

54191
(6)
= B =

UNIVERSITÉ DE LIÈGE

INSTITUT D'ASTRONOMIE ET DE GEODÉSIE

N° 73

Note sur les spectres de résonance
des molécules diatomiques de sélénium
et de tellure

PAR

P. SWINGS
Assistant à l'Université
de Liège

et

J. GENARD
Docteur en sciences physiques
et mathématiques



BRUXELLES

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

1934

54191 B
(6)

ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE

Extrait des *Bulletins de la Classe des Sciences*, 5^e série, t. XVII, nos 8-9.
Séance du 1^{er} août 1931, pp. 1099-1106.

PHYSIQUE EXPÉRIMENTALE.

Note sur les spectres de résonance des molécules
diatomiques de sélénium et de tellure,

par

P. SWINGS,

et

J. GENARD,

Assistant à l'Université de Liège, Docteur en Sciences physiques
et mathématiques (*).

1. Tout récemment ⁽¹⁾, M. W. Kessel a mis en évidence deux nouvelles séries de résonance de la vapeur diatomique de sélénium excitées respectivement par les raies $\lambda\lambda$ 4063 et 4023 Cu I et correspondant aux passages de vibration $n'' = 7 \rightarrow n' = 0$ et $n'' = 7 \rightarrow n' = 1$. Les nombres d'onde des divers termes de ces séries ont été calculés par les formules rationnelles :

$$\text{Série 4063 } ^{(2)} : \frac{1}{\lambda} = 27334 - 398,1 n'' + 1,32 n''^2$$

$$\text{Série 4023} : \frac{1}{\lambda} = 27577 - 397,8 n'' + 1,32 n''^2.$$

De ces deux expressions, il résulte que M. W. Kessel a pris des coefficients différents pour les termes en n'' .

La formule générale donnée par M. Rosen ⁽³⁾ est

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} - 397,5 n'' + 1,32 n''^2.$$

(*) Présenté par M. Dehalu.

(1) W. KESSEL, *C. R. Soc. polon. Physique*, 1931, vol. V, fasc. 4, p. 409.

(2) Par une erreur typographique dans le travail de M. Kessel, le nombre initial 27334 a été remplacé dans la publication par 27332.

(3) ROSEN, *Zeitschr. für Ph.*, 42, 305, 1927.



Jusqu'à présent, cette dernière relation a toujours fourni une concordance suffisante avec les mesures ⁽¹⁾. D'autre part, du point de vue théorique, on ne s'explique pas que le coefficient du terme en n'' puisse varier d'une série à l'autre. Sa valeur explicite est en effet

$$b = \omega_0'' (1 - x''),$$

où ω_0'' est la fréquence fondamentale de vibration et x'' le facteur d'anharmonicité ; ces deux quantités ω_0'' et x'' sont constantes pour les diverses séries ⁽²⁾. Les faibles écarts des coefficients de M. Kessel par rapport à celui de M. Rosen proviennent probablement de la moyenne des mesures.

Dans les deux tableaux suivants, nous donnons l'ensemble des valeurs :

- a) calculées à l'aide des formules de Kessel ;
- b) mesurées ;
- c) calculées à l'aide de la formule de Rosen.

Les formules générales dont la constante b a la valeur de Rosen et qui ont été utilisées pour obtenir les nouvelles valeurs calculées III du tableau suivant sont :

$$\text{Série 4023 : } \frac{1}{\lambda} = 27575 - 397,5 n'' + 1,32 n''^2;$$

$$\text{Série 4063 : } \frac{1}{\lambda} = 27330 - 397,5 n'' + 1,32 n''^2.$$

Les tableaux ci-contre montrent immédiatement que la préci-

⁽¹⁾ ROSEN, *loc. cit.*; B. SCHMIDT, *Bull. Ac. polon. Sciences*, 1928, p. 61; H. GRÜNBAUM, *idem*, 1929, p. 611.

⁽²⁾ A moins qu'un terme en n''^3 ne soit nécessaire dans la formule, ce qui ne semble pas être le cas.

des molécules diatomiques de sélénium et de tellure.

sion obtenue avec la formule de Rosen est légèrement supérieure à celle qui correspond aux formules de Kessel.

Série excitée par λ 4023 Cu I.

m	n''	Valeurs calculées par Kessel.	Valeurs mesurées.	Nouvelles valeurs calculées.	Δv	Δv
		I	II	III	I-II	III-II
- 1	6	25238	25249	25238	- 11	- 11
0	7	24857	24857	24857	0	0
1	8	24479	24491	24480	- 12	- 11
2	9	24104	24108	24105	- 4	- 3
3	10	23731	23736	23732	- 5	- 4
4	11	23361	23369	23363	- 8	- 6
5	12	22993	22994	22995	- 1	+ 1

Série excitée par λ 4063 Cu I.

m	n''	I	II	III	I-II	III-II
- 1	6	24993	25006	24993	- 13	- 13
0	7	24612	24612	24612	0	0
1	8	24233	24242	24235	- 9	- 7
2	9	23858	23868	23860	- 10	- 8
3	10	23485	23490	23487	- 5	- 3
4	11	23115	23121	23117	- 6	- 4
5	12	22747	22753	22750	- 6	- 3
6	13	22382	22381	22385	+ 1	+ 4

En conclusion, les modifications apportées par M. Kessel au coefficient du terme en n'' dans la formule générale ne paraissent pas s'imposer.



2. M. W. Kessel vient aussi de publier ⁽¹⁾ un travail où il signale la complexité manifestée à grande dispersion par le spectre de résonance de Se₂ excité au moyen des raies de l'arc au mercure. Les deux séries étudiées sont dues à $\lambda\lambda$ 4046,67 et 4258,5 HgI ; la technique d'excitation était analogue à celle qu'avaient employée M. W. Kessel pour Te₂ ⁽²⁾ et l'un de nous pour S₂ ⁽³⁾. Pour chacune des deux séries, chaque groupe de vibration est composé d'un doublet fondamental accompagné d'une multitude de raies plus faibles. Les écartements $\Delta\nu$ de ces doublets sont respectivement :

pour la série excitée par λ 4047 Å : $\Delta\nu_1 = 34,7 \text{ cm}^{-1}$;
pour la série excitée par λ 4258,5 Å : $\Delta\nu_2 = 29,9 \text{ cm}^{-1}$.

M. Przeboriski a récemment ⁽⁴⁾ déterminé par l'analyse de la structure de rotation du spectre d'absorption, le moment d'inertie J'' de Se₂ ; il a trouvé

$$J'' = 3,54.10^{-38} \text{ gr. cm}^2. \quad (1)$$

On sait d'ailleurs que l'écartement $\Delta\nu$ des composantes d'un doublet de résonance est

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

p' étant le nombre quantique de rotation de la molécule excitée.

⁽¹⁾ W. KESSEL, *C. R. Soc. pol. Physique*, 1931, t. V, fasc. 4, p. 413.

⁽²⁾ W. KESSEL, *C. R. Paris*, 189, 94, 1929, et *C. R. Soc. pol. Phys.*, 1929, t. IV, p. 183.

⁽³⁾ P. SWINGS, *Zeitschr. für Ph.*, 61, 681, 1930.

⁽⁴⁾ A. PRZEBORSKI, *C. R. Soc. pol. Phys.*, 1930, t. V, p. 251.

Se basant sur la formule (2) et utilisant la valeur (1),
M. Kessel trouve :

$$\begin{aligned} \text{pour } \Delta\nu_1, \quad p'_1 &= 10 \\ \text{pour } \Delta\nu_2, \quad p'_2 &= 9. \end{aligned}$$

Une erreur s'est glissée dans les calculs de M. Kessel ; car la
valeur (1) transportée dans (2) fournit

$$\Delta\nu = 0,3134 \cdot \left(p' + \frac{1}{2} \right) \text{ cm}^{-1};$$

d'où l'on déduit

$$p'_1 = 110 \quad \text{et} \quad p'_2 = 95,$$

valeurs décuplées de celles de M. Kessel.

Ces valeurs sont d'ailleurs de l'ordre de grandeur du nombre
quantique de rotation du plus grand nombre de molécules Se_2
à la température T, à laquelle M. Kessel a opéré. Si l'on déter-
mine en effet ce nombre p_0 par la méthode bien connue ⁽¹⁾,
on trouve

$$p_0 = 0,112 \cdot \sqrt{T \cdot J'' \cdot 10^{40}} = 0,112 \sqrt{900 \times 54} \sim 65.$$

3. M. Kessel donne les mesures des longueurs et nombres
d'onde d'une série de multiplets de résonance. Il signale qu'il
n'a pu classer les raies composant les termes, à cause de la
superposition des deux séries dues à 4046,67 et 4358,5 HgI.
Il faut pourtant remarquer qu'il n'y a vraisemblablement
aucune ambiguïté concernant le groupe avoisinant la raie
4046,67 Hg et que les raies suivantes extraites du tableau de

⁽¹⁾ P. SWINGS, *Diss. de doct. spécial*, p. 86, et *Bull. de l'Acad. roy. de Belg.* (Cl. des Sc.), juillet 1931.

M. Kessel doivent être attribuées à l'excitation par la raie λ 4046,67 Å.

	λ	ν
Hg	4046,67	24711,0
1	4047,9	24704,3
2	4048,1	24703,2
3	4048,8	24698,8
4	4049,1	24697,1
5	4049,3	24695,8
6	4052,4	24676,4

Le tableau suivant montre clairement que les raies numérotées 1 à 6 s'associent à la raie excitatrice de manière à constituer des doublets de rotation vérifiant la formule (2).

	ν	Différences $\nu_i - \nu_{Hg}$	p'	Résidus (1).
Hg	24711	—	—	—
1	24704,3	6,7	21	+ 0.04
2	24703,2	7,8	24	- 0.12
3	24698,8	12,2	38	- 0.13
4	24697,1	13,9	44	+ 0.05
5	24695,8	15,2	48	0
6	24676,4	34,6	110	+ 0.03

Ces résidus peuvent être attribués aux erreurs de mesures.

Il semble donc bien que la complexité des multiplets de résonance de Se_2 soit due au fait que la raie excitatrice recouvre plusieurs raies de rotation du spectre d'absorption et qu'il soit inutile d'invoquer d'autres causes (isotopes, chocs,...) pour expliquer cette complexité. Ce résultat est semblable à celui qu'a récemment obtenu l'un de nous dans le cas du soufre (2).

(1) Différences entre les valeurs $\nu_i - \nu_{Hg}$ mesurées et celles qu'on obtient en appliquant la formule (2).

(2) P. SWINGS, *Bull. de l'Acad. roy. de Belg. (Cl. des Sc.)*, mars 1931; P. SWINGS et A. LEGROS, *idem*, juin 1931.

La valeur élevée du moment d'inertie de Se_2 ne permet pas d'avoir comme pour S_2 une certitude absolue quant à l'interprétation des multiplets ; mais on peut en tout cas dire qu'avec la précision actuelle des mesures ⁽¹⁾ il n'est pas nécessaire d'invoquer de cause compliquée pour expliquer les multiplets de résonance de Se_2 .

4. La question devient encore plus compliquée dans le cas de Te_2 . M. Przeborski ⁽²⁾ a en effet obtenu pour le moment d'inertie correspondant

$$J'' = 863 \cdot 10^{-40} \text{ gr. cm}^2;$$

on en déduit, pour la formule (2), l'expression

$$\Delta\nu = 0,128 \left(p' + \frac{1}{2} \right) \text{ cm}^{-1}. \quad (3)$$

M. Kessel ⁽³⁾ a donné les mesures des longueurs et nombres d'onde des raies de résonance avoisinant la raie excitatrice λ 4358,5 Hg. Ces mesures sont indiquées dans les deux premières colonnes du tableau suivant.

λ	ν	ν_{Hg}	$\nu_{\text{rés.}}$	p'
4355,4	22939,9	—	16,3	127
4358,2	22945,0	—	1,4	10
4358,5 Hg	22943,6	—	—	—
4359,1	22940,5	—	3,1	24
4361,5	22927,9	—	15,7	122
4361,9	22925,8	—	17,8	139

Nous y avons joint les différences $\nu_{\text{Hg}} - \nu_{\text{rés.}}$, ainsi que les valeurs de p' déduites de la formule (3).

(1) Et il sera très difficile de dépasser cette précision.

(2) PRZEBORSKI, *C. R. Soc. polon. Phys.*, vol. V, fasc. 1, p. 81, 1930.

(3) W. KESSEL, *C. R. Paris*, 189, 94, 1929, et *C. R. Soc. pol. Physique*, vol. IV, fasc. 2, p. 183, 1929.

Évidemment, la précision des mesures est insuffisante pour qu'on puisse être certain que la complexité est uniquement due au fait que la raie λ 4358,5 Hg recouvre plusieurs raies d'absorption. On peut seulement assurer qu'avec la précision obtenue jusqu'à présent il est inutile d'invoquer une autre cause.

Les valeurs p' indiquées dans la quatrième colonne sont du même ordre de grandeur que celles qu'on a obtenues pour Se_2 . D'ailleurs, si l'on détermine le nombre quantique de rotation du plus grand nombre de molécules Te_2 pour $T = 900^\circ\text{K}$, on trouve

$$p_0 \sim 97;$$

ce nombre est du même ordre de grandeur que les plus grandes valeurs trouvées pour p' .

Institut d'Astrophysique de l'Université de Liège.
Juillet 1931.

