\*) BORN und JOHANN, *Elementare Quantenmechanik*, 1980, 171. Le calcul a été fait d'abord par MENSING, *ZS für Ph.*, 36, 814, 1926. — Voir aussi LANDAU, *ZS für Ph.*, 46, 621, 1927. — DENNISON, *Phys. Review*, 28, 348, 1926.

16. *Remarques.* — I. Au point de vue strictement expérimental, on n'a pas de preuve certaine que la formule (7) tirée de la Mécanique ondulatoire soit préférable à la formule déduite de l'ancienne théorie des quanta. D'après des recherches de Mulliken (\*), les spectres de bande de BO et MgH semblent mieux se combiner si l'on emploie la formule (7); mais pour d'autres bandes (Si N, Cu I, Sn Cl) on n'a pu décider (\*\*).

II. Chaque niveau de rotation présente aussi une structure fine qui est en rapport avec le terme électronique correspondant (\*\*\*) (analogie avec les spectres d'atomes). Nous n'avons pas à considérer cette subdivision dans la suite.

17. *Formule générale des spectres de molécules.* — Supposons que l'énergie électronique de la molécule change et passe de la valeur  $\bar{E}_0$  à la valeur  $\bar{E}'_0 \geq \bar{E}_0$ ; supposons qu'il y ait en même temps modification des énergies de vibration et de rotation;  $J$ ,  $\nu_h$  et  $x$  seront modifiés. Lorsque la molécule reviendra à un état d'énergie  $E''_0 \leq E'_0$ , il y aura émission d'un photon de fréquence

$$\Delta\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{E'_0 - E''_0}{h} + \left\{ \left(p' + \frac{1}{2}\right)\nu'_h \left[1 - \left(p' + \frac{1}{2}\right)x'\right] \right\} - \left\{ \left(p'' + \frac{1}{2}\right)\nu''_h \left[1 - \left(p'' + \frac{1}{2}\right)x''\right] \right\} + \{ B'm'(m'+1) - B''m''(m''+1) \} \quad (1')$$

(\*) MULLIKEN, *Physical Review*, 25, 259, 1925.

(\*\*) Dans un travail récent, M<sup>me</sup> BAZOWSKA a pu mieux interpréter certaines bandes de Hg en utilisant la formule (7). — J. BAZOWSKA, *ZS für Ph.*, 83, 577, 1930.

(\*\*\*) GARNER, *Congrès de Bristol, Part I, General Introduction. Mulliken, Congrès de Bristol*, 654-643.

Si nous donnons à  $E'_0$ ,  $E'_1$ ,  $E'_2$ ,  $p'$ ,  $m'$ ,  $m'$  toutes les valeurs possibles, la formule (1\*) représentera l'ensemble des raies spectrales émises par les molécules (\*).

C'est la formule générale des spectres de bandes. Nous écrirons (1\*) sous la forme

$$\nu = \nu_0 + \nu_v + \nu_r \quad (1'')$$

$\nu_0$ ,  $\nu_v$  et  $\nu_r$  étant respectivement les fréquences dues à la variation électronique, de vibration et de rotation.

**18. Fréquence  $\nu_e$ .** — Lorsqu'il y a changement électronique,  $\nu_e$  apporte dans (1\*) la contribution la plus importante. Si l'on calcule  $\nu_e$ , on trouve en effet des valeurs de l'ordre de 10.000  $\text{cm}^{-1}$ . Dans ce qui suit, nous ne considérerons qu'un seul saut électronique et laisserons donc  $\nu_e$  constant.

**19. Fréquence  $\nu_p$ .**

$$\nu_0 = \left( p' + \frac{1}{2} \right) \nu_k \left[ 1 - \left( p' + \frac{1}{2} \right) x' \right] - \left( p'' + \frac{1}{2} \right) \nu_k \left[ 1 - \left( p'' + \frac{1}{2} \right) x'' \right]$$

$\nu_k$  et  $\nu''_k$  sont toujours de l'ordre de 100  $\text{cm}^{-1}$ . Si donc on supposait  $\nu_e = 0$ , c'est-à-dire s'il y avait simplement variation de l'énergie de vibration sans saut électronique, les fréquences  $\nu$  correspondantes se trouveraient dans l'infrarouge : ce sont les bandes de vibration (« Kernschwingungsbanden »).

(\*) Pour la discussion de la formule (1\*) (c'est-à-dire dans les nos 18, 19, 20, 21 et 22), nous avons suivi l'exposé de P. FAINESHAM, *Fluoreszenz und Phosphoreszenz*, 3<sup>e</sup> Auflage, 40-45.

**20. COMBINAISONS DE  $\nu_0$  ET  $\nu_v$ .** — Dessinons le schéma des niveaux de vibration correspondant aux deux états électroniques  $E'_0$  et  $E'_1$  et considérons les molécules qui d'un état excité ( $E'_1$ ,  $p'$ ), par exemple ( $E'_1$ ,  $p' = 4$ ), peuvent revenir à tous les états possibles inférieurs ( $E'_0$ ,  $p''$ ) avec émission de raies (fig. 1).

D'après le principe de correspondance de Bohr et pour un oscillateur purement harmonique, le nombre quan-

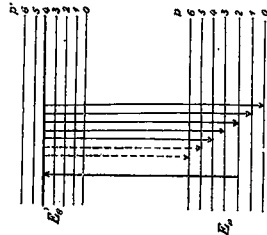


FIG. 1.

tique  $p'$  ne peut varier que de 0 ou  $\pm 1$  : il y aurait donc seulement trois passages possibles.

Dans le cas d'un oscillateur anharmonique (d'anharmonicité faible) (\*) il pourrait y avoir des termes supplémentaires, mais leur amplitude irait en décroissant très rapidement.

Mais Lenz a montré (\*\*) que ce raisonnement n'était valable que dans le cas où seule une variation de l'énergie de vibration se produit, c'est-à-dire pour les bandes infra-

(\*) Comme on a observé dans tous les spectres de bandes.

(\*\*) LENZ, Einige korrespondenzmäßige Betrachtungen. *ZS für Ph.*, 25, 299, 1924.

rouges. Dans le cas où il y a en même temps un saut électronique, les deux phénomènes s'influencent mutuellement et il en résulte la possibilité d'arrêts aux différents niveaux  $p''$ ; les probabilités d'émission des différentes fréquences sont d'ailleurs diverses, ce qui se traduit par la diversité des intensités des raies correspondantes.

Une recherche plus récente a été faite par Condon (\*), qui s'est basé sur certaines idées de Franck relatives à l'énergie potentielle des molécules à des états d'excitation différents et qui a traité le problème par la Mécanique quantique d'Heisenberg. Condon a montré que les probabilités de passage de l'état  $p'$  de vibration à l'état  $p''$  étaient conditionnées par les valeurs relatives des liaisons atomiques dans les deux états électroniques  $E'_e$  et  $E''_e$ .

Ainsi, si les énergies de liaison dans les états  $E'_e$  et  $E''_e$  sont très différentes, Condon trouve que les passages

$$p' \text{ petit} \rightarrow p'' \text{ grand}$$

$$p' \text{ grand} \rightarrow p'' \text{ petit}$$

sont les plus fréquents. Dans d'autres cas, les passages

$$p' \text{ petit} \rightarrow p'' \text{ petit}$$

$$p' \text{ petit} \rightarrow p'' \text{ grand}$$

sont les plus probables. Enfin, les passages à partir de  $p'$  moyen ont la plus grande probabilité pour  $p''$  moyen.

Condon a appliqué ces résultats théoriques à un grand nombre de spectres de bandes et de spectres de fluorescence de molécules diatomiques.

(\*) CONDON, A Theory of Intensity Distribution in Band Systems. *Phys. Rev.* (2), 28, 4182, 1926.

21. FRÉQUENCE  $\nu_r$ .

$$\nu_r = B'm'(m' + 1) - B''m''(m'' + 1). \quad (8)$$

Dans le schéma I, nous n'avons pas représenté les niveaux de rotation et supposons qu'il s'agissait toujours du niveau  $m'' = 0$ . Si l'on voulait représenter sur le même diagramme les niveaux de rotation, il faudrait en effet, au-dessus de chacune des lignes horizontales (niveau de vibration avec  $m'' = 0$ ), inscrire une série d'autres lignes d'abord rapprochées, puis s'éloignant progressivement lorsque  $m''$  croît (puissance 2) jusqu'à dépasser les niveaux de vibration précédents. Bref, tout le dessin serait recouvert d'une manière quasi continue. Il est préférable d'employer un schéma spécial pour les rotations. Considérons un passage déterminé

$$E'_e \rightarrow E''_e, \quad p' \rightarrow p''; \quad (9)$$

à cause du terme (8), il y correspondra toute une suite de raies. Autrement dit, le passage (9) correspond à une bande que le terme de rotation (8) résout en raies.

Remarquons que pour le nombre quantique de rotation  $m$ , le principe de sélection (« Auswahlprinzip »)  $m'' = m' \pm 1$  doit être appliqué rigoureusement (\*). Ainsi donc, une suite de raies de rotation s'obtient non par le passage d'un état de la molécule à une série entière d'autres états ou inversement, mais par une série de passages entre états immédiatement voisins. On aura donc

$$\left. \begin{aligned} B'm'(m' + 1) - B''m''(m'' + 1) \\ = B'm'(m' + 1) - B''(m' \pm 1)(m' \pm 1 + 1) \end{aligned} \right\}$$

a)  $m'' = m' + 1$

$$\nu_r = m'^2(B' - B'') + m'(B' - 3B'') - 2B'' \quad (10')$$

b)  $m'' = m' - 1$

$$\nu_r = m'^2(B' - B'') + m'(B' + B'') \quad (10'')$$

(\*) Voir, par exemple, SOMMERFELD, *Atombau und Spektrallinien*, 4te Aufl., 1924, 816.

Dans un système d'axes ( $\nu_r, m'$ ) les équations (10') et (10'') représentent des paraboles qu'on appelle *paraboles de Fortrat*. Les paraboles de Fortrat constituent une façon très commode de schématiser une bande de rotation.

Pour un passage déterminé (9), la bande correspondante se réduit donc à deux branches (10') et (10'') qu'on appelle respectivement *branche P* (ou branche négative) et *branche R* (ou branche positive).

**22. SPECTRE DE RÉSONANCE.** — Supposons qu'on envoie une radiation monochromatique sur une vapeur diatomique et que la fréquence de cette radiation coïncide avec la fréquence d'une des raies d'absorption du spectre de bandes (1\*). Si l'on se trouve dans des conditions physiques convenables, des molécules passeront d'un état ( $\bar{E}_0, \bar{p}, \bar{m}$ ) à un état excité ( $E'_0, p', m'$ ). Si alors n'intervient pas de cause de désactivation par choc (choc de seconde espèce ou transfert d'activation), les molécules d'état ( $E'_0, p', m'$ ) reviendront à un état électronique inférieur  $E''_0$  et aux différents états de vibration et de rotation possibles, correspondant au niveau électronique  $E''_0$ .

Pour un passage

$$(E'_0, p') \rightarrow (E''_0, p'')$$

il y a seulement deux raies de rotation possibles, correspondant à

$$m' \begin{cases} m' - 1 \\ m' + 1 \end{cases};$$

la distance des composantes du doublet s'obtiendra par différence des valeurs de  $\nu_r'$  et  $\nu_r''$  données par (10') et (10'') :

$$\Delta \nu_r = 4 \left( m' + \frac{1}{2} \right) B' = \frac{\left( m' + \frac{1}{2} \right) h}{2 \pi^2 J''}. \quad (11)$$

Donc dans le passage de l'état ( $E'_0, p', m'$ ) à un état électronique inférieur  $E''_0$ , il y aura émission d'une série de DOUBLETS DE ROTATION (\*).

D'après (11),  $\Delta \nu_r$  serait constant pour une série et varierait seulement avec  $m'$ . En réalité, J et par conséquent B n'est pas une constante déterminée pour une configuration électronique; elle dépend de l'état vibratoire. B'' va en décroissant lorsque  $p''$  augmente et l'on est conduit à écrire

$$B''_p = B''_0 \left[ 1 - \alpha \left( p'' + \frac{1}{2} \right) \right],$$

$\alpha$  étant une quantité très petite (terme d'interaction, « Wechselwirkungsglied »). On a donc

$$\Delta \nu_r = 4 \left( m' + \frac{1}{2} \right) B''_0 \left[ 1 - \alpha \left( p'' + \frac{1}{2} \right) \right]. \quad (12)$$

Reprenons l'expression générale (4\*) et écrivons-la

$$\nu = \frac{E'_0 - E''_0}{h} + \left( p' + \frac{1}{2} \right) \nu'_k \left[ 1 - \alpha \left( p' + \frac{1}{2} \right) x' \right] + m' (m' + 1) B'_0 \left[ 1 - \alpha \left( p' + \frac{1}{2} \right) \right] - \left( p'' + \frac{1}{2} \right) \nu''_k \left[ 1 - \alpha \left( p'' + \frac{1}{2} \right) x'' \right] - (m'' \pm 1) (m'' \pm 1 + 1) B''_0 \left[ 1 - \alpha \left( p'' + \frac{1}{2} \right) \right].$$

Désignons par  $\nu_0$  la première ligne du second membre.  $\nu_0$  dépend seulement des états électroniques  $E'_0$  et  $E''_0$ , de

(\* ) LENZ, Ueber einige spezielle Fragen aus der Theorie der Bandenspektren. *Phys. ZS*, 21, 691, 1920. — KAMMEL and WITKHA, Interpretation of Woods Iodine Resonance Spectrum, *Phys. Rev.* (2), 27, 803 (1926). — LOOMIS, *Phys. Rev.*, 27, 819, 1926 et 29, 412, 1927.

l'état de vibration  $p'$  et de rotation  $m'$ . Ce sera donc une constante pour toutes les raies de la série.

Par conséquent, la formule générale représentant les raies de la série sera

$$\nu = \nu_0 - \left( p'' + \frac{1}{2} \right) \nu''_k \left[ 1 - \left( p'' + \frac{1}{2} \right) \alpha'' \right] - (m' \pm 1) (m' \pm 1 + 1) B''_0 \left[ 1 - \alpha \left( p'' + \frac{1}{2} \right) \right]. \quad (2^*)$$

Dans cette formule, seul le nombre quantique  $p''$  est variable; mais pour chaque valeur de  $p''$ , il y a deux valeurs de  $\nu$  correspondant aux signes  $\pm$  et — des termes de rotation. Si  $E''_e = E_e$ , c'est-à-dire si l'état électronique final est identique à l'état électronique initial, la raie excitatrice doit aussi se retrouver dans la série (2\*).

Wood qui, le premier, a observé en éclairant monochromatiquement de la vapeur diatomique d'iode ou de sodium une série de doublets telle que (2\*), a appelé ces séries *spectre de résonance* des molécules (\*). Pour nous conformer aux notations actuellement admises, nous avons affecté d'un double indice les valeurs relatives à l'état final ( $E''_e, p'', \nu''_k, \alpha'', m''$ ). Pour la facilité de l'exposé, nous laisserons de côté le double indice et désignerons les valeurs relatives à l'état final par ( $E_e, p, \nu_k, \alpha$  et  $m$ ).

**23. SIMPLIFICATION DE LA FORMULE (2\*).** — Posons

$$\delta_I = (m' + 1)(m' + 2) \quad \text{et} \quad \delta_{II} = (m' - 1)m'.$$

(\*) On les excite en effet de la même façon que les spectres de résonance atomique et ils ont avec ceux-ci une grande parenté.

Si nous développons la formule (2\*) pour les deux composantes des doublets, nous trouvons

$$\begin{cases} \nu_I = a_I - b_I p + c p^2 \\ \nu_{II} = a_{II} - b_{II} p + c p^2 \end{cases}$$

en posant

$$\begin{cases} a_I = \nu_0 - \frac{1}{2} \nu_k + \frac{1}{4} \alpha \nu_k - \delta_I \cdot B_0 \left( 1 - \frac{\alpha}{2} \right) \\ a_{II} = \nu_0 - \frac{1}{2} \nu_k + \frac{1}{4} \alpha \nu_k - \delta_{II} \cdot B_0 \left( 1 - \frac{\alpha}{2} \right) \\ \begin{cases} b_I = \nu_k - \delta_I B_0 \alpha \\ b_{II} = \nu_k - \delta_{II} B_0 \alpha \end{cases} \\ c = \alpha \nu_k. \end{cases}$$

Entre  $a_I$  et  $a_{II}$ , il y a seulement comme différence  $\frac{1}{4} (m' + \frac{1}{2}) B_0$ . Quant aux coefficients  $b_I$  et  $b_{II}$ , ils sont sensiblement les mêmes pour toutes les séries. Il y a seulement une très légère différence :

- 1° Pour les deux composantes des doublets;
  - 2° Pour les séries de  $\Delta \nu$ , différents ( $m'$  différents).
- Quant à  $c = \alpha \nu_k$ , produit de la fréquence fondamentale  $\nu_k$  par le facteur d'anharmonicité  $\alpha$ , il est le même pour toutes les séries de résonance.

Si l'on se contente donc d'une des composantes des doublets, on écrira

$$\nu = a - b p + c p^2 \quad (2^{**})$$

et les coefficients  $b$  et  $c$  seront les mêmes pour les séries de résonance excitées par des radiations différentes.

La découverte du spectre de résonance de  $I_2$  par Wood date de 1914. Evidemment, Wood avait été amené logiquement à attribuer à la raie excitatrice un rôle privilégié et il comptait les raies à partir de  $\nu_{exc}$ , suivant une formule

$$\nu = \nu_{exc} - B n + C n^2;$$



mais alors B varierait pour les différentes séries; il était d'ailleurs nécessaire de donner à  $n$  des valeurs positives et négatives (à cause des termes antistokesiens)

$$n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Depuis que la théorie exposée dans ce chapitre a été mise au point, il n'y a plus aucune raison d'accorder à la fréquence excitatrice un rôle privilégié. Il est préférable de compter les termes de vibration à partir de l'état de vibration  $p = 0$ . De cette façon, les séries de résonance conduisant au même niveau électronique final seront exprimées par une formule (2\*\*), où  $a$  seul prendra des valeurs différentes pour les différentes séries.

Ce fait a été vérifié pour l'iode, le sélénium et le tellure par Rosen, Schmidt, Grünbaum et Kessel (\*).

**24. POSITION DES DOUBLETS DE ROTATION.** — Supposons que la raie absorbée  $\nu_a$  appartienne à une branche P; autrement dit, dans l'absorption, le nombre quantique de rotation passe de  $\bar{m}$  à  $m' = \bar{m} + 1$ . Dans le retour au niveau de vibration initial, le nombre quantique de rotation passera de  $m'$  à  $m' - 1 \equiv \bar{m}$  et  $m' + 1 \equiv \bar{m} + 2$ . A côté de la raie réémise se trouvera donc une composante de plus grande longueur d'onde, correspondant au passage de la molécule à la rotation  $\bar{m} + 2$ . Si, au contraire, la raie d'absorption  $\nu_a$  appartient à une branche R, la raie réémise sera accompagnée d'une autre raie de longueur d'onde plus courte (\*\*).

(\*) LOONIS, *Phys. Rev.* (2), 27, 802, 1926; 28, 112, 1927 (iode). — ROSEN, *ZS für Phys.*, 43, 69, 1927 (Te et Se). — W. KESSEL, *C. R. séances Soc. polonaise de Phys.*, vol. IV, fasc. 2, 1929, 173 (Te). — B. SCHMIDT, *Bull. Acad. pol. (Sciences)*, sér. A, 1928, p. 61 (Se). — H. GRÜNBAUM, *Bull. Acad. pol. (Sciences)*, sér. A, déc. 1929 (Se).

(\*\*) L'excitation de séries de résonance peut donc, dans certains cas, faciliter le classement d'un spectre d'absorption.

## CHAPITRE IV

Coup d'œil sur quelques travaux expérimentaux relatifs aux spectres de résonance et de fluorescence des vapeurs (\*).

### A. — SPECTRE DE RÉSONANCE DE L'IODE.

**25.** C'est celui qu'on a découvert le premier et qu'on a le plus étudié. On peut exciter un spectre de résonance très intense en illuminant la vapeur  $I_2$  par la raie verte 5462,23 du mercure [travaux de Wood et Kimura (\*\*)]. Comme le spectre d'absorption de  $I_2$  est composé de groupes de bandes qui, à forte dispersion, se résolvent en un très grand nombre de raies très fines (\*\*\*) , la raie verte d'une lampe à fort régime recouvre au moins 9 raies d'absorption et excite par conséquent 9 séries de résonance. C'est seulement avec une lampe très bien refroidie et à faible régime qu'il peut y avoir coïncidence avec une seule raie d'absorption et excitation de molécules d'un seul état initial.

Cette série ne présente pas de terme antistokesien et l'on a pu suivre ses termes positifs jusqu'à  $p = 27$ . La raie excitatrice est absorbée par les molécules se trouvant dans un état  $\bar{p} = 0$ , c'est-à-dire sans vibration des atomes.

L'examen du spectre d'absorption et de fluorescence de  $I_2$  a conduit Kemble et Witmer à admettre que le

(\*) Dans ce chapitre, je suivrai très fréquemment, en le résumant très brièvement, l'exposé du Prof. FRÉCHET, *Fluor. und Phosph.*, 3<sup>e</sup> Auflage, 47-81 (1928). Je ne donnerai comme bibliographie, que quelques travaux parus depuis la publication de la 3<sup>e</sup> édition de ce remarquable ouvrage; j'y renvoie le lecteur pour les autres.

(\*\*) Wiedemann avait déjà observé que la vapeur d'iode éclairée par de la lumière blanche donnait une forte fluorescence jaune-verte.

(\*\*\*) Entre les deux raies D du Na (intervalle de 6 Å), il y a plus de 100 lignes d'absorption.

nombre quantique de vibration des molécules excitées est  $p' = 26$  et qu'on a donc les passages  $p' \rightarrow p$  suivants :

$$26 \rightarrow 0, 26 \rightarrow 1, \dots, 26 \rightarrow 26, 26 \rightarrow 27.$$

Les intensités des différents termes de vibration sont très diverses; même certains d'entre eux sont de si faible intensité qu'ils n'apparaissent pas sur les clichés.

Si au lieu d'exciter la vapeur  $I_2$  par la raie verte d'une lampe bien refroidie et à faible régime, on utilise celle d'un arc à mercure chaud, on trouve les autres séries de résonance émises par des molécules d'états initiaux et finaux différents. On est néanmoins parvenu à classer toutes les séries excitées et à fixer la raie excitatrice dans le schéma des niveaux. L'examen des paraboles de Fortrat du spectre d'absorption de  $I_2$  a montré que dans un cas déterminé on avait affaire aux excitations suivantes :

$\bar{p} \rightarrow p'$	$\bar{m} \rightarrow m'$	Branche de parabole.	$\Delta v$
$0 \rightarrow 26$	$\left. \begin{array}{l} 26 \rightarrow 29 \\ 29 \rightarrow 30 \\ 34 \rightarrow 33 \\ 35 \rightarrow 34 \end{array} \right\}$	P P R R	+ 4.3 + 4.4 - 5.0 - 5.2
$0 \rightarrow 27$	$\left. \begin{array}{l} 80 \rightarrow 81 \\ 83 \rightarrow 84 \end{array} \right\}$	P R	+ 12.0 - 12.73
$0 \rightarrow 28$	$108 \rightarrow 109$	P	+ 16.13
$0 \rightarrow 29$	$\left. \begin{array}{l} 129 \rightarrow 130 \\ 134 \rightarrow 133 \end{array} \right\}$	P R	+ 19.26 - 19.9
$1 \rightarrow 29$	$\left. \begin{array}{l} 45 \rightarrow 46 \\ 50 \rightarrow 49 \\ 51 \rightarrow 50 \end{array} \right\}$	P R R	+ 7.2 - 6.6 - 8.3

La valeur très grande que peut posséder le nombre  $\bar{m}$  semble indiquer que le moment d'inertie de la molécule  $I_2$  doit être très grand. En effet, du spectre de fluorescence, on a déduit

$$I_0 = 8 \cdot 10^{-38} \text{ gr. cm}^2.$$

**26. VIBRATIONS DES NOYAUX.** — A la température ordinaire, les molécules non excitées ont pour nombre quantique de vibration  $\bar{p} = 0$  ou au plus  $\bar{p} = 1$ ; cela provient de ce que le quantum de vibration est relativement grand. Mais si l'on chauffe la vapeur à densité constante, il y aura plus de chances pour que des molécules prennent une énergie de vibration et par conséquent les séries à termes antistokesiens devront gagner en intensité par rapport aux séries sans terme antistokesien. C'est ce qu'on observe pour l'iode. La raie large (\*) 5462 Hg excite aussi une série de résonance à deux termes antistokesiens, qui est extrêmement faible à la température de la chambre. Cette série augmente fortement en intensité relative lorsqu'on porte la vapeur à densité constante à une température de 300 degrés. On voit en même temps apparaître d'autres séries à 4 et 5 termes antistokesiens.

On peut y associer le fait suivant : si l'on fait passer la lumière de résonance excitée par 5461 Hg à travers une couche de vapeur d'iode à la température de la chambre, il y aura seulement absorption des termes antistokesiens et des premiers termes positifs; les raies de longueur d'onde plus grande (par exemple  $p > 4$ ) ne seront pas affaiblies.

Cela résulte de ce que, dans l'état normal non excité, il y a peu de molécules  $I_2$  pouvant supporter plus de

(\*) Plutôt une partie de cette raie large.

4 quanta de vibration à la température ordinaire. Si dans le vase d'absorption on chauffe la vapeur à densité constante jusqu'à 300°, les lignes de plus grand nombre quantique  $p$  (jusque  $p = 6$ ) deviennent de plus en plus affaiblies.

Il résulte de là qu'un spectre de fluorescence excité par de la lumière blanche ne sera strictement le « négatif » du spectre d'absorption; il en sera le « négatif » dans la région commune, mais il sera beaucoup plus riche vers les grandes longueurs d'onde. Le centre de gravité du spectre de fluorescence est donc, par rapport au spectre d'absorption, décalé vers les grandes longueurs d'onde.

**27. AUTRES SÉRIES DE RÉSONANCE DE  $I_2$ .** — a) *Dans le domaine visible.* — On peut encore exciter les molécules  $I_2$  au moyen des deux raies jaunes du Hg et de certaines lignes de Cd, Zn, Cu et Na.

Les deux raies jaunes du Hg excitent des séries qui à la température ordinaire sont très faibles par rapport à la série excitée par Hg 5'62; mais elles augmentent fortement en intensité à température plus élevée.

En moyenne, le nombre de termes antistokesiens augmente au fur et à mesure que l'on avance la raie excitatrice vers les longueurs d'onde plus grandes. Cela se comprend aisément, puisque les premières bandes d'absorption situées vers les courtes longueurs d'onde correspondent d'habitude à l'état initial non vibrant ( $\bar{p} = 0$ ) ou à  $\bar{p} = 1$ , alors que les bandes situées vers les grandes longueurs d'onde correspondent à des valeurs plus grandes de  $\bar{p}$  pour les molécules non excitées.

b) *Dans l'ultra-violet.* — Oldenberg a pu exciter des séries de résonance de  $I_2$  au moyen des raies  $\lambda = 1849$  et 1943 Hg, 1903 Bi et 1900 Zn.

Mais dans ce cas, le phénomène n'est plus aussi simple. Outre les séries de résonance classiques, il y a un spectre de bandes diffuses (observé par Mc Lennan). Ces bandes, d'aspect indépendant de la longueur d'onde excitatrice, apparaissent aussi lors de l'excitation électrique. Elles subsistent à des températures et pressions pour lesquelles le spectre de résonance est complètement disparu.

On ne connaît pas encore l'explication de ces bandes: existe-t-il, intercalée, une dissociation complète de la molécule, ou bien la molécule portée à un état excité  $E''$  revient-elle à  $E'$  par un chemin indirect, non noté sur le schéma des niveaux?

#### B. — SPECTRES DE RÉSONANCE D'AUTRES MOLÉCULES DIATOMIQUES HOMOPOLAIRES.

**28. Stenbing et Diestelmeier**, en éclairant les vapeurs  $S_2$ ,  $Se_2$  et  $Te_2$  par des arcs et étincelles divers, avaient observé la fluorescence de ces vapeurs (1913). Mais leurs spectres de résonance n'ont été, à proprement parler, trouvés qu'en 1926 et ce, simultanément, à Varsovie par Rakowicz-Pogorzelska (Tellure) et Ehrenfeucht (Sélénium) et à Berlin par Rosen ( $Te_2$ ,  $Se_2$  et  $S_2$ ). Depuis lors, le tellure et le sélénium ont fait l'objet de plusieurs recherches de W. Kessel, B. Schmidt et H. Grünbaum (\*). Quant à la vapeur de soufre, nous exposerons nos recherches aux chapitres V, VI et VII (\*\*).

Dans l'ensemble, ces spectres présentent assez bien

(\*) W. KESSEL, C. R. *Séances Soc. polon. de Physique*, 1929, vol. IV, fasc. 2, 175 et 183. — C. R. *Paris*, 188, 94, 1929. — B. SCHMIDT, *Bull. Ac. polon. Sciences*, série A, 61, 1928. — H. GRÜNBAUM, *Id.*, id., décembre 1929.

(\*\*) P. SWINGS, C. R. *Paris*, 189, 982, 1929; 190, 965, 1930; 190, 1010, 1930. — *ZS für Phys.*, 91, 681-699, 1930. — *Bull. Acad. polon. des Sciences*, série A, 1929, 616-620.

d'analogie avec ceux de l'iode. D'habitude, les termes de résonance sont des multiplets complexes. Nous les discuterons en détail, plus loin, à propos de  $S_2$ .

L'intensité est répartie d'une manière très irrégulière. Mais d'après le travail de Rosen, il semble néanmoins que les passages

$$\begin{aligned} p \text{ petit} &\rightarrow p' \text{ grand} \\ p \text{ grand} &\rightarrow p' \text{ petit} \end{aligned}$$

aient la plus grande probabilité (conformément à la loi de Condon).

29. Rosen a aussi observé un spectre très faible pour  $As_2$ , excité au moyen de la raie 2537 Hg.

Récemment, Terenin et Jakowlew (\*) ont pu exciter des séries de résonance du phosphore  $P_2$  au moyen d'illumination par certaines étincelles.

Les molécules  $O_2$  ont aussi fait l'objet d'études, notamment d'Oldenberg, mais on ne connaît encore rien de définitif à leur sujet.

30. L'observation des spectres de fluorescence a mis en évidence dans toute une série de vapeurs métalliques, réputées autrefois strictement monoatomiques, la présence de molécules polyatomiques.

C'est ainsi que Wood et Dunoyer ont pu exciter des séries de résonance dans la vapeur de Na (\*\*). Les séries de résonance de  $Na_2$  peuvent être excitées par de nombreuses raies et elles montrent bien qu'en moyenne le nombre de termes anti-stokesiens augmente lorsqu'on avance vers les grandes longueurs d'onde.

(\*) TERENIN and JAKOWLEW, *Nature*, 124, 337, 4929.

(\*\*) D'ailleurs Wiedemann avait déjà observé dans la vapeur de Na, éclairée par la lumière solaire, une fluorescence véritable très intense.

On a aussi excité la fluorescence de la vapeur de K, des mélanges K — Na et de la vapeur de rubidium.

C. — BANDES DE FLUORESCENCE D'AUTRES VAPEURS MÉTALLIQUES.

31. A pression suffisamment élevée, beaucoup de vapeurs métalliques réputées habituellement monoatomiques forment des molécules diatomiques en nombre suffisant pour donner des spectres d'absorption et de fluorescence. La vapeur saturée de Bi vers 1300° possède un spectre de bandes d'absorption compris entre 4500 et 6500 Å et l'on a pu y exciter de la fluorescence.

Des travaux spécialement intéressants ont été faits dans le cas du mercure et du cadmium (\*). Mais il ne s'agit plus ici de spectres de résonance à doublets de rotation, comme pour les corps des paragraphes A et B; il s'agit d'émission sous forme de bandes (\*\*). Il existe d'ailleurs une relation entre les bandes d'émission et le rayonnement excitateur (travaux de Kapuscinski et de Mrozowski).

D. — SPECTRES DE RÉSONANCE DES MOLÉCULES HÉTÉROPOLAIRES.

32. Mc Lennan a pu exciter la fluorescence de  $HgI_2$  et de KI au moyen de radiations excitatrices de  $\lambda$  très courtes. Certaines des bandes coïncident avec les bandes de  $I_2$ ; mais il y en a aussi de nouvelles.

Franck et Kühn ont obtenu de belles séries de résonance de Ag I, par excitation au moyen des raies 3274 Cu et 3383 Ag; il en fut de même pour Ag Br et Ag Cl; en illu-

(\*) Des recherches analogues sont actuellement faites pour le Zn à Varsovie, par Kapuscinski.

(\*\*) Voir les différents travaux sur ce sujet, sortis depuis quelques années de l'Institut de Physique expérimentale de l'Université de Varsovie, en particulier de Pięnkowski, Kapuscinski, Jablonski et Mrozowski. Voir aussi ceux de Niewodniczanski, Franck et Grotrian, ...

minant avec des raies comprises entre 3000 et 3500 Å. Les fréquences  $\nu_2$  qui sont en relation avec la force de liaison entre les atomes, c'est-à-dire avec la chaleur de dissociation, sont bien dans l'ordre prévu.

Récemment, Loomis et Allen (\*) ont aussi étudié la fluorescence ultra-violette de IBr et ont trouvé pour cette fluorescence une grande similitude avec celle de  $I_2$  excitée par ondes courtes.

F. — FLUORESCENCE AVEC DISSOCIATION OU IONISATION  
SIMULTANÉE.

33. Il peut arriver que par absorption d'une énergie suffisante, la molécule soit dissociée, et, dans ce cas, si l'énergie lumineuse absorbée est suffisamment grande, la molécule peut se scinder en un atome excité et un atome normal ou en deux atomes excités.

C'est Terenin qui l'a montré le premier avec certitude, par l'émission des raies D du Na, en illuminant la vapeur de NaI. Mais on aurait pu croire que la molécule NaI était activée, puis brisée par choc avec une autre molécule. Mais Kondrajew, par des mesures sur la dépendance de l'effet en fonction de la pression, a montré que cette explication était fautive et que la dissociation était due à l'absorption lumineuse.

Les expériences ont aussi été faites avec les vapeurs de CsI et de TlI. On a toujours trouvé que la fréquence minimum  $\nu$  nécessaire pour observer le phénomène vérifiait la relation :

$h\nu =$  travail de dissociation + travail d'activation de l'atome.

D'autres recherches ont été faites par Terenin avec  $HgCl_2$ ,  $HgBr_2$  et  $HgI_2$ .

(\*) LOOMIS and ALLEN, *Physical Review*, 33, 639, 1929.

## CHAPITRE V

La vapeur de soufre. — Technique employée pour obtenir une fluorescence intense.

34. COMPOSITION DE LA VAPEUR DE SOUFRE. — Différentes recherches non optiques — en particulier celles de Preuner et Schupp (\*) — ont conduit à admettre que la vapeur de S est uniquement constituée de molécules  $S_4$ ,  $S_2$ ,  $S_6$  et  $S_8$ . Il semble d'après les expériences de Preuner et Schupp, que les molécules  $S_4$  n'existent pas.

Pour  $T < 250^\circ$ , les proportions de  $S_4$  et  $S_2$  sont négligeables aux pressions examinées par Preuner et Schupp ( $p > 1$  mm.). Quand T croît à pression constante, la proportion de  $S_2$  augmente; mais à T constante, une augmentation de pression la fait diminuer.

A partir de  $T = 850^\circ$  et pour  $p < 100$  mm., la proportion de  $S_4$  n'est plus négligeable.  $S_4$  apparaît du reste à des températures plus basses que  $850^\circ$ , mais pour des pressions d'autant plus faibles que la température est plus basse.

35. SPECTRE D'ABSORPTION. — Le spectre d'absorption de la vapeur de S a été examiné par Graham (\*\*), Henri et Teves (\*\*\*) et Rosen (v). On ne le connaît cependant pas encore dans le détail.

(\*) PREUNER und SCHUPP, *ZS für phys. Chemie*, 68, 499, 1910. — ATEK, *ZS für phys. Chemie*, 81, 287, 1913; 83, 448; 86, 1. — BERKMAN, PAUL und LAUSCHE, *ZS für anorganische Chemie*, 108, 189, 1918.

(\*\*) GRAHAM, *Proc. Roy. Soc. (A)*, 84, 311, 1911.

(\*\*\*) TEVES, *Dissertation*, Zürich, 1925; HENRI et TEVES, *C. R.*, 179, 4156, 1924.

(v) ROSEN, *ZS für Phys.*, 43, 408, 1927.

Henri et Teves divisent d'abord ce spectre d'absorption en deux parties :

1° Une partie continue dans l'extrême ultra-violet et dans le bleu violet;

2° Un sp. de bandes avec maximum vers 2800 Å.

D'après l'examen de la variation du spectre d'absorption en fonction de la pression et de la température, ils assignent le spectre continu aux molécules  $S_0$  et  $S_2$  et le spectre de bandes aux molécules  $S_2$ .

Ce spectre de  $S_2$  a été lui-même divisé par Henri et Teves en trois régions :

a) Une région de  $\lambda > 2794$  Å : bandes résolues en raies très fines;

b) Une région comprise entre 2794 et 2592 Å : huit groupes d'environ 20 bandes, chaque bande étant continue sans structure fine;

c) Une région comprise entre 2592 et 2375 Å : six larges bandes continues.

Henri et Teves expliquent ce phénomène de la manière suivante :

*Région A* : Les mouvements de vibration et de rotation sont quantifiés.

*Région B* : Les mouvements de vibration sont encore quantifiés; mais les mouvements de rotation ne le sont plus. La liaison entre les noyaux est plus faible et il y a donc activité chimique (prédissoaiation).

*Région C* : Les mouvements de rotation ne sont plus quantifiés et la liaison entre les noyaux est devenue très lâche.

La même subdivision dans l'aspect du spectre d'absorp-

tion se retrouve dans de très nombreux corps gazeux étudiés par V. Henri et ses élèves.

« La disparition de la quantification de rotation doit être attribuée à une diminution de la durée de vie des molécules activées, cette dernière étant de l'ordre de la durée de rotation, c'est-à-dire  $10^{-11}$  à  $10^{-12}$  sec. Cette diminution de la durée de vie apparaît au moment où la molécule se trouvant dans un état électronique  $E_2'$  atteint un niveau de vibration qui correspond à la dissoaiation de la molécule qui se trouve au niveau électronique inférieur  $E_0$  (\*) » (V. Henri, Congrès de Paris, 1928, pp. 96-105 du volume : *Activation et structure des molécules*. — Voir aussi Wentzel, même ouvrage, p. 122).

Pour atteindre les molécules  $S_2$  normales et exciter des séries de résonance, il fallait employer des longueurs d'onde excitatrices situées dans le domaine A ( $\lambda > 2794$  Å). Remarquons d'ailleurs que d'après certains travaux de V. Henri et Castille, de V. Henri et H. de Laszlo (\*\*), de V. Henri et Almazy, de Franck et Dymond, les radiations tombant dans le domaine de prédissoaiation excitent seulement une fluorescence très faible ou nulle. Cela résulte (d'après Wentzel) de ce que dans l'état de prédissoaiation, environ une molécule seulement sur 1000, retourne à l'état non excité en émettant une radiation; les autres se décomposent sans rayonnement; ceci explique la faible fluorescence et la forte activité chimique.

Il y aurait lieu de reprendre ces expériences dans le cas du soufre, par exemple en utilisant une excitation suffisamment puissante.

(\*) Voir n° 14.

(\*\*) V. HENRI et H. DE LASZLO, *Proc. Roy. Soc. (A)*, 105, 662, 1924; C. R., 173, 1004, 1924.

**36.** SPECTRES DE RÉSONANCE ET DE FLUORESCENCE DE  $S_2$ . -- Steubing (\*) est le premier à avoir observé la fluorescence de la vapeur de soufre, qu'il excitait au moyen d'étincelles et d'arcs divers. Il a constaté que la fluorescence s'étendait de l'ultra-violet au visible; au moyen d'écrans, il a pu localiser la zone excitatrice entre 3200 et 2500 Å. Steubing a aussi constaté en gros la variation de l'intensité de la fluorescence avec la température; mais aucune mesure n'a été publiée. L'arc au fer, qui s'était montré le plus actif, donnait un spectre de bandes cannelées (spectre de fluorescence). Diestelmeier a fait des expériences analogues (\*\*).

Mais c'est Rosen (\*\*\*) qui, le premier, a excité dans  $S_2$  des séries de résonance du genre de celles observées par Wood dans l'iode. Rosen utilisait comme source excitatrice un arc à mercure, en quartz. La lumière de l'arc était concentrée sur le tube au soufre, au moyen d'une lentille en quartz, et l'on observait la lumière de fluorescence, dans une direction perpendiculaire au faisceau excitateur. Rosen est parvenu à exciter des séries de résonance de  $S_2$  au moyen des raies 3132, 3126, 3022 et 2968 Hg. Mais la faible intensité du spectre de résonance lui interdisait l'emploi d'une grande dispersion, et de ce fait il n'a pu mesurer et mettre en formule qu'une série excitée par 3132 Hg. Rosen n'a pu analyser convenablement les autres séries, ni déterminer la structure des termes, dont il a toutefois remarqué la complexité. Enfin, il n'a pas

(\*) STEUBING, *Phys. ZS.*, 14, 887, 1913.

(\*\*) DIESTELMEIER, *Phys. ZS.*, 14, 1000, 1913; *ZS für Wissenschaftliche Photographie*, 15, 48 et 33, 1915.

(\*\*\*) ROSEN, *Naturwissenschaften*, 14, 976, 1926. — *ZS für Phys.*, 43, 69, 1927.

obtenu de séries de doublets de rotation du type classique de Wood.

D'après Rosen, la série de résonance excitée par 3132 Hg suit la loi

$$\nu = \nu_0 - 724,5 p + 2,91 p^2.$$

Dans le même mémoire, l'auteur examine les spectres de fluorescence et d'absorption de  $S_2$ .

Presque simultanément paraissait un travail de Mc Lennan, Walerstein et Smith (\*). Ces auteurs trouvèrent un grand nombre de raies comprises entre 5670 et 4050 Å, en excitant par l'arc au Hg la vapeur de soufre à saturation. Ils n'ont pas donné de classement ou d'interprétation de ces raies et, en se basant sur l'absorption du spectre diffusé du Hg, ils ont cru pouvoir situer la région active pour l'excitation vers 4050. Nous montrerons plus loin que cette façon de voir est erronée.

**37.** Suivant le conseil du Prof. Dr. St. Pienkowski, Directeur de l'Institut de Physique expérimentale de l'Université de Varsovie, et pendant un séjour à cet Institut, nous avons voulu éclaircir la question du spectre de résonance du soufre; la première chose qui s'imposait était d'élaborer une méthode d'excitation très intense de la vapeur; cela nous a permis d'étudier d'une manière plus approfondie le spectre de résonance des molécules  $S_2$ . Nous avons pu ainsi exciter des séries de multiplets de résonance, non seulement au moyen des raies 3132, 3126, 3022 et 2968 Hg, mais encore au moyen de la raie 2894. Toutes ces séries ont pu être mesurées, calculées et examinées à des dispersions diverses. De plus, nous

(\*) MC LENNAN, WALENSTEIN and DR. SMITH, *Phil. Mag.*, 3, 390, 1927.

avons mis en évidence quatre séries de *doublets de rotation*, excités respectivement par les raies 3658, 3132, 3126 et 2968 Hg. Pour chacune de ces séries, nous avons examiné la question des nombres quantiques de rotation des molécules excitées. D'autre part, l'examen du spectre de résonance à grande dispersion ( $\sim 1 \text{ \AA}$  par mm.), rendu possible par l'excitation intense, nous a permis de donner l'explication probable de la grande complexité des termes de résonance de  $S_2$ .

Enfin, en étudiant les variations de l'intensité relative des composantes des doublets à des températures et densités différentes, nous avons pu montrer que le rapport des probabilités d'émission des composantes de ces doublets est fonction de la densité et de la température.

**38. LE TUBE AU SOUFRE.** — Le tube en silice transparente R (fig. 2) contenant le soufre avait la forme d'un cylindre dont les bases étaient des lames plan-parallèles; la longueur et le diamètre du tube étaient respectivement de 6 et 3 centimètres. Le récipient R présentait un appendice d'environ 20 centimètres, contourné comme l'indique la fig. 2. Le tube R était placé dans un premier four électrique (four de température), alors que l'appendice se trouvait dans un second four (four de pression). On pouvait ainsi faire varier indépendamment la température et la pression de la vapeur. La forme particulière de l'appendice permettait l'emploi de diaphragmes, diminuant le rayonnement thermique direct du premier four vers le second.

La préparation du tube avait fait l'objet de précautions tout à fait spéciales. Ces soins sont tout à fait nécessaires: les chocs de molécules ou atomes étrangers donnent des excitations du second ordre, qui éteignent la résonance ou

modifient le spectre. Le soufre avait été préalablement distillé de nombreuses fois, dans un appareil en verre sibore, sous le vide ultra-rouéngienien, un piège à air liquide restant constamment entre les récipients au soufre

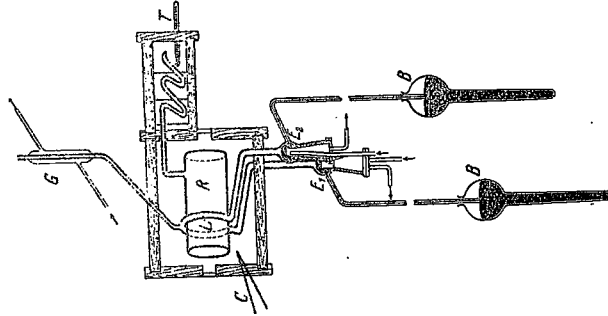


FIG. 2.

et la pompe pendant les distillations (fig. 3). On plaçait du soufre cristallisé en  $A_1$ ; on scellait l'ampoule; puis après avoir fait le vide ultra-rouéngienien, on plaçait en V un vase de Dewar contenant de l'air liquide. Par distillations successives, on amenait le soufre en  $A_4$ ; puis on scellait  $A_4$ . L'appareil pour la distillation définitive était entière-



ment construit en quartz fondu (fig. 4). Pour éliminer les gaz adsorbés par les parois du quartz, gaz qui se dégagent aux hautes températures auxquelles on doit opérer et qui éteignent la fluorescence, nous avons placé.

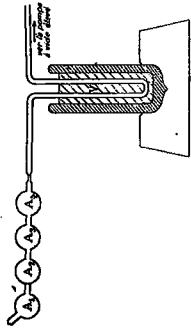


FIG. 3. — Tube à distillation préliminaire.

toute la partie P pendant une dizaine de jours dans un four électrique à 800 degrés et nous y faisons chaque jour, pendant plusieurs heures, le vide ultra-rouge. Lorsque le tube était bien préparé (gaz adsorbés éliminés), une portion du soufre de  $A_4$  était introduite en  $A_1$ ;

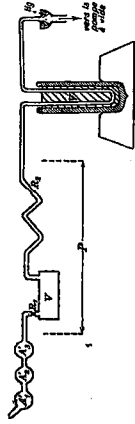


FIG. 4. — Préparation du tube définitif.

on scellait  $A_1$ , puis on chauffait à nouveau P pendant plusieurs heures, le tube en U plongeant toujours dans l'air liquide et la pompe à vide élevé fonctionnant sans arrêt. Le soufre était alors amené par distillations successives dans V; on scellait en  $R_1$  et  $R_2$ . Le tube était alors prêt pour l'emploi. Sous une forte décharge sans électrode, le tube ne montrait pas de luminescence.

**39. L'ARC AU MERCURE.** — Nous avons fabriqué pour cette recherche un type spécial de lampe à mercure, en silice transparente. Nous avons en effet besoin d'un arc très puissant, de longueur assez grande et dont les raies fussent relativement étroites. Ayant la forme d'un anneau (fig. 2), l'arc construit entourait complètement le tube de résonance et se trouvait donc à l'intérieur du premier four; l'allumage se faisait en soulevant les deux tubes barométriques B, ce qui amenait le mercure des deux électrodes au contact à la partie supérieure de la lampe. On réglait la hauteur des tubes barométriques de façon que le mercure recouvrit légèrement les électrodes en fer  $E_1$  et  $E_2$ , qui étaient, de leur côté, refroidies constamment par un courant d'eau. Le refroidissement intense des électrodes assurait une densité relativement faible à la vapeur de Hg dans l'arc.

La lampe était reliée à la pompe à diffusion; un manchon G à circulation d'eau faisait retomber dans l'arc le mercure distillé. Cette lampe était d'une régularité et d'une commodité très grandes; il suffisait de pomper chaque jour pendant quelques minutes.

On y faisait passer un courant de cinq à quinze ampères. La puissance de la lampe pouvait être de l'ordre de 1 kilowatt; elle éclairait la vapeur d'une manière extrêmement intense le long de l'anneau circulaire et des deux tubes allant aux électrodes. D'ailleurs la lumière diffusée par les parois du four excitait également la vapeur.

**40. SPECTROGRAPHES UTILISÉS.** — Lorsqu'on employait l'arc spécial décrit au numéro 39 pour exciter la résonance, cette dernière était si intense dans la région visible qu'on pouvait suivre visuellement les modifications de chaque groupe de raies en fonction de la température et de la

pression. La lumière de résonance était projetée sur la fente du spectrographe au moyen d'une lentille en quartz.

Pour la région visible, nous avons utilisé habituellement un spectrographe donnant une dispersion d'environ  $12 \text{ \AA}/\text{mm}$  vers  $\lambda = 4200$ . Pour l'ultra-violet, nous avons employé communément un spectrographe dont la dispersion était de  $17 \text{ \AA}/\text{mm}$  vers  $3200$ . Avec ces appareils, les expositions duraient quelques minutes.

A plus faible dispersion, pour le spectre visible (environ  $23 \text{ \AA}/\text{mm}$  vers  $4200$ ), des expositions de 10 secondes suffisaient avec un arc de huit ampères et des plaques Imperial 1200 H. D.

D'autre part, la forte intensité de la résonance a permis d'utiliser un appareil de grande dispersion; nous avons employé un spectrographe type Gouy, de Jobin-Yvon, à équipages en verre et en quartz et dont la dispersion était de l'ordre de  $1 \text{ \AA}/\text{mm}$  dans les régions examinées. Les durées d'exposition étaient alors de 1 à 10 heures.

**41. REMARQUES AU SUJET DE L'ARC AU MERCURE.** — I. Afin d'obtenir un spectre de résonance très intense, nous avons placé notre arc au mercure à l'intérieur même du four électrique. De ce fait, nous augmentons la largeur dopplérienne de la raie; nous savons en effet que la largeur dopplérienne d'une raie spectrale croît proportionnellement à  $\sqrt{\theta}$ ,  $\theta$  étant la température absolue.

Mais si l'on calcule la largeur dopplérienne, on trouve seulement une valeur de l'ordre de  $\frac{1}{200} \text{ \AA}$ .

II. Mais il est certain que pour des causes diverses (notamment le « Koppelungseffekt ») la largeur de la raie est nettement supérieure à la largeur dopplérienne.

III. L'examen à très grande dispersion de la raie  $\lambda 3132 \text{ Hg}$  (doublet de  $\Delta \lambda = 0,3 \text{ \AA}$ ) montre en tout cas que la largeur de chacune des composantes de  $\lambda 3132 \text{ Hg}$  est nettement inférieure à  $0,1 \text{ \AA}$  [voir cliché 11].

## CHAPITRE VI

### Étude du spectre de résonance de $S_2$ .

Nous avons utilisé le tube décrit au n° 38 et l'arc décrit au n° 39 pour photographier le spectre de résonance de  $S_2$ , excité par les raies du mercure.

**42.** Dans son ensemble, ce spectre de résonance est d'une complexité très grande. Cela provient de ce que neuf séries (cinq séries de multiplets et quatre de doublets) sont excitées simultanément par des raies assez voisines du Hg et de ce que la plupart des termes de chacune de ces séries sont eux-mêmes constitués par des ensembles complexes de raies (\*) (voir clichés 1 à 6).

La fluorescence du soufre, pour une pression de l'ordre de  $1 \text{ mm.}$ , commence vers  $250^\circ \text{ C.}$ , va en croissant jusqu'à  $400^\circ \text{ C.}$ , reste sensiblement constante jusque vers  $600^\circ$ , puis commence à décroître.

Pour l'intensité générale de la fluorescence visible, une estimation approchée d'après une longue série de clichés nous permet de donner les exemples suivants, l'échelle d'intensité allant de 1 à 8 (1 extrêmement faible, 8 très intense).

(\*) Nous avons dû mesurer et calculer plus de 700 raies.

Tableau 1.

T	Pression	Int.	T	Pression	Int.
280°	6	1	380	1	8
380	3	2	625	2.5	5
380	2.5	2-3	685	2.5	3-4
400	1	8	750	3	3
480	1	8	860	4	2-3
500	1	8	950	7	2
550	1	8			

Si l'on opère alors à température constante ( $400 \leq T \leq 600$ ), on remarque que la fluorescence visible existe déjà pour la pression de  $3 \cdot 10^{-3}$  mm. et l'on peut donner les exemples suivants :

Tableau 2.

Pression	Int.	Pression	Int.
0.003	1	5	8
0.05	3	40	8
0.1	4-5	27	5
0.4	6-7	50	4
0.6	8	100	3
0.8	8	300	2
1	8	500	1
2	8		

## SÉRIES DE DOUBLETS.

43. Dans les tableaux suivants, nous donnons les valeurs mesurées, relatives aux séries de doublets excitées par les raies 3132, 3126, 2968 et 3655 Hg (voir clichés 3 à 7). Pour la série excitée par la raie 3132 Hg, les

mesures sont simplement indiquées à partir du quatrième terme positif, les trois premiers termes positifs et les trois anti-stokesiens tombant à l'intérieur des multiplets émis aussi par 3132 Hg et ne pouvant, avec une dispersion moyenne, y être retrouvés avec certitude. Pour les séries excitées par 3126 et 2968, on commence respectivement au sixième et au onzième terme positifs.

Tableau 3.

Série (A) de doublets, excitée par  $\lambda$  3132 Hg.

v	$\lambda$	$\Delta v$	Différences des fréquences	Int. (*)
29.884 - 29.873	3349,7 - 3347,5	19	679	5
29.175 - 29.195	3425,2 - 3427,6	20	Moy. = 682	4
Non mesuré.	—	—		
Très faible, non mesuré.	—	—	686	3
27.130 - 27.150	3685,9 - 3683	20	Moy. = 648	1
26.464 - 26.484	3778,7 - 3775,8	20		
Très faible, non mesuré.	—	—	649	?
25.167 - 25.187	3973,5 - 3970,3	20	640	1
Non mesuré (**).	—	env. 18		
23.879 - 23.897,6	4187,8 - 4184,5	18.6	Moy. = 629.3	1
Faible, non mesuré.	—	—		
22.620,9 - 22.637,8	4420,7 - 4417,4	16.9	626	5
21.994,5 - 22.012,5	4546,6 - 4542,8	18		
21.385,5 - 21.404,5	4676,1 - 4672,6	16	610	—
Quatre termes faibles, non mesurés.	—	—		—
		(***)	Moy. = 18	

(\*) Estimées visuellement.

(\*\*) La première composante est recouverte par 4078 Hg; pour cette raison, la mesure n'a pu être précisée.

(\*\*\*) On doit accorder beaucoup plus de confiance aux mesures relatives au spectre visible.

Il semble bien, d'après les valeurs mesurées et d'après le calcul de la position de la raie accompagnant la raie excitatrice, que la portion de 3192 Hg qui excite cette série appartient à une branche R du spectre d'absorption; autrement dit, lors de l'absorption, le nombre quantique de rotation passe de  $m$  à  $m - 1$ .

Tableau 4.

Série (B) de doublets excitée par  $\lambda$  3126 Hg.

$\nu$	$\lambda$	$\Delta\nu$	Dif. des fréq.	Int.
28 492 - 28 512	38087 - 3507,3	20	Moy. = 649	3
Très faible, non mesuré.	—	—		= 649
27.212 - ? (*)	—	—	Moy. = 650	
26.545,8 - 26.565,6	3767,4 - 3764,3	19,8		= 650
Très faible, non mesuré.	—	—	648,5	
25.246,9 - 25.263	3980,9 - 3938,35	16,4		644
24.598 - 24.615	4065,3 - 4032,55	17	641	
23.937 - 23.973,5	4174,15 - 4171,3	16,5		Moy. = 629
Très faible, non mesuré.	—	—	= 629	
22.699,1 - 22.714,7	4405,4 - 4402,5	15,6		629
22.070,1 - 22.085,9	4534,4 - 4527,8	15,8	608,5	
21.461,8 - 21.477,2	4659,5 - 4636,1	15,4		—
Quatre termes faibles, non mesurés.	—	—	Moy. = 16	

(\*) Recouverte par 3663 Hg.

L'examen à grande dispersion a montré que la seconde composante se trouve vers les ondes courtes : la partie de 3126 Hg qui excite la série B appartient donc à une branche R du spectre d'absorption.

Tableau 5.

Série (C) de doublets excitée par  $\lambda$  2968 Hg.

$\nu$	$\lambda$	$\Delta\nu$	Dif. des $\nu$ .	Int.
Très faible, env. 26.765	Env. 3736	—	665	0,5
Id. 26 100	Env. 3631	—		653
25.439,5 - 25.454,4	3930,9 - 3928,6	14,9	653	
24.786,9 - 24.801,6	4034,4 - 4032	14,7		Moy. = 646
Très faible, non mesuré.	—	—	631,6	
23.494,1 - 23.508,9	4236,4 - 4233,7	14,8		628,5
22.861,9 - 22.877,9	4374,1 - 4371	16	627	
22.233,6 - 22.249,2	4497,7 - 4494,5	15,7		Moy. = 16
21.608 - 21.623 (*)	4629 - 4624,4	20	—	

(\*) Mesure imprécise.

Tableau 6.

Série (D) de doublets excitée par  $\lambda$  3655 Hg (ou par 3650 Hg).

$\nu$	$\lambda$	$\Delta\nu$	Diff. des fréq.	Int.
28.748 - 28.782	3478,5 - 3474,4	34	702	1
28.046 - 28.080	3365,6 - 3361,3	34		2
TERMES ANTISTOKESIENS.				
26.675 - 26.707	3748,9 - 3744,4	32	679	3
25.995 - 26.030	3846,9 - 3841,7	35	675	5
25.320 - 25.353	3949,4 - 3944,3	33	700	6
24.621 - 24.654	4061,6 - 4056,1	33	664	2
23.957 - 24.989	4174,1 - 4168,5	32	625	5
23.332 - 23.365	4285,9 - 4279,9	33		2
Moy. = 33				
TERMES POSITIFS.				

On ne peut décider avec certitude si la raie excitatrice est 3655 Hg (dans ce cas la raie d'absorption 3655 appartenait à une branche R) ou 3650 Hg (qui appartenait à une bande P) (voir photo n° 6).

44. CONDITIONS D'APPARTIEN (\*). — Les séries A et B, déjà observables pour  $p = 0,05$  mm., sont très intenses pour  $0,5 \leq p < 2(1)$  mm. et sont présentes jusqu'à  $p = 500$  mm. La série C, plus intense que les deux autres

(\*) La question de l'influence de la température et de la pression sera examinée avec plus de détails, plus loin.

aux basses pressions ( $p < 1$  mm.), diminue rapidement d'intensité pour  $p > 1$  mm. Quant à la série D, elle paraît la plus intense pour des pressions de l'ordre de 15 à 20 mm. et des températures comprises entre 600° et 800° C.; elle est très faible pour une pression de 1 mm., alors que toutes les autres séries sont déjà alors à leur maximum d'intensité (voir clichés 8-9).

45. NOMBRES QUANTIQUES DE ROTATION DES MOLÉCULES EXCITÉES DONNANT LIEU AUX SÉRIES DE DOUBLETS. — Pour décider si ces doublets ne sont pas dus à des séries de résonance voisines, nous les avons examinés à grande dispersion (environ 1 Å/mm dans les régions étudiées) (voir photo n° 7); ceci nous était rendu possible grâce à la très grande puissance de l'illumination, les expositions étant seulement de deux à trois heures. Les composantes des doublets se sont montrées simples; les doublets observés étaient donc bien des doublets de rotation. Sinon, la valeur déduite pour le moment d'inertie J du soufre S<sub>2</sub> serait beaucoup trop grande.

L'examen du spectre d'absorption de S<sub>2</sub> a conduit Teves (\*) à la valeur approximative

$$J = 13,10 \cdot 10^{-40} \text{ C. G. S.}$$

du moment d'inertie de la molécule diatomique de soufre. Si nous appliquons la formule tirée de l'ancienne théorie des quanta, savoir

$$\Delta\nu = \frac{m'h}{2\pi^2 J},$$

on trouve

$$\Delta\nu = 8,1 m' \text{ cm}^{-1} \text{ environ.}$$

(\*) Teves, Thèse de doctorat, Zürich, 1927, p. 96.

La série D correspondrait au nombre quantique  $m' = 4$ ; les séries A, B et C au nombre  $m' = 2$ .

Nous reviendrons plus loin sur cette question; les valeurs  $m' = 4$  et 2 sont loin d'être sûres; car, d'une part, la Mécanique ondulatoire a modifié la formule du  $\Delta v$  et, d'autre part, la valeur de J donnée par Teves est fortement sujette à caution.

#### SÉRIES DE MULTIPLETS.

**46.** Outre ces séries de doublets, dont la structure s'est montrée relativement simple, les clichés mettent en évidence des groupes de raies beaucoup plus complexes, mais qui forment néanmoins manifestement des séries à termes multiples. L'analyse à forte dispersion de ces termes montre leur très grande complexité, un groupe ayant par exemple montré 31 raies (voir chapitre suivant). Par l'excitation puissante que nous utilisons, on pouvait étudier cinq de ces séries excitées par les raies  $\lambda$  3132,  $\lambda$  3126,  $\lambda$  3022,  $\lambda$  2968 et  $\lambda$  2894 Hg (voir clichés 1 à 12).

**47. SÉRIE DE MULTIPLETS EXCITÉE PAR LA RAIE  $\lambda$  3132 Hg (\*)**. — Cette série, qui est la plus intense, s'étend très loin dans le spectre visible. On a observé trois groupes anti-stokesiens (le troisième extraordinairement faible) et vingt groupes positifs. Les molécules qui émettent ces groupes de résonance sont donc au moins à l'état de vibration initiale  $\bar{p} = 3$ .

(\*) Cette raie est plutôt un doublet, dont les composantes d'égale intensité sont distantes de  $\Delta v = 2,9$  cm<sup>-1</sup>; voir chapitre suivant.

Tableau 7.

Aspect à dispersion moyenne.	Fréquences.	Intensités (*) des composantes.	Intensité d'ensemble.
GROUPES ANTI-STOKESIENS.			
1 6 raies très voisines.	De 32.620 à 32.680	Irrégulières.	7
2 4 raies fines.	De 33.333 à 33.413	Id.	7
3 4 raies très faibles.	Environ de 34.040	Égales.	1
GROUPES POSITIFS.			
0 Voir plus loin (grande dispersion).	—	—	8
1 Id.	De 31.188 à 31.250	—	7
2 4 raies fortes et nombreuses faibles.	De 30.408 à 30.530	Égales.	3
3 6 raies fortes et plusieurs faibles.	De 29.780 à 29.833	Irrégulières.	5
4 4 raies fortes et plusieurs faibles.	De 29.102 à 29.162	Égales.	6
5 6 raies fortes et plusieurs faibles.	28.404, 28.492, 28.448, 28.464, 28.477, 28.495	3, 1, 1, 1, 1, 2	5
6 4 raies.	De 27.732 à 27.805	Irrégulières.	3
7 4 raies.	De 27.083 à 27.153	Id.	3
8 4 raies.	De 26.400 à 26.465	Égales.	5
9 5 raies.	De 25.721 à 25.783	Irrégulières.	4
10 3 raies visibles faibles (entourant 3884 Hg).	De 25.075 à 25.112	Id.	1
11 4 raies.	De 24.447 à 24.479	Id.	2
12 6 raies fortes et nombreuses raies faibles.	23.781, 23.767, 23.803, 23.814, 23.816, 23.833	Sensiblement égales.	6
13 Voir plus loin (gr. disp.) (5 raies fortes et nombreuses raies faibles).	23.123, 23.147, 23.162, 23.177, 23.192	4, 3, 5, 4, 4	7

(\*) Remarquons déjà que les intensités relatives varient avec la pression (voir plus loin).

Tableau 7 (suite).

	Aspect à dispersion moyenne.	Fréquences.	Intensités (*) d'ensemble des composantes, semblé.	Intensité d'ensemble.
14	6 rates.	22.510, 22.514, 22.525, 22.535, 22.540, 22.555	1,5-2-1-0,5-1-2	3
15	Très faible.	Non mesuré.	—	1
16	4 rates fortes et 1 faible.	21.244, 21.255, 21.269, 21.283, 21.296	1-1,5-0,5-3-3	4
17	4 rates.	20.639, 20.652, 20.671, 20.685	1,5-1-2-2	3
18	4 rates.	Vers 20.070	Id.	3
19	Faible, 4 rates.	Non mesuré.	Id.	3
20	Id.	Id.	Id.	2

A grande dispersion, on a examiné le premier terme antistokesten et les termes positifs n<sup>os</sup> 0, 1, 2, 3, 4, 5, 12, 13; tous ont montré, outre les rates indiquées dans le tableau, de nombreuses autres rates plus faibles.

*Remarque.* — Il ne résulte pas de la théorie exposée au chapitre III que le terme coïncidant avec la rate excitatrice ou que les termes immédiatement voisins aient l'intensité maximum; comme niveau final, le niveau  $p$  n'est en effet pas privilégié par rapport aux autres. Cependant, c'est ce qu'on observe dans toutes les séries de résonance du soufre. Cela provient de ce que l'on n'examine jamais que les séries de résonance assez intenses, c'est-à-dire telles que le passage  $\bar{p} \rightarrow p'$  soit assez fréquent dans l'absorption; il en résulte aussi que le passage  $p' \rightarrow \bar{p}$  est fréquent dans l'émission.

(\*) Remarquons déjà que les intensités relatives varient avec la pression (voir plus loin).

48. SÉRIE DE MULTIPLETS EXCITÉE PAR LA RATE  $\lambda$  3126 Hg. — Pour cette série, on a observé trois termes antistokestens (le troisième est à peine visible) et treize groupes positifs. A partir du treizième groupe, les intensités deviennent trop faibles pour permettre les mesures.

Tableau 8.

	Aspect à dispersion moyenne.	Fréquences.	Intensités des composantes, semblé.	Intens. d'ensemble.
GROUPES ANTISTOKESTENS.				
1	2 rates fortes et 1 faible.	32.704, 32.729, 32.760 (?)	4 - 4 - 1	4
2	Id.	33.414, 33.437, ?	4 - 4 - 1	4
3	Large et extrêmement faible.	Vers 34.100	—	0.5
GROUPES POSITIFS.				
0	Voir plus loin (gr. disp.)	—	—	—
1	Id.	De 31.278 à 31.297	—	4
2	2 rates fortes et plusieurs faibles.	30.586 - 30.614	3 - 3	3
3	2 rates.	Vers 33.42 Hg	1 - 1	1
4	2 rates fortes et 1 faible.	29.494, 29.225, 29.251	3 - 3 - 2	4
5	4 rates.	28.527, 28.550, 28.572, 28.596	6 - 2 - 2 - 3	3
6	Id.	De 27.830 à 27.900	Égales.	2
7	2 fortes et 1 plus faible.	27.212, 27.237; 3 <sup>e</sup> rate voisine de 3663 Hg	3 - 3 - 2	4
8	2 rates.	26.464, 26.486	1 - 1	1
9	Très faibles.	Non mesurés.	—	0
10	Id.	Id.	—	0
11	4 rates.	De 24.533 à 24.564	Égales.	2
12	Id.	De 23.900 à 23.937	Id.	1
13	Très faible.	Non mesuré.	—	0.5

49. SÉRIE DE MULTIPLIETS EXCITÉE PAR  $\lambda$  3022 Hg. — On a observé trois groupes antistokesiens et huit positifs. A partir de ce groupe, les mesures devenaient impossibles.

Tableau 9.

Aspect à dispersion moyenne.	Fréquences.	In ensités des composantes.	Intens. d'ensemble.
1 5 ou 6 raies.	De 33.782 à 33.875	Égales.	3
2 4 raies.	34.510 - 34.530 - 34.579 - 34.605	Id.	3
3 3 raies (*) ou 2 raies.	35.304 - 35.319 - 35.343 ou 35.180 - 35.238	2 - 1 - 2 ou 1 - 2	2 2
GROUPES ANTISTOKESIENS.			
GROUPES POSITIFS.			
1 7 raies (**).	32.375 - 32.397 - 32.441 32.467 - 32.501 - 32.530 - 32.551	1 - 3 - 2 - 2 - 1,5 - 1 - 2,5	3
2 6 raies (***)	De 31.659 à 31.632	Irrégulière.	3
3 6 raies.	30.954 - 30.968 - 31.003 - 31.021 - 31.031 - 31.061	3 - 3 - 1 - 0,5 - 3 - 3	3
4 4 raies.	De 30.250 à 30.320	0,5 - 0,5 - 1 - 1	1
5 6 raies.	29.617 - 29.638 - 29.655 - 29.676, 29.698 - 29.721	3 - 3 - 2 - 1 - 3 - 5	3
6 Faible.	Non mesuré.	—	0,5
7 4 raies.	Id.	—	0,5
8 3 raies.	Vers 27.550	—	0,5

(\*) A cause de la superposition de la série excitée par 2894 Hg. il y a incertitude sur ce groupe.

(\*\*) Il est malaisé de déterminer où finit (3022)<sub>+</sub> et où commence (2167)<sub>+</sub>.

(\*\*\*) Voir enregistrement microphotométrique au chapitre suivant.

50. SÉRIE DE MULTIPLIETS EXCITÉE PAR  $\lambda$  2968 Hg. — On a observé 1 groupe antistokesien et 9 stokesiens.

Tableau 10.

Aspect à dispersion moyenne.	Fréquences.	Intensités des composantes.	Intens. d'ensemble.
1 3 raies.	34.331 - 34.381 - 34.429	4 - 4 - 2	4
GROUPE ANTISTOKESIEN.			
1 5 raies.	De 32.984 à 33.039	Irrégulières.	6
2 6 raies fortes et plusieurs faibles.	32.919 - 32.944 - 32.968 - 32.290 - 32.316 - 32.352	Id.	3
3 Voir grande dispersion.	—	—	4
4 5 raies.	De 30.842 à 30.940	2 - 2 - 2 - 1 - 3	3
5 6 raies.	De 30.435 à 30.250	Irrégulières.	4
6 4 raies.	29.495, 29.536, 29.560, 29.576	2 - 2 - 3 - 5	5
7 Groupe compact.	De 28.632 à 28.710	—	4
8 3 raies.	27.932, 27.958, 27.987	Égales.	3
9 ?	Proche de 3685 Hg	—	—

51. SÉRIE DE MULTIPLIETS EXCITÉE PAR  $\lambda$  2894 Hg. — Pour le groupe antistokesien de cette série, il y a la même indétermination que pour (3022)<sub>+</sub>. On a observé 8 groupes positifs.



Tableau 11.

GROUPES POSITIFS.

	Aspect à dispersion moyenne.	Fréquences.	Intensités des composantes.	Intens. d'en-semble.
1	Incertain (*).	—	—	—
2	4 raies.	33.143, 33.169, 33.203 33.244	—	3
3	Groupe compact.	Non mesuré.	—	2
4	4 raies.	De 31.800 à 31.860	—	1
5	Id.	De 31.090 à 31.160	—	0,5
6	Id.	De 30.360 à 30.480	—	0,5
7	2 raies.	29.744 - 29.766	—	0,5
8	Id.	Vers 29.080	1 - 0,5	0,5

### Variations du spectre de résonance avec la pression et la température.

**52. VARIATION DES INTENSITÉS RELATIVES DES DIFFÉRENTES SÉRIES.** — Nous avons déjà signalé précédemment (n° 44) que les différentes séries de doublets ont leur maximum d'intensité à des conditions différentes. La différence entre les séries A (excitée par 3131), B (due à 3126) et C (due à 2968) est illustrée par le microphotogramme ci-dessous (fig. 5). Pour  $p = 1$  mm., la série C est nettement plus intense que les séries A et B; au contraire, pour  $p = 10$  mm., elle est la plus faible.

L'influence de la température est également nette, quoique moins importante que celle de la pression.

(\*) A cause de (3022)+.

A pression constante, une augmentation de température (à partir de 400°) provoque une diminution de la série C relativement aux séries A et B. Pour  $p \sim 1$  mm et  $T \sim 400^\circ$ , la série C est plus intense que A et B; pour

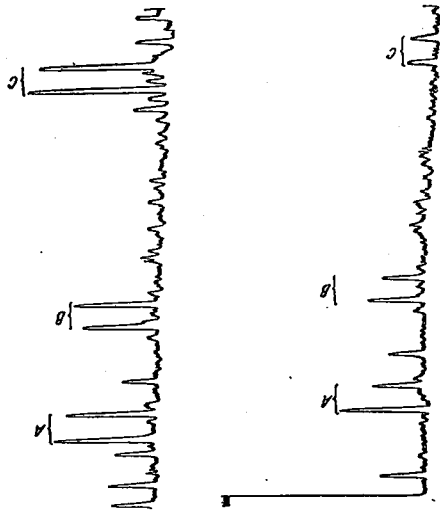


FIG. 5.

$p \sim 1$  mm. et  $T \sim 580^\circ$ , les trois séries sont sensiblement égales. La série C semble donc correspondre à un niveau de vibration initial  $\bar{p}$  inférieur à celui des séries A et B. Cela est bien d'accord avec le fait que les séries (de multiplets) excitées par 3132 et 3126 Hg montrent trois termes antistokesiens, alors que la série due à 2968 Hg n'a qu'un antistokesien.

Revenons au fait qu'une augmentation de pression diminue l'intensité de la série C par rapport à celle de A et B. Une augmentation de pression diminue donc le nombre de molécules à l'état de vibration le plus bas;

les chocs intermoléculaires augmentent la proportion des molécules à l'état vibratoire  $\bar{p}_1$  correspondant aux séries A et B, par rapport aux molécules d'état vibratoire  $\bar{p}_2$  ( $\bar{p}_2 < \bar{p}_1$ ) émettant la série C.

**53. VARIATIONS OBSERVÉES À L'INTÉRIEUR DES SÉRIES DE RÉSONANCE.** — La variation la plus intéressante est celle qui se produit dans les intensités relatives des composantes des doublets de rotation. C'était la première fois

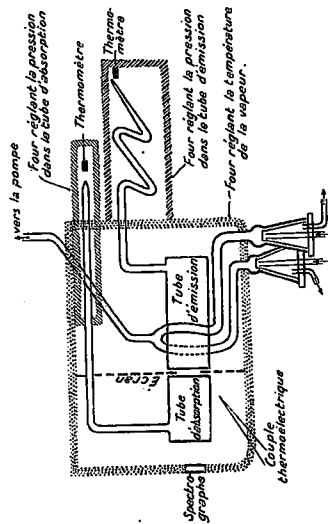


FIG. 5.

qu'une telle variation était observée (\*). Une étude systématique nous a montré que cette variation a lieu parallèlement pour tous les termes de la même série; nous ne l'avons d'ailleurs pas observée pour toutes les séries.

Les exemples les plus typiques sont fournis par les séries de doublets excitées par les raies du mercure 3132 Å (série A) et 3126 Å (série B). Nous avons exa-

(\*) P. SWINGS, *Bull. Acad. polonaise*, série A, décembre 1929, 620. — *C. R.*, Paris, 190, 963, 1930. — *ZS für Physik*, 81, 698-698, 1930.

miné en particulier les doublets 4546-4543 (doublet A) et 4531-4528 (doublet B). Sur la même plaque et toutes les autres conditions restant constantes (\*), nous avons photographié ces doublets à grande dispersion (4 Å par mm.) pour les pressions de 1 mm. et de 10 mm. Nous avons alors tracé au microphotomètre Moll les enregistrements microphotométriques (fig. 5). Ceux-ci montrent que dans le doublet A le rapport des intensités des composantes augmente lorsque la pression croît; pour le doublet B la composante de plus grande longueur d'onde, qui à la basse pression était moins intense que l'autre composante devient plus intense aux pressions plus élevées. Ces variations étaient d'ailleurs visibles directement sur le cliché.

Une série de clichés nous a montré que pour la série A les composantes  $C_1$  et  $C_2$  des doublets sont d'intensité sensiblement égale pour  $p < 0,4$  mm; lorsque la pression  $p$  augmente, la composante  $C_1$  de plus grande longueur d'onde devient de plus en plus intense par rapport à  $C_2$  et lorsque  $p$  est de l'ordre de 50 mm., la composante  $C_1$  est devenue beaucoup plus forte que  $C_2$ . Un phénomène analogue a été observé pour la série B.

Le phénomène observé peut-il être attribué à une réabsorption par la vapeur de soufre? Cette explication est très peu vraisemblable, la variation d'intensité relative étant la même pour tous les doublets d'une même série et ne correspondant pas au spectre d'absorption connu de la vapeur de soufre.

Néanmoins, afin d'examiner cette influence, nous avons placé devant le tube de résonance  $T_1$ , dans le même four électrique, un autre récipient  $T_2$  à parois plan-parallèles,

(\*) Nous nous trouvons ainsi dans les conditions sensimétriques idéales.

contenant du soufre et dont on pouvait également faire varier la pression (fig. 6). Des diaphragmes convenables rendaient impossible l'excitation de la vapeur de soufre de  $T_2$  par la lumière de l'arc au mercure;  $T_2$  servait uniquement pour l'absorption. Dans le tube  $T_1$ , la vapeur était à la pression de 1 mm.; dans  $T_2$ , la pression a varié de 5 à 20 mm. Le tube  $T_2$  n'a produit aucune variation dans l'intensité relative des composantes des doublets A et B. (Voir cliché n° 13.)

Ce résultat indique que le rapport des probabilités d'émission des composantes des doublets de rotation est fonction de la pression.

*Autrement dit, LES PROBABILITÉS POUR QUE LA MOLÉCULE EXCITÉE PASSE DU NOMBRE QUANTIQUE DE ROTATION  $m'$  AUX NOMBRES QUANTIQUES  $m' - 1$  ET  $m' + 1$  NE SONT PAS ÉGALES ET LE RAPPORT DE CES DEUX PROBABILITÉS DÉPEND DE LA PRESSION.*

Une augmentation de la température de la vapeur, à densité constante, produit un effet analogue à l'augmentation de pression, quoique beaucoup plus faible. Si l'on compare les spectres de résonance pris à 400°C. et 580°C., toutes les autres conditions restant les mêmes, on remarque que la composante  $C_1$  des doublets A et B augmente par rapport à la composante  $C_2$ .

Une variation analogue, quoique plus faible également, se produit à l'intérieur des multiplets lorsque la pression varie. Ainsi, dans le sextuplet de 4203,5 à 4196,6 [(3132)<sub>+12</sub>], au fur et à mesure que la pression augmente, la différence d'intensité entre les raies extrêmes et les raies centrales s'accroît. Mais on ne peut en tirer de conclusion nette, comme pour les doublets A et B; car, comme nous le montrerons plus loin, les multiplets semblent être dus à la superposition de plusieurs séries

et ces séries différentes peuvent varier en intensité relative lorsque la pression varie.

Au fur et à mesure que la pression augmente et à cause de la réabsorption, la partie violette extrême disparaît beaucoup plus vite que la partie de plus grande longueur d'onde. Nous avons mis en évidence cette réabsorption par l'expérience schématisée sur la figure 6. Ainsi pour  $p \sim 4$  mm., les 2 groupes (3132)<sub>+12</sub> et (3132)<sub>+12</sub> sont d'intensités tout à fait comparables; pour  $p > 10$  mm., le groupe (3132)<sub>+12</sub> disparaît beaucoup plus vite que (3132)<sub>+12</sub> (voir cliché n° 13). C'est ce qui a fait croire à Mc Lennan, Walerstein et Smith (voir n° 36) que la région d'activation des molécules de soufre se trouve vers  $\lambda = 4050$  Å, ces auteurs travaillant avec des vapeurs saturées de soufre, c'est-à-dire à des pressions supérieures à 20 mm.

**54. NOUVELLES SÉRIES DE RÉSONANCE DU SOUFRE.** — M. Genard a obtenu tout récemment, au laboratoire d'Astrophysique de l'Université de Liège, plusieurs nouvelles séries de résonance, excitées par des raies de Cu, de Ag et de Mg. Ces séries sont actuellement (\*) à l'étude et serviront en particulier à dresser le schéma des niveaux de vibration de  $S_2$  (\*\*). Elles feront l'objet d'une prochaine publication.

(\*) 15 juin 1930.

(\*\*) M. Rompe, de Berlin, vient de nous signaler (15 juin 1930) qu'il a dressé ce schéma; son travail n'est pas encore publié.

## CHAPITRE VII

Étude des multiplets de résonance à grande dispersion.

55. L'illumination très intense utilisée nous a permis d'examiner à grande dispersion toute une série de groupes complexes.

Un des premiers groupes examinés fut le 14<sup>e</sup> groupe complexe positif, excité par 3132 Hg. A faible dispersion, ce groupe se montrait composé de 5 raies d'intensité sensiblement égale. A grande dispersion (1 Å par mm), on y distinguait nettement 31 raies d'intensités très

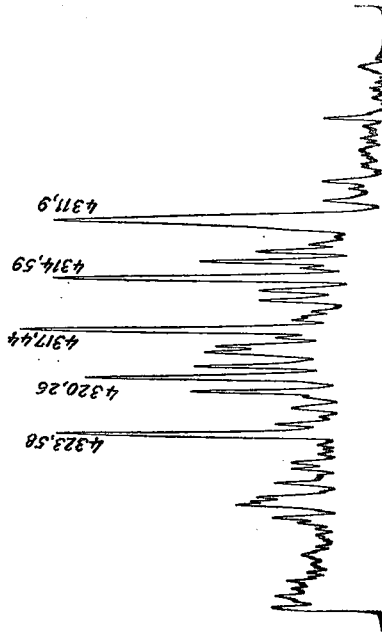


FIG. 7.

diverses dont nous donnons les  $\nu$  et  $\lambda$  dans le tableau suivant (voir cliché 10). Nous donnons aussi le microphotogramme de ce groupe, pris au microphotomètre à pile thermo-électrique de Moll (fig. 7).

Tableau 12.

$\nu$	$\lambda$	Intensités	$\nu$	$\lambda$	intensités
23.102.1	4323.58	1	23.159.6	4317.86	1
23.103.8	4323.29	1	23.161.8	4317.44	12
23.107.7	4321.56	1.5	23.164.9	4316.87	0.5
23.108.8	4321.35	1.5	23.171.2	4315.69	2
23.110.5	4321.04	1.5	23.174.1	4315.15	2
23.115.3	4320.44	1.5	23.177.1	4314.59	11
23.118.8	4323.47	1.5	23.179.8	4314.1	1
23.120.8	4323.41	1.5	23.182	4313.69	3
23.129	4323.58	10	23.184.9	4313.15	2
23.132.5	4323.91	2	23.187	4312.75	1
23.140.9	4321.35	1	23.191.6	4311.9	10
23.142.7	4321.00	3	23.192.6	4311.71	2
23.146.7	4320.26	8	23.197.5	4310.8	0.5
23.150.5	4319.56	3	23.203.3	4309.73	1
23.153.1	4318.70	2	23.221.6	4308.33	0.5
23.157	4318.35	2			

Tous les autres groupes ont montré une complexité du même genre. On s'en rendra encore compte au moyen du microphotogramme reproduit plus loin et relatif à toute une région du spectre ultra-violet (fig. 8).

Une complexité du même type, quoique un peu moins grande, avait déjà été observée par Kessel (\*) dans le spectre de résonance du tellure, et il eût été intéressant

(\*) KESSEL, C. R., Paris, 198, 94, 1929 et C. R. Soc. polon. de Physique, vol. IV, fasc. 2, 183, 1929.

d'en trouver une explication. D'ailleurs, dans ses premiers essais avec une lampe non refroidie et à fort régime, Wood (voir chapitre IV) avait également trouvé des complexes dans l'iode.

Causes physiques pouvant expliquer la présence de multiplets.

56. I. — LA RAIE EXCITATRICE RECOUVRE PLUSIEURS RAIES D'ABSORPTION. — C'était l'explication qu'avait donnée Wood pour les multiplets observés dans l'iode. Cependant, pour le tellure et le soufre, il semblait difficile d'expliquer de cette façon la multiplicité des termes, car l'examen à grande dispersion du spectre de résonance du tellure n'avait pas montré à Kessel d'arrangement en doublets et nos premiers essais sur le soufre, dans le domaine visible, ne nous avaient non plus montré aucune ordonnance (\*).

57. II. — LA MOLÉCULE POSSÈDE PLUSIEURS AXES DE ROTATION. — Nous avons vu au chapitre II que si l'on désigne par  $J_1$  et  $J_2$  les deux moments d'inertie correspondant aux deux axes de rotation situés dans le plan perpendiculaire à la ligne des noyaux, on a dans l'ancienne théorie des quanta

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2} \left[ \frac{(m_1 + m_2)^2}{J_1} - \frac{m_3^2}{J_2} \right],$$

$m_1, m_2$  et  $m_3$  étant des nombres entiers.

Une complication analogue existe dans la nouvelle théorie des quanta (\*\*), et cela devrait se répercuter dans

(\*) P. SWANES, *Bull. Acad. polonaise des Sciences*, décembre 1929, 616.

(\*\*) Voir, par exemple, MACKE, *Bandenspektira und ihre Bedeutung für die Chemie*, 4.

le spectre de résonance par une multiplicité plus grande des raies de rotation.

58. III. — EXCEPTION AU PRINCIPE DE SÉLECTION ( $m' - m = \pm 1$ ).

a) *Influence des chocs.* — Si aux vapeurs d'iode on ajoute de l'hélium, le spectre de résonance s'affaiblit et des bandes y apparaissent; déjà pour une pression de 40 mm. d'He, il ne reste plus que les bandes. On explique cette évolution par le fait que dans les collisions de la molécule  $I_2$  avec les atomes He, le principe de sélection n'est plus valide pour l'énergie de rotation; de sorte que l'on peut avoir

$$m' - m = \pm 1, \pm 2, \dots$$

Remarquons aussi que par chocs (énergie ajoutée ou soustraite) il peut y avoir modification des états de vibration et de rotation.

L'adjonction d'autres gaz (air, gaz carbonique, ...) ou vapeurs (éther, ...), l'iode elle-même (en travaillant à saturation à plus haute température) agissent d'une façon analogue.

L'évolution du spectre de résonance de  $S_2$  vers le spectre de bandes n'a pas encore été étudiée jusqu'ici, par adjonction de gaz étrangers (\*).

b) *Hypothèse de Heurlinger.* — Heurlinger a montré (\*\*), que si les noyaux ne sont pas reliés par des forces suffisamment élastiques, les passages  $m' - m = \pm 2, \pm 3, \dots$  ne sont pas absolument interdits dans le spectre de rotation, mais sont seulement moins probables.

(\*) M. Rompe, de Berlin, vient de nous signaler (15 juin 1930) qu'il a commencé l'étude de cette évolution.

(\*\*) HEURLINGER, *ZS für Ph.*, 1, 82-91.

c) *Influence.* — Trois cas peuvent se présenter :

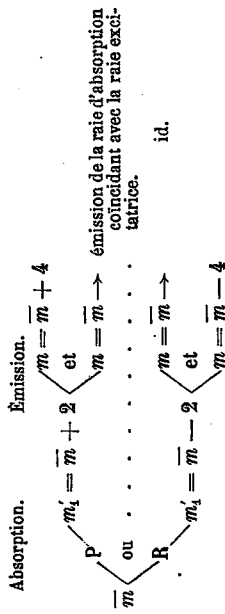
1° Il y a exception au principe de sélection dans l'absorption et l'émission;

2° Il y a seulement exception dans l'absorption;

3° Seulement dans l'émission.

Nous allons examiner successivement ces trois cas, en nous plaçant seulement dans l'hypothèse où le nombre quantique de rotation varie de deux unités.

1° *La perturbation existe à la fois dans l'absorption et l'émission.* — Le nombre quantique  $\bar{m}$  des molécules non excitées peut alors subir les modifications suivantes :



Il y a toujours émission de la raie d'absorption coïncidant avec la raie excitatrice. L'écartement du doublet correspondant vaut (\*)

$$\Delta\nu = B'm_i(m_i + 4) - B(m_i - 2)(m_i - 4) - [B'm_i(m_i + 4) - B(m_i + 2)(m_i + 3)] = 8B\left(m_i + \frac{1}{2}\right).$$

Remarquons qu'il est impossible de trouver un doublet normal correspondant à un nombre quantique  $m'$  et qui donnerait le même intervalle des composantes. Il faudrait en effet écrire

$$4B\left(m' + \frac{1}{2}\right) = 8B\left(m_i + \frac{1}{2}\right).$$

(\*) Nous utilisons les formules déduites de la mécanique ondulatoire.

D'où

$$m' = 2m_i + \frac{1}{2},$$

ce qui est impossible.

Le doublet normal dont l'écartement  $\Delta\nu$  serait le plus voisin de  $\Delta_{1\nu}$  correspond à  $m' = 2m_i$ . Le  $\Delta\nu$  vaut alors

$$\Delta\nu = 4B\left(2m_i + \frac{1}{2}\right);$$

d'où

$$\Delta_{1\nu} - \Delta\nu = 2B = \frac{h}{4\pi^2 J} = \frac{55,4}{i} \text{ cm}^{-1}.$$

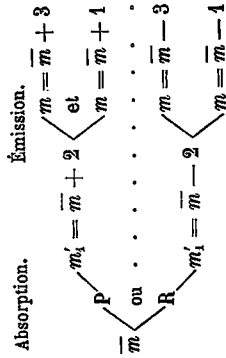
Si les deux doublets  $\Delta\nu$  et  $\Delta_{1\nu}$  tombent du même côté de la raie excitatrice, il y aura donc entre les composantes extrêmes une distance

$$2B \equiv \frac{55,4}{i} \text{ (cm}^{-1}\text{)}.$$

Cette distance est d'ailleurs indépendante de  $m'$ .

2° *La perturbation existe seulement dans l'absorption.*

— On a le schéma suivant :



Il n'y a jamais émission de la raie d'absorption coïn-

cidant avec la raie excitatrice. L'écartement des composantes du doublet est

$$4B \left( m_1 + \frac{1}{2} \right).$$

Pour déterminer les écarts par rapport à la raie excitatrice, il faut considérer séparément les deux cas :

a)  $\bar{m} \rightarrow \bar{m} + 2$ . Les différences entre les fréquences des raies émises et la fréquence absorbée sont (en supposant B constant)

$$\begin{aligned}
& B(\bar{m} + 2)(\bar{m} + 3) - B\bar{m}(\bar{m} + 1) \\
& - [B(\bar{m} + 2)(\bar{m} + 3) - B(\bar{m} + 3)(\bar{m} + 4)] = 6B(\bar{m} + 2) \\
& B(\bar{m} + 2)(\bar{m} + 3) - B\bar{m}(\bar{m} + 1) \\
& - [B(\bar{m} + 2)(\bar{m} + 3) - B(\bar{m} + 1)(\bar{m} + 2)] = 2B(\bar{m} + 1).
\end{aligned}$$

b)  $\bar{m} \rightarrow \bar{m} - 2$ . On trouve de même

$$-6B(\bar{m} - 1)$$

et

$$-2B\bar{m}.$$

Les deux composantes émises tomberont donc toujours du même côté de la raie excitatrice; elles tomberont d'ailleurs d'un côté ou de l'autre de cette raie suivant qu'on a la branche P ou R.

Exprimons les écarts  $\Delta'_{\nu}$  en fonction de  $m'_1$ :

$$P \begin{cases} 6B m'_1 & (1) \\ 2B m'_1 - 2B & (2) \end{cases} \quad R \begin{cases} -(6B m'_1 + 6B) & (3) \\ -(2B m'_1 + 4B) & (4). \end{cases}$$

La raie (1) sera confondue avec la seconde composante

du doublet normal  $m' = \frac{3}{2} m'_1 + \frac{1}{2}$  si  $m'_1$  est impair. De même :

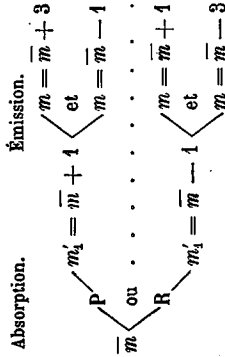
pour (2), superposition avec  $m' = \frac{m'_1}{2} - 1$ , si  $m'_1$  pair;

pour (3), id.  $m' = \frac{3}{2} m'_1 + 1$ , si  $m'_1$  pair;

pour (4), id.  $m' = \frac{m'_1}{2} + \frac{1}{2}$ , si  $m'_1$  impair.

Dans les autres cas, ces raies apparaîtront comme « anormales » et l'on voit aisément que si l'on cherche les  $m'_1$  donnant les  $\Delta_{\nu}$  les plus voisins des  $\Delta'_{\nu}$  trouvés ici, les différences  $\Delta'_{\nu} - \Delta_{\nu}$  sont égales à 0 ou 2B. D'ailleurs 2B est la moitié de la distance séparant les composantes extrêmes de deux doublets normaux de nombres quantiques de rotation successifs.

3° La perturbation existe seulement dans l'émission. — On a alors



Il n'y a jamais émission de la raie d'absorption coïncidant avec la raie excitatrice. L'écartement du doublet est

$$8B \left( m'_1 + \frac{1}{2} \right).$$

Quant aux écarts par rapport à la raie excitatrice, ils valent

$$P \begin{cases} -2B\bar{m} \equiv -(2Bm_i - 2B) \\ 6B(\bar{m} + 2) \equiv 6Bm_i + 6B \end{cases} \quad R \begin{cases} 2B(\bar{m} + 1) \equiv 2Bm_i + 4B \\ -6B(\bar{m} - 1) \equiv -6Bm_i \end{cases}$$

Une composante du doublet tombe toujours d'un côté de la raie excitatrice; l'autre composante de l'autre côté.

Suivant que  $m_i$  sera pair ou impair, les composantes pourront ou non coïncider avec des raies « normales ». En tout cas, si l'on cherche les valeurs de  $m'$  telles qu'on se rapproche le plus possible des raies dues à une exception au principe de sélection, il y aura une différence de fréquences égale à 0 ou 2B.

*En résumé* : Considérons le voisinage de la raie excitatrice et examinons deux doublets de rotation correspondant à deux nombres quantiques successifs et à la même branche; une de leurs composantes est toujours confondue avec la raie excitatrice. Si à mi-distance entre les deux autres composantes de ces doublets on trouve une raie, on sera en droit de l'attribuer à une dérogation au principe de sélection.

Comme les chocs sont assez rares aux pressions où l'on étudie le spectre de résonance, ces raies « anormales » devront être faibles par rapport aux raies de rotation et leur intensité devra fortement varier avec la pression.

**59. IV. — INFLUENCE DES ISOTOPES.** — Les recherches des isotopes au moyen des spectres de bandes (\*) ont été

(\*) Pour une discussion très complète de l'effet « isotope » dans les spectres de bandes, voir : MACKE, *Baudenspektren und ihre Bedeutung für die Chemie*; et BRAGE, *Recent Work on Isotopes in Band Spectra* (Congrès de Bristol).

Pour les références jusqu'en 1926, voir : LOOMIS, chap. V du *Report on the National Research Council on Molecular Spectra in Gases*.  
Lire aussi : GIANOUK and JOHNSTON, *Nat.*, 123, 318, 1929 et 123, 331, 1929

activement poussées pendant ces dernières années. Les spectres de bandes se sont révélés le complètement extrêmement utile du spectrographe de masses d'Aston.

a) *Influence sur les termes de vibration.* — Considérons une molécule formée de deux atomes de masses  $M_1$  et  $M_2$ . La fréquence  $\nu$  des vibrations est déterminée par

$$\nu = \sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

$f$  étant un coefficient provenant de la force élastique et  $\mu$  étant donné par

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}$$

Supposons que  $M_2$  ait deux isotopes  $M'_2$  et  $M''_2 + \Delta M_2$  et considérons les deux sortes de molécules ( $M_1, M'_2$ ) et ( $M_1, M''_2 + \Delta M_2$ ). Comme l'a montré Kratzer (\*),  $f$  ne dépend pas des masses et l'on obtient par un calcul très simple

$$\frac{\nu'}{\nu''} = 1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{M_1 \cdot \Delta M_2}{M'_2 \cdot (M_1 + M'_2)}$$

Cette formule a été vérifiée dans le cas du chlore. Imes a observé (\*\*) dans la bande  $\lambda \sim 1,75 \mu$  du spectre infrarouge (de vibration) de HCl une série de lignes faibles entre les lignes principales. Cette dualité est parfaitement expliquée par l'isotopie de Cl. Les lignes principales sont

(isotopes 47 et 48 de O). — BARCOCK, *Proc. Nat. Acad.*, 15, 471, 1929. — BRAGE, *Nat.*, 124, 43, 1929. — KING and BRAGE, *Nat.*, 124, 427, 1929 (isotope de O). — JEVONS, *Proc. Roy. Soc. A.*, 110, 365, 1926 (examen du spectre de bandes de SnCl).

(\*) KRATZER, *ZS für Ph.*, 3, 289 et 460, 1920.

(\*\*) IMES, *Astrophys. Journal*, 50, 251, 1919.



dues à HCl (35) et les plus faibles à HCl (37). Le calcul de la distance d'un couple de lignes donne 13,54 Å; l'observation a donné 14 Å. L'accord est parfait,

b) *Influence sur les termes de rotation.* — On sait que l'énergie de rotation est donnée par

$$E_r = \frac{m(m+1)h^2}{8\pi^2J}$$

Pour deux molécules ( $M_1, M_2'$ ) et ( $M_1, M_2 + \Delta M_2$ ), nous aurons deux valeurs différentes de  $J$  et par suite deux nombres différents pour  $E_r$ ; il est évident que ces valeurs différentes de  $J$  donneront des écartements différents pour les doublets de rotation.

De nombreuses recherches ont été faites sur ce sujet, surtout par Mulliken (\*) | CuH (isotopes 63 et 65 de Cu); BO, SiN, CuCl, CuBr, CuI, etc.].

D'après une recherche d'Aston (\*\*), le soufre a les isotopes S 32 (97 %), S 33 (0,75 %) et S 34 (2,25 %); ceux-ci peuvent jouer un rôle dans le spectre de bandes et aussi dans les termes de rotation du spectre de résonance (\*\*\*) .

#### Longueurs d'onde de quelques multiplets.

60. Pour essayer d'expliquer les multiplets de résonance, il est nécessaire de connaître avec précision les différences de fréquences. Nous donnons ci-après le tableau des raies avoisinant 3132 Hg et 3126 Hg. Le cliché repro-

(\*) Voir les nombreuses publications de MULLIKEN dans *Nature* (depuis 1924) et *Phys. Review* (depuis 1924).

(\*\*) ASTON, *Roy. Soc. Proc.*, 4927, 112, 504.

(\*\*\*) Il en est de même pour le Se (p. at. 79,2; isotopes 80-76-82-77-74) et le Te (p. at. 127,5; isotopes 128-130-126).

duit montre mal la finesse des raies, qui est extrêmement grande (voir cliché 44); nous donnons le microphotogramme correspondant (fig. 8). La raie 3132 Hg est un doublet dont les composantes  $E_1$  et  $E_2$  diffèrent de  $2,9 \text{ cm}^{-1}$  [ $\nu = 31929$  et  $31931,9$ ]. Appelons  $E_3$  la raie 3126 ( $\nu = 31992$ ) et soient  $\Delta\nu$  les différences entre les

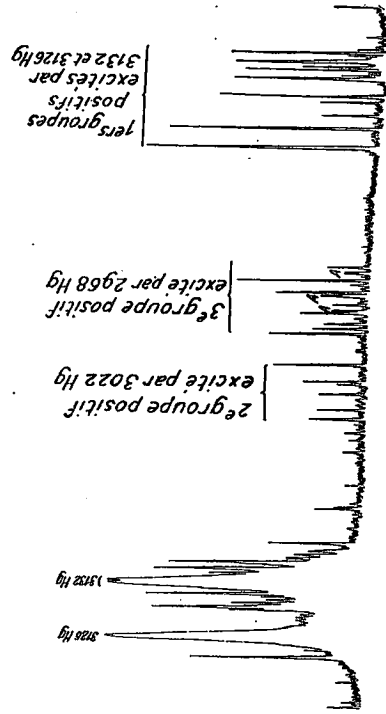


FIG. 8.

fréquences des raies de résonance et la fréquence de la composante  $E_1$  de plus grande longueur d'onde dans 3132. Les différentes raies sont assemblées dans le tableau suivant (p. 82).

61. Pour des recherches ultérieures, il est peut-être utile que nous donnions encore les valeurs mesurées des  $\Delta\nu$  relatifs à d'autres groupes.

Nous donnons dans le tableau, page 83, les valeurs relatives au premier groupe complexe positif excité par les raies  $\lambda$  3132 et 3126 Hg. Par  $\Delta\nu$ , nous avons désigné

les différences des nombres d'ondes entre les différentes raies et l'une d'entre elles d'assez forte intensité.

Enfin, nous y ajoutons les  $\Delta\nu$  relatifs au troisième groupe positif complexe excité par  $\lambda$  2968 Hg.

**62.** Dans son travail sur le spectre d'absorption du soufre, Teves donne pour le moment d'inertie de la molécule  $S_2$ .

$$J_0 = 12,6 \cdot 10^{-6} \quad (S_2 \text{ non excitée})$$

$$J_1 = 13,8 \cdot 10^{-6} \quad (S_2 \text{ excitée}).$$

Numéros	$\Delta\nu$	Intensités	Numéros	$\Delta\nu$	Intensités
1	81.8	1	HgE <sub>3</sub>	- 2.9	20
2	80	2	15	- 9.4	2
3	44.5	3	16	- 11.1	2
4	32.6	1	17	- 15.6	3
5	28.6	1	18	- 19.3	2
6	24.6	1	19	- 22.5	2
7	20.2	3	20	- 25.6	3
8	18.8	1	21	- 28.3	2
9	17.1	1	22	- 30.6	3
10	13.2	6	23	- 32.4	2
11	11.8	1	24	- 34.1	2
12	9.9	1	HgE <sub>6</sub>	- 63	20
13	8	3	25	- 79	1
14	5.5	1	26	- 86	3
HgE <sub>1</sub>	0	20	27	- 87.5	2

Numéros	$\Delta\nu$	Intensités	Numéros	$\Delta\nu$	Intensités
1	44.9	1	13	- 7.6	24
2	25.9	1-2	14	- 9.5	0-1
3	21.5	3	15	- 11.1	5
4	20.6	2	16	- 12	2
5	17.8	1	17	- 13.5	2
6	16.1	0-1	18	- 33.2	6
7	11.8	24	19	- 35.3	2
8	10.3	25	20	- 41.8	2-3
9	9.4	5	21	- 58.2	2
10	3.3	3	22	- 74.9	7
11	0	5	23	- 98.5	7
12	- 2.75	0-1			

Numéros	$\Delta\nu$	Intensités	Numéros	$\Delta\nu$	Intensités
1	39	0-1	10	- 21.9	0
2	14.9	1-2	11	- 28	2
3	9.1	1 } A	12	- 34.4	2 } A
4	7.6	1 } A	13	- 35.9	2 } A
5	0	6	14	- 37.65	3
6	- 5.6	1	15	- 49.6	2
7	- 13.95	4	16	- 55.2	2-3
8	- 16.7	2 } A	17	- 60.9	4
9	- 18.2	2 } A			

La valeur  $J_0$  a été obtenue en utilisant la formule de Heurlinger, basée sur l'ancienne théorie des quanta.

Nous avons essayé de grouper nos raies de résonance en doublets suivant la vieille formule quantique, savoir

$$\Delta\nu = \frac{m'h}{2\pi^2J} \quad (1)$$

et en utilisant la valeur donnée par Teves.

De fait, à part quelques doublets très rapprochés que nous avons qualifiés d'« anormaux » (\*), les raies peuvent se grouper en doublets de rotation.

Pour ces « doublets anormaux » qu'on retrouve dans de nombreux multiplets, la distance  $\Delta\nu$  vaut

$$\Delta\nu \sim 4.6 \text{ cm}^{-1};$$

il était impossible de les faire rentrer dans le schéma de doublets.

63. Mais il est beaucoup plus raisonnable actuellement d'abandonner la formule (1) et d'écrire

$$\Delta\nu = \frac{h}{2\pi^2J} \left( m' + \frac{1}{2} \right), \quad (2)$$

comme l'indique la mécanique ondulatoire.

Nous nous sommes malheureusement rendu compte qu'avec cette formule (2) et le moment d'inertie donné par Teves il est impossible de grouper les raies en « doublets de rotation ». Or, même en admettant une influence possible de choes ou d'isotopes, il doit y avoir au moins un certain nombre de doublets classiques. Il faut donc en conclure que la valeur  $J$  est erronée.

(\*) P. Swines, *ZS für Ph.*, 51, 692, 1930.

64. De fait, si l'on examine la façon dont  $J$  a été obtenu, on se rend compte du peu de confiance qu'on peut apporter à la valeur trouvée.

D'abord, on a utilisé les formules de la vieille théorie des quanta; ensuite, on a employé une dispersion insuffisante; enfin, le classement en branches P, Q et R peut être discuté.

65. En partant du spectre de résonance de  $S_2$ , on peut se demander la valeur minimum de  $J$  pour que les raies les plus importantes du multiplet se groupent en doublets classiques. On trouve qu'il faut prendre au moins

$$J = 24,5 \cdot 10^{-40} \text{ Cgs},$$

nombre déjà sensiblement plus grand que celui trouvé par Teves.

66. Si l'on attribue les doublets qualifiés précédemment d'« anormaux » ( $\Delta\nu = 4,6 \text{ cm}^{-1}$ ) à une dérogation au principe de sélection, on trouve

$$J = 35 \cdot 10^{-40} \text{ Cgs},$$

valeur encore plus grande. L'organisation en doublets ne se fait pas bien.

67. Enfin, si l'on suppose — et c'est l'hypothèse la plus logique — que les doublets « anormaux » correspondent simplement aux composantes extrêmes de deux doublets de nombres quantiques successifs, on trouve

$$J = 70 \cdot 10^{-40} \text{ Cgs}. \quad (3)$$

Mais cette valeur est cinq fois plus forte que celle donnée par Teves. L'étude du spectre d'absorption de  $S_2$ , avec une très forte dispersion, permettra seule de résoudre le problème.

68. NOMBRES QUANTIQUES DE ROTATION DES MOLÉCULES EXCITÉES DONNANT LIEU AUX SÉRIES DE DOUBLETS (voir n° 45). — Si au lieu d'employer la valeur  $J$  donnée par Teves et la formule (4), on utilise la valeur (3) et la formule (2), on trouve pour les séries A, B et C,  $m \sim 10$  et pour la série D,  $m' \sim 20$  [au lieu de 2 et 4].

Voyons si ces valeurs de  $m'$  sont du même ordre que le nombre quantique de rotation  $m_0$  du plus grand nombre de molécules.

Les rotations des molécules de l'enceinte se distribuent autour d'une fréquence optimale  $\nu_m$  d'après la loi de Maxwell. Suivant la théorie de Boltzmann, sur l'équipartition de l'énergie, cette fréquence optimale doit correspondre à l'énergie

$$\frac{1}{2} kT,$$

$k$  étant la constante de Boltzmann  $1,372 \cdot 10^{-16}$  ergs et  $T$  la température absolue. On a donc

$$J \cdot \frac{\omega_m^2}{2} = \frac{1}{2} kT,$$

si  $\omega_m$  représente la vitesse angulaire correspondant à  $\nu_m$ .

En se reportant au chapitre II, n° 8, on en déduit

$$m_0 = \frac{2\pi}{h} \sqrt{kTJ} \sim 0,112 \cdot \sqrt{TJ}$$

en posant

$$J = i \cdot 10^{-40}.$$

Prenons  $i \sim 70$ ,  $T \sim 800$ . On trouve

$$m_0 \sim 25.$$

Ce nombre est bien de l'ordre de grandeur des nombres quantiques trouvés par les séries de doublets.

En prenant le nombre donné par Teves,  $i \sim 13$ , on trouvait  $m_0 = 11$ .

## APPENDICE

Fluorescence continue de la vapeur de soufre à haute pression et haute température.

En vue d'un essai de l'effet Raman, nous avions fait une très longue exposition, la vapeur de soufre se trouvant à environ  $700^\circ \text{C}$ . et à 2 à 3 atmosphères de pres-

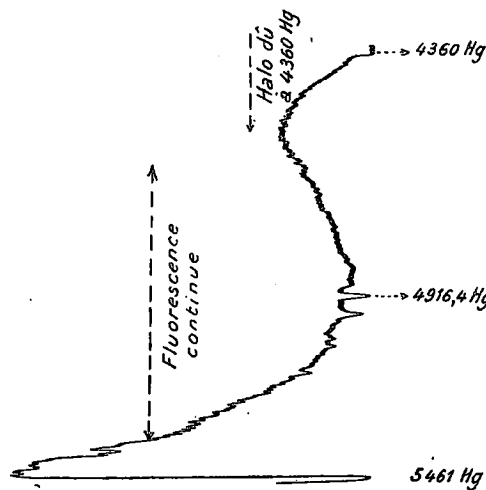


FIG. 9.

sion. Après une exposition de 20 heures sur plaque Impérial 1200 H. D. et avec un spectrographe lumineux, de faible dispersion, nous n'avons observé aucune raie de Raman; mais, en revanche, nous avons trouvé sur la plaque

une bande de fluorescence continue s'étendant approximativement de 5400 à 4550 Å, avec un maximum aux environs de 4900 Å. Nous donnons sur la figure 9 l'enregistrement microphotométrique correspondant.

Nous ne sommes malheureusement jamais parvenu à reproduire cette fluorescence et n'avons par conséquent pas pu étudier son origine et ses variations.

Mon séjour à l'Université de Varsovie m'a été rendu possible grâce à un subside du Patrimoine de l'Université de Liège. Je tiens à remercier ici vivement la Commission administrative du Patrimoine et en particulier son président, Monsieur le Recteur J. Duesberg.

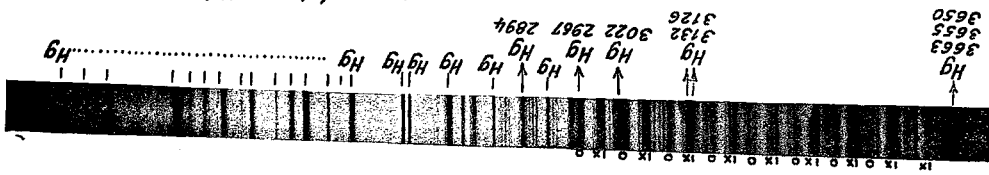
Je remercie bien sincèrement aussi pour leur cordiale hospitalité et pour leur aide précieuse, tous mes amis de l'Institut de Physique expérimentale de l'Université de Varsovie et en particulier MM. Bernhardt, Jabłoński, Kapuściński, Soltan et Kessel.

Observatoire de Cointe, mars-juin 1930.



## TABLE DES MATIERES

	Pages.
INTRODUCTION . . . . .	5
CHAPITRE I. — Quelques généralités sur l'activation et sur la désactivation des molécules . . . . .	9
CHAPITRE II. — Coup d'œil sur l'interprétation des spectres de résonance des molécules diatomiques dans l'ancienne théorie des quanta . . . . .	42
CHAPITRE III. — Formule générale des spectres de résonance, déduite de la mécanique ondulatoire. — Généralités théoriques sur ces spectres . . . . .	18
CHAPITRE IV. — Coup d'œil sur quelques travaux expérimentaux relatifs aux spectres de résonance et de fluorescence des vapeurs . . . . .	33
CHAPITRE V. — La vapeur de soufre. — Technique employée pour obtenir une fluorescence intense . . . . .	41
CHAPITRE VI. — Etude du spectre de résonance de S <sub>2</sub> . . . . .	51
CHAPITRE VII. — Etude des multiples de résonance à grande dispersion . . . . .	70
APPENDICE . . . . .	87

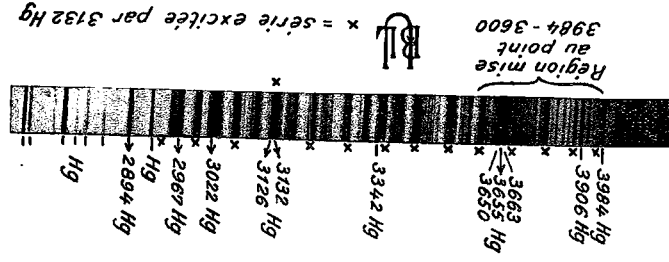


Cliché n° 1.

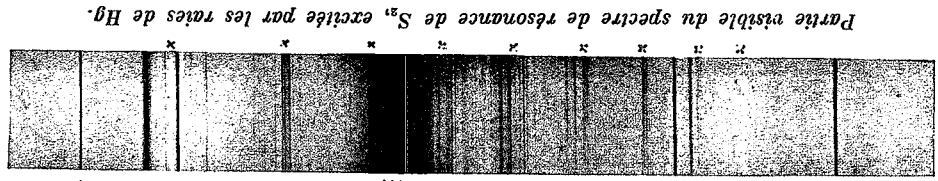
o = série excitée par 3126 Hg  
 x = " " " 3126 Hg  
 " = " " " 2967 Hg  
 " = " " " 2967 Hg  
 Les 6 raies du mercure, indiquées par une flèche, sont des raies excitées.

Spectrographe Fuess, en quartz; plaque Imperial 1200 H. D.; exposition d'une heure.

Cliché n° 2.

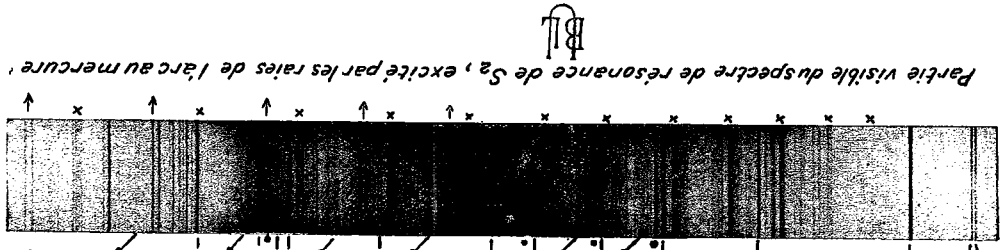


x = série excitée par 3132 Hg



4916 Hg  
 4358 Hg  
 4348 Hg  
 4340 Hg  
 4078 Hg  
 4047 Hg  
 3984 Hg

Exposition de 10 minutes.  
 Cliché n° 3.



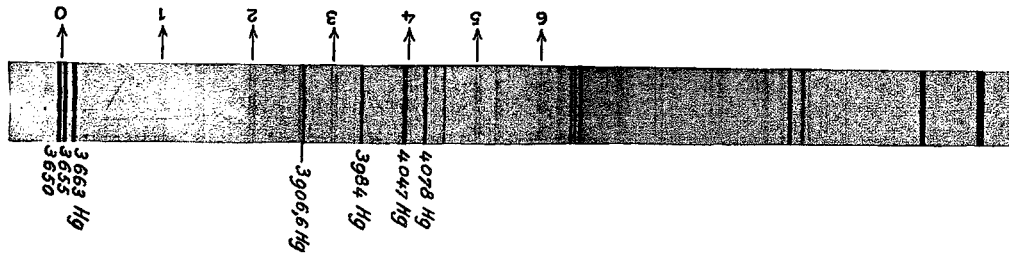
5790 Hg  
 5761 Hg  
 4916 Hg  
 4356 Hg  
 4078 Hg  
 4047 Hg  
 3984 Hg

T=575d; pression=2 mm.; exposition de 40 minutes.

Cliché n° 4.

Partie visible du spectre de résonance de S<sub>2</sub>, excitée par les raies de l'arc au mercure

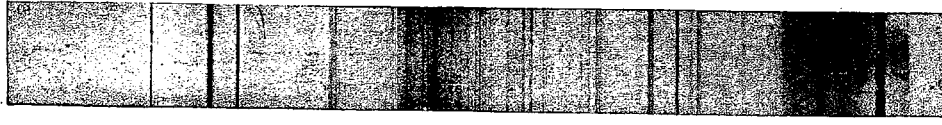
B.L.



Nouvelle série de doublets de résonance de  $S_2$ .



Cliché n° 6.



Id. 4 sur plaque panchromatique.

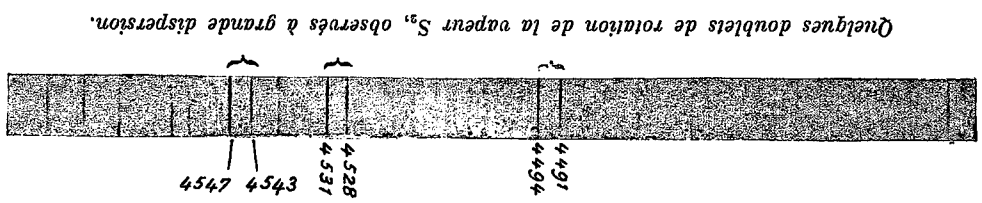
Cliché n° 5.





Variation avec la pression :  
1. —  $T=540^{\circ}$ ,  $p=1,5$  mm.  
2. —  $T=540^{\circ}$ ,  $p=2$  mm.

Cliché n° 8.



Quelques doublets de rotation de la vapeur  $S_2$ , observés à grande dispersion.

Cliché n° 7.



Cliché à grande dispersion, montrant la complexité des multiplets de résonance.

14<sup>e</sup> groupe positif  
excité par 3132 Hg



4358,5 Hg  
4347,7 Hg  
4339,5 Hg

Spectrogr. Gouy.  
Exp. : 2 heures.  
p = 4 mm.  
T = 600°

Cliché n° 10.



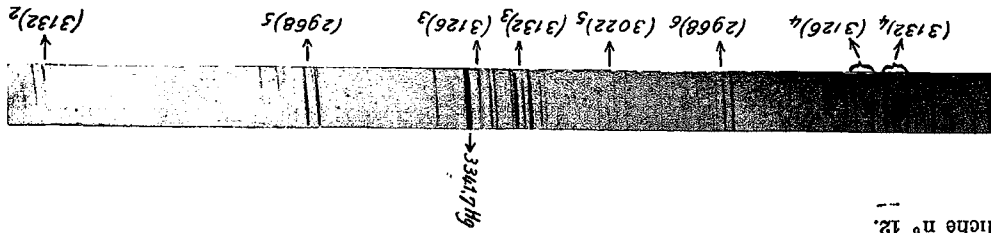
4. — T = 540°, p = 27 mm.  
3. — T = 540°, p = 10 mm.

Variation avec la pression :

Cliché n° 9.

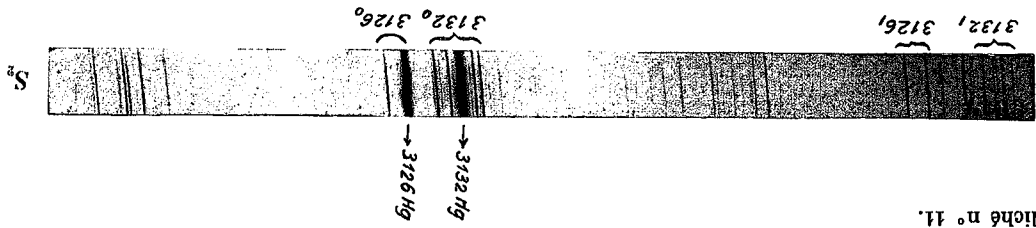


(N!) signifie : 1° groupe positif excité par la raie du Hg  $\lambda = N \text{ \AA}$ .  
 Spectre de  $S_2$  (grande dispersion).

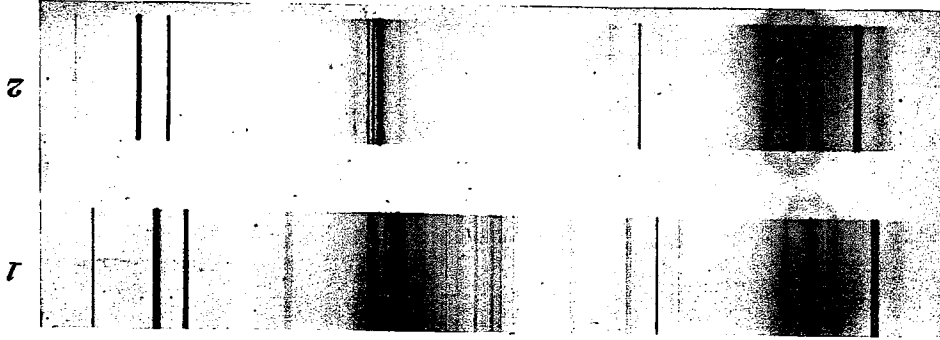


Cliché n° 12.

Examen à grande dispersion, du voisinage des raies excitées 3132 et 3126 Hg.



Cliché n° 11.



Cliché n° 18.

Clichés montrant l'influence de la réabsorption.

- 1. —  $T=600$ ,  $p=1$  mm.
- 2. —  $T=600$ , après absorption par un tube au soufre  $T'=600$ ,  $p'=10$  mm.

18