

54191  
(10)  
B

REVUE DES SCIENCES SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELLES

-98

EXPOSÉS DE PHYSIQUE MOLÉCULAIRE

Publiés sous la direction de

M. VICTOR HENRI

Professeur à l'Université de Liège

V

# La Fluorescence des molécules diatomiques

Molécules homopolaires des groupes V, VI, VII  
du tableau périodique

PAR

P. SWINGS

Chargé de Cours à l'Université de Liège



PARIS

HERMANN & C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS

6, Rue de la Sorbonne, 6

1934

LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE HERMANN ET C<sup>o</sup>

6, rue de la Sorbonne, Paris, V<sup>e</sup>

Actualités Scientifiques et Industrielles

Série 1929 :

- I. L. de Broglie. La crise récente de l'optique ondulatoire.
- II. G. Fourny. Les substances mésomorphes, leurs propriétés magnétiques.
- III. Eugène Bloch. Les états de limite et les quanta.
- IV. L. Duport. La cellule photoélectrique et ses applications.
- V. G. Bismarck. Le rayonnement des corps incandescents.
- VI. Et Colonel Giroux. Applications du courant électrique à la réalisation d'instruments de mesure.
- VII. Brockstein. Structure des spectres et structure des atomes.
- VIII. V. Karapenev. Les hautes pressions de vapeur.
- IX. H. Massey. Les unités dirigées et leurs applications.

36 fr.

Série 1930 :

- X. G. Buzan. Température de flammes.
- XI. J. Casanova. Anisotropie des molécules. Effet Raman.
- XII. P. Fourny. Couleurs et colorimétrie.
- XIII. G. Geyron. Les ondes électromagnétiques de très courtes longueurs et leurs applications.
- XIV. P. Davin. L'électro-acoustique.
- XV. L. Buzan. Les méthodes quantitatives.
- XVI. F. Heppner. La constitution des comètes.
- XVII. G. Daxenroth. La structure et les mouvements de l'univers stellaire.

5 fr.  
8 fr.  
5 fr.  
4 fr.  
5 fr.  
5 fr.  
5 fr.  
3 fr.

Série 1931 :

- XIX. A. Péron. La haute précision des mesures de longueur.
- XX. P. Aron. L'effet photoélectrique des rayons X dans les gaz.
- XXI. E. Perrin. Fluorescence, durée élémentaire d'excitation lumineuse.
- XXII. M. de Broglie. Distinction artificielle des éléments par bombardement des rayons alpha.
- XXIII. J. J. Lannier. Les applications des rayons X à l'étude des composés organiques.
- XXIV. J. J. Lannier. L'état fluide et les états mésomorphes.
- XXV. Ph. Le Comte. Les systèmes autoexcitateurs et les oscillations de relaxation.
- XXVI. F. Renard. Le quartz piézo-électrique, ses applications à la T. S. F.
- XXVII. E. Damon. L'hydrogène est un mélange : Ortho et para-hydrogène.
- XXVIII. E. Annabert. Les piles sensibles à l'action de la lumière.

5 fr.  
5 fr.  
5 fr.  
5 fr.  
5 fr.  
5 fr.  
5 fr.  
5 fr.  
5 fr.

Série 1932 :

- XXXI. J. de Broglie. Généralisation des relations d'incertitude.
- XXXII. Irène Curie et P. Joliot. L'existence du neutron.
- XXXIII. Jean-Louis Desreumaux. Etat actuel de la théorie du neutron.
- XXXIV. S. Rosenzweig. Origine des rayons gamma ; structure fine du spectre magnétique des rayons alpha.

6 fr.  
6 fr.  
18 fr.  
12 fr.

(Pour la suite à la quatrième page de la couverture.)

Cl. pour les Professeurs, Monsieur J. Seruyt  
En hommage à l'affectueux gratitude  
P. Seruyt  
1. XII. 33.

54191 B  
(10)

ACTUALITÉS SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELLES

98

EXPOSÉS DE PHYSIQUE MOLÉCULAIRE

Publiés sous la direction de

**M. VICTOR HENRI**

Professeur à l'Université de Liège

V

**La Fluorescence  
des molécules diatomiques**

Molécules homopolaires des groupes V, VI, VII  
du tableau périodique

PAR

**P. SWINGS**

Chargé de Cours à l'Université de Liège



PARIS

**HERMANN & C<sup>IE</sup>, ÉDITEURS**

6, Rue de la Sorbonne, 6

1934



## INTRODUCTION

### A. — Quelques détails expérimentaux



ous ne nous occuperons pas des différences entre la fluorescence et la phosphorescence ; nous renvoyons pour cela à l'excellente publication de F. Perrin <sup>(1)</sup>. Nous renvoyons aussi le lecteur à ce même travail pour ce qui concerne les durées de vie des molécules dans l'état activé ; nous ne décrivons donc pas les montages expérimentaux (Bequerel, Wood, Gaviola-Pringsheim, Hupfeld...) utilisés pour la mesure de ces très courtes durées de vie.

Une condition indispensable de succès dans les recherches sur la fluorescence est le soin ultime à apporter pour l'obtention d'une vapeur absolument pure. Ceci implique l'élimination <sup>(2)</sup> des gaz adsorbés par les parois du tube devant contenir la vapeur ; la préparation soigneuse des produits par distillations successives dans le vide et condensation des vapeurs étrangères (par exemple dues aux robinets, pompes...) dans des pièges à air liquide ; etc.

La source de lumière excitatrice doit dans de nombreux cas de spectres de résonance, être choisie à raies très fines. Les raies de rotation du spectre d'absorption étant d'habitude très rapprochées, il faut, si l'on désire un spectre simple, que la raie excitatrice recouvre le moins possible de raies d'absorption. Les arcs ou étincelles dans l'air doivent dans ce cas être prohibés. On peut alors utiliser des arcs froids, à basse pression, à mercure, cadmium, sodium, etc... On doit refroidir les électrodes et on peut aussi, pour éviter la réabsorption, amener l'arc tout contre la paroi de la lampe, au moyen d'un champ magnétique. Il faut

<sup>(1)</sup> N° XXII de cette collection.

<sup>(2)</sup> Par chauffage prolongé, sous un vide ultra-rougentien.

d'autre part une grande intensité lumineuse. L'arc au mercure représenté par la figure 1 a été employé avec succès par l'auteur.

L'arc en quartz est vertical ; l'électrode inférieure au mercure est entourée d'un manchon M d'eau courante ; l'électrode supérieure E en fer est également refroidie ; enfin l'axe de la lampe est refroidi par un courant d'eau. La lampe est reliée à la pompe à diffusion ; un réfrigérant R fait retomber dans l'arc le mercure distillant dans la direction de la pompe. Pour allumer l'arc, on soulève le réservoir barométrique B jusqu'à amener le mercure en contact avec E. Nous alimentons d'habitude l'arc avec du courant continu de six à dix ampères (tension de 120 volts). Lorsque la lampe a bien été vidée, on peut la faire fonctionner très longtemps sans arrêt. Ce système assure des raies fines et non renversées.



FIG. 1  
qui permet d'atteindre une intensité sensiblement plus grande.

On peut aussi employer des décharges de Geisler dans des tubes remplis d'un gaz rare et contenant des traces du métal désiré (Hg, Cd, Na, Zn...); ces traces se trouvent vaporisées par la chaleur dégagée par la décharge et donnent des raies intenses et fines. L'excitation par ondes courtes entretenues notamment permet d'obtenir de cette façon des sources monochromatiques très commodes et très intenses (1).

Lorsqu'on n'a pas besoin de raies aussi fines, on peut utiliser des arcs à mercure, épousant la forme des tubes contenant les molécules à étudier (2). La figure 2 représente le schéma d'une installation souvent utilisée par l'auteur et ses élèves.

Le tube en silice transparente R contenant le corps à étudier

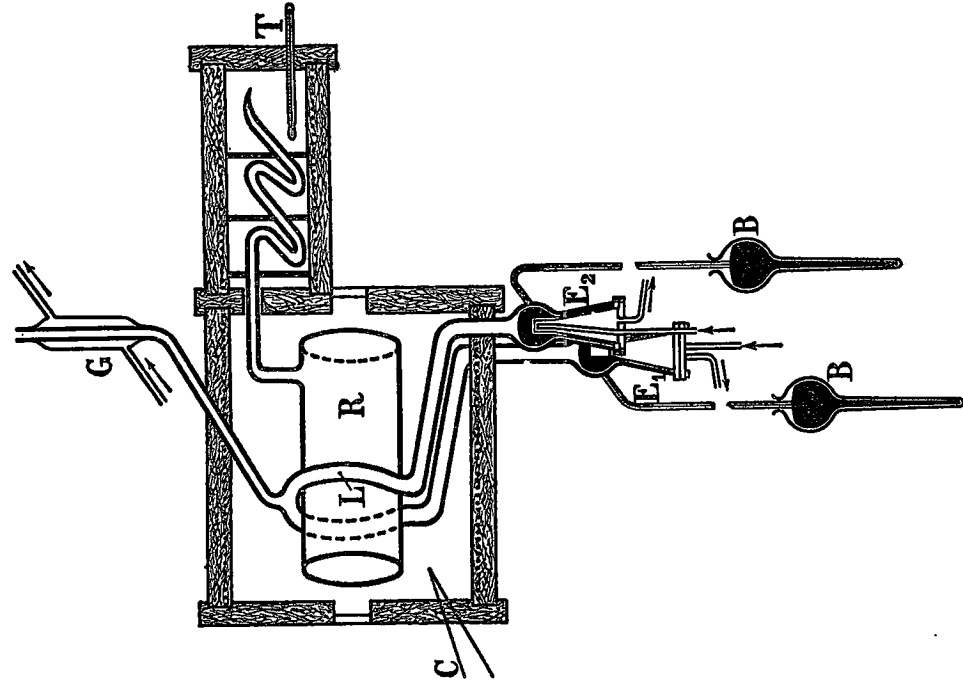


FIG. 2

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 à 3 centimètres. Le récipient R présentait un appendice d'environ 20 centimètres, parfois contourné comme

(1) Voir plusieurs notes récentes d'Esclangon, aux C. R. Paris, 1932.  
(2) La technique pour l'obtention de spectres de fluorescence est identique à celle de l'effet Raman ; sauf que dans le premier cas on a besoin de toute une gamme de raies excitatrices, différentes suivant les vapeurs examinées.



l'indique la figure 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. L'arc à mercure ayant la forme d'un anneau, 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<sub>1</sub> et E<sub>2</sub>, 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.

Dans certaines recherches, la largeur de la raie n'a même guère d'importance; dans ce cas, on peut employer toute une série d'arcs ou d'étincelles; nous verrons des exemples plus loin.

Dans certains cas, la lumière excitatrice ne possède dans le domaine d'absorption de la vapeur qu'un très petit nombre de raies. Dans ce cas, on peut envoyer sur la vapeur toute la lumière de la source. Sinon, on peut être obligé de séparer les différentes raies excitatrices de la source au moyen de filtres ou d'un monochromateur.

B. — Les molécules diatomiques

dont le spectre de fluorescence a été examiné jusqu'ici

a) Molécules homopolaires :

1<sup>re</sup> colonne verticale du tableau périodique : Li, Na, K, Rb, Cs;

2<sup>me</sup> colonne : Zn, Cd, Hg;

5<sup>me</sup> colonne : N, P, As, Sb, Bi;

6<sup>me</sup> colonne : O, S, Se, Te;

7<sup>me</sup> colonne : I, Br (?).

b) Molécules hétéropolaires ou de polarisation :

Ag Cl, Ag Br, Ag I;

K I, Hg I, Br I;

Hg Cl, Hg Br, Hg I;

Tl Cl, Tl Br, Tl I;

Hg He, Hg Ne, Hg Ar, Hg Kr, Hg Xe;

Tl He, Tl Ne, Tl Ar, Tl Kr, Tl Xe;

Na I, Cs I, Rb I, Tl I (?).

§ 1. — Spectres de fluorescence des molécules diatomiques correspondant aux éléments de la 6<sup>e</sup> colonne du Tableau périodique (O, S, Se, Te, I)

A. — Spectres de fluorescence de O.

La molécule O<sub>2</sub> possède un système de bandes d'absorption de longueurs d'onde inférieures à 2000 Å; ce système appartient aux bandes de Schumann-Runge-Füchtbauer observées en émission de 4500 Å à l'ultra-violet extrême (vers 1800 Å); toutes ces bandes ont été ordonnées par Ossenbrüggen en un schéma (v', v'') dont la formule est

$$v(v'v'') = 49349,1 + (707,9v' - 13,8v'') - (1565,37v'' - 11,37v''^2)$$

Le passage électronique correspondant obtenu par l'étude de la structure de rotation est  $\sum_{v''} \leftarrow \sum_{v'} \rightarrow$ ; les courbes U(v') correspondant à ces deux états sont indiqués sur la figure 3(?).

(\*) Addendum (à la correction de la 1<sup>re</sup> épreuve) :

a) 4<sup>me</sup> colonne : Pb.

b) Cd Zn, Hg Zn.

(?) A la droite des figures de ce genre, on indiquera les états des deux

## FLUORESCENCE MOLÉCULAIRE

8 Les premiers essais d'obtention de la fluorescence de  $O_2$  ont été faits par Steubing (\*) par excitation d'air atmosphérique au moyen des longueurs d'onde les plus courtes d'un arc à mercure; mais il est vraisemblable [travaux de E. Schmidt (\*\*)] que les bandes que Steubing a cru observer sont plutôt les bandes d'absorption de  $O_2$  se manifestant dans le fond continu du spectre de l'arc au mercure.

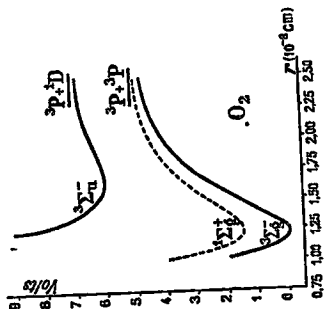


FIG. 3

Oldenberg (\*) est parvenu à exciter dans  $O_2$  à basse pression, au moyen de longueurs d'onde très courtes ( $\lambda$  probablement  $< 1500 \text{ \AA}$ ) une fluorescence visible, dont malheureusement on ne connaît encore rien de précis concernant la répartition spectrale ou l'origine.

Plus récemment, F. Rasetti (\*) a observé une série de doublets excitée par la raie  $\lambda 1849 \text{ Hg}$ ; la pression utilisée était d'environ 1 atmosphère; la série comprend 22 termes allant jusqu'à  $\lambda 3970 \text{ \AA}$ . La raie  $\lambda 1849 \text{ Hg}$  coïncide avec la raie R(11) de la bande d'absorption ( $v' = 8 \leftarrow v'' = 0$ ) du système de Schumann-Runge. La série de doublets observée par Rasetti consiste donc en les raies R(11) et P(13) des bandes ( $v' = 8 \rightarrow v''$ ) avec  $v'' = 0, 1, 2, 3 \dots$

B. — Spectres de fluorescence de  $S_2$ .

La vapeur de soufre est toujours constituée par un mélange de molécules mono-, di-, tétra-, hexa- et octatomiques. L'intensité de la fluorescence correspondant à certaines conditions physiques

atomes résultant de la dissociation, lorsque ces états ont pu être déterminés (par exemple pour  $^3\Sigma_g^- : 3p + 3p$  ; pour  $^3\Sigma_g^- : 3p + 1D$ ).

Dans la figure (3), le niveau  $^1\Sigma_g^+$  est celui qui donne lieu aux bandes d'intercombinaison  $^1\Sigma_g^+ \leftarrow ^3\Sigma_g^-$  d'absorption atmosphérique.

(\*) STEUBING, *Ann. d. Phys.*, 38, 553, 1910.(\*) SCHMIDT, *Zs. für Ph.*, 31, 47, 1926.(\*) OLDENBERG, *Zs. für Ph.*, 38, 370, 1926.(\*) F. RASETTI, *Proc. Nat. Acad. Wash.*, 15, 411, 1923.

siques de la vapeur dépendra évidemment de la densité en molécules diatomiques; à pression constante, une augmentation de température augmente la densité en molécules diatomiques, jusqu'à une température limitée à partir de laquelle la décomposition des molécules diatomiques en atomes devient appréciable.

Pour bien comprendre les spectres de fluorescence de  $S_2$ , nous commencerons par résumer ce qui est connu des spectres d'émission et d'absorption de cette vapeur, quoique ces données aient été acquises après la plupart des recherches de fluorescence. Les spectres des molécules composées de plus de 2 atomes S ne sont pas encore bien connus. Le spectre de  $S_2$  résulte d'un passage électronique  $^3\Sigma_g^- \leftarrow ^3\Sigma_g^-$  (recherches de A. Christy et S. M. Naudé [1]), analogue à celui des bandes de Schumann-Runge-Füchbauer de  $O_2$ . Christy et Naudé ont donné pour la formule des bandes de vibration

$$\nu(v'v'') = 35101,9 + (426,7v' - 2,75v'') - (724,5v' - 2,91v'');$$

le coefficient de  $v''$  n'est pas certain comme nous le verrons plus loin. A partir de  $v' = 16$ , la structure de rotation des bandes d'absorption disparaît et on ne trouve plus de bande d'émission; ceci est une conséquence de la prédissociation du terme supérieur (trouvée par V. Henri).

Le noyau  $S_{2s}$  ayant un spin nul, il manque une raie sur deux dans les bandes de rotation des molécules  $S_{2s} S_{2s}$ ; dans l'état excité les valeurs impaires du nombre quantique de rotation manquent; tandis que dans l'état inférieur ce sont les valeurs paires qui sont absentes. Les constantes trouvées par l'analyse de la structure de rotation sont (voir monographie précédente, n° 74) :

$$\begin{aligned} r_e'' &= 1.603,10^{-8} & \text{et} & & r_e' &= 1.814,10^{-8} \text{ cm.}; \\ B_e'' &= 0.409 & \text{et} & & B_e' &= 0.319 \text{ cm}^{-1}; \\ \alpha_e'' &= 0.000 & \text{et} & & \alpha_e' &= 0.001. \\ \bar{B}_e'' & & & & \bar{B}_e' & \end{aligned}$$

Les courbes d'énergie (\*) des deux niveaux  $^3\Sigma_g^-$  et  $^3\Sigma_g^-$  sont analogues à celles de  $O_2$  (fig. 4); les deux points indiqués sur

(\*) *Phys. Rev.* 36, 1800, 1930 et 37, 490, 1931.(\*) Cette figure et quelques autres analogues sont tirées de R. S. MURKIN, *Rev. of M. Physics*, 1932.

la formule (1) de Christy et Naudé est basée sur la formule (2) de Rosen.

Or la formule (2) ne semble pas bien cadrer avec toutes les mesures des termes de vibration des séries de résonance ; elle ne donne pas toujours non plus un nombre d'antistokésiens maximum compatible avec les observations. D'une discussion de l'en-semble des séries de résonance, traitées par détermination des formules paraboliques, J. Genard (\*) a déduit que la formule (2) devrait être remplacée par

$$v = v_0 + 734 v'' + 2,91 v''^2 ; \quad (3)$$

Cette formule donne une concordance meilleure avec les mesures et avec les nombres de termes antistokésiens. J. Genard a aussi donné les formules empiriques du type de Wood (formule 32, monographie précédente, correspondant aux différentes raies excitatrices. Nous pensons qu'une nouvelle discussion s'appuyant sur les remarques finales du § 8, monographie précédente (formule 33), serait très utile (\*).

Parmi les séries de résonance excitées, certaines ont leurs termes de vibration constitués par un doublet (cliché IV) ; d'autres séries consistent en multiplets très compliqués dont certains comportent jusqu'à 35 raies (cliché V). Dans le cas où la raie excitatrice recouvre une seule raie d'absorption, nous avons montré (monographie précédente) que le spectre de résonance est, suivant la nature du saut électronique, composé de singulets, de doublets ou de triplets. Il s'agit ici d'un passage  $^3\Sigma \leftarrow \rightarrow ^3\Sigma$  et on doit donc s'attendre à des doublets (du cas b de Hund), dont l'écartement d'une manière très approchée (\*) est

$$\Delta v = 4 \left( K' + \frac{1}{2} \right) B'' \left[ 1 - \frac{\alpha''}{B''} \left( v'' + \frac{1}{2} \right) \right] \quad (4)$$

Pour expliquer la complexité de certaines séries de résonance,

(\*) J. GENARD, *Bull. Ac. R. Belg., Cl. Sciences, 5<sup>e</sup> série, 17, 387 et 583, 1931.*

(\*) Addendum (13 mai 1933). Ce travail vient d'être terminé par M. L. Hubin et sera publié prochainement ; la valeur correcte du coefficient de  $v''$  est comprise entre celles de Rosen et de Genard ; le coefficient de  $v''^2$  doit être réduit à 2,69.

(\*) Pour obtenir une valeur plus approchée, il faudrait faire la différence des termes  $v''$  correspondant aux branches R et P en employant les expressions plus complètes de ces termes. Voir, par exemple, S. M. NAUDÉ et A. CARUSY, *Phys. Rev., 37, 500, 1931.*



la courbe  $\sum_k$  sont les points où s'observe la prédissociation ; ce sont les intersections de la courbe  $\sum_k$  avec une (ou peut-être deux) courbe de terme électronique causant la prédissociation (probablement  $^3\Pi_u$ ) (\*).

On a pu exciter dans  $S_2$  de nombreuses séries de résonance ; nous donnons dans le tableau I la liste des raies excitatrices étudiées jusqu'ici avec chaque fois le nombre de termes antistokésiens observés (\*); toutes ces raies excitatrices sont comprises entre  $\lambda$  2894 et  $\lambda$  3655 Å (clichés I, II et III).

En partant du spectre d'absorption et d'une seule série de résonance (excitée par  $\lambda$  3132 Hg, mesurée à dispersion moyenne, Rosen a dessiné le schéma ( $v'$   $v''$ ) des niveaux de vibration et donné

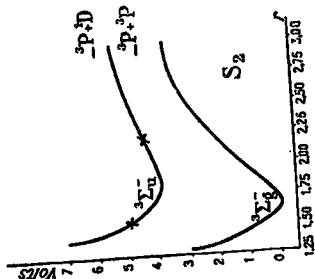


Fig. 4

TABEAU I

$\lambda$ exc.	Nombre de termes antistokésiens	$\lambda$ exc.	Nombre de termes antistokésiens
2894 Hg I	1	3132 Hg I	3
2897 Ag II	0	3248 Cu I	3
2929 Ag II	0	3274 Cu I	3
2929 Mg II	1	3281 Ag I	2
2934 Ag II	1	3287 Cu I	3
2937 Mg II	1	3308 Cu I	3
2967 Hg I	1	3349 Cu I	3
3022 Hg I	4	3502 Ag II	0
3126 Hg I	3	3655 Hg I	2

comme formule susceptible de représenter les séries de résonance

$$v = v_0 + 724,5 v'' + 2,91 v''^2 ; \quad (2)$$

(\*) W. WENZEL, *Bandenspektren*, p. 409.

(\*) B. ROSEN, *Naturw.*, 14, 978, 1926 ; *Zs. für Ph.*, 43, 69, 1937.  
P. SWINGS, *Zs. für Ph.*, 61, 690, 1930 ; *C. R., Paris*, 190, 965, 1930 ; *Bull. Ac. Polonaise*, série A, déc. 1929, 620 ; *Mém. Soc. R. Sc., Liège*, t. XVI, fasc. 2 ; nombreuses notes dans *Bull. Ac. R. Belg.*, 1930, 31 et 32.  
R. ROMPE, *Zs. für Phys.*, 65, 404-429, 1930.  
J. GENARD, *Nombres notes dans Bull. Ac. R. Belg.*, 1930, 31 et 32.



12 FLUORESCENCE MOLÉCULAIRE

il suffit d'invoquer le fait que la raie excitatrice recouvre plusieurs raies du spectre d'absorption. Il est aisé de se figurer que la raie excitatrice recouvre un nombre assez élevé de raies d'absorption, si l'on pense que le spectre d'absorption de la molécule  $S^{32}S^{33}$  résulte d'un passage  $\Sigma \leftarrow \Sigma$ , c'est-à-dire présente une grande complexité dans chaque bande de rotation, qu'il y a recouvrement de plusieurs bandes de rotation correspondant à différents passages  $v' \leftarrow v''$  et qu'il s'y superpose encore les bandes d'absorption (\*) jusqu'ici non étudiées de



Cette hypothèse suffit à expliquer la complexité et point n'est besoin de recourir à une éventuelle dérogation aux principes de sélection [par exemple sous l'action de chocs (\*\*)].

Considérons en effet un multiplet avoisinant une raie excitatrice (clichés III et VI) ; dans l'hypothèse considérée, les raies doivent se grouper à la raie excitatrice de manière à former des doublets de rotation d'écartement  $\Delta v$  (formule 4). Une discussion des  $\Delta v$  avoisinant différentes raies excitatrices a permis de déterminer la valeur de  $B_v''$ , donc celle de  $I''$ . On a trouvé

$$I'' = 70 \cdot 10^{-40} \text{ C.G.S.}$$

Presque simultanément, A. Christy et S. M. Naudé trouvaient par l'examen complet du spectre d'émission de  $S_v$

$$I'' = 67 \cdot 10^{-40} \text{ C.G.S.}$$

On voit que l'accord entre le résultat obtenu en partant des spectres de résonance et celui obtenu par le classement des raies de rotation est parfait (\*).

On a trouvé ensuite que les raies peuvent s'associer à la raie excitatrice pour former des doublets de rotation de  $\Delta v$  conformes à (4). Les valeurs trouvées pour  $K'$  sont parfois paires, parfois impaires ; on trouve par exemple

$$K' = 32, 30, 29, 26, 23, 22, 19$$

(\*) Aston a trouvé au moyen du spectrographe de masses qu'environ 97 % du poids atomique de S sont dus à  $S^{32}$  ; les 3 % restant sont dus à  $S^{33}$  et  $S^{34}$ .

(\*) Voir P. Swings, *Mém. Soc. R. Sc., Liège*, 16, 73, 1931.

(\*) En général, la méthode basée sur l'examen des multiplets de résonance ne peut donner qu'une valeur minimum du moment d'inertie.

(cas du multiplet voisin de la raie excitatrice  $\lambda$  2967.6 Hg I).

On peut en déduire que le soufre présente sûrement des isotopes et que la raie excitatrice recouvre certaines raies d'absorption des molécules isotopiques. En effet, le spin du noyau de  $S^{32}$  étant nul, pour le terme  $\sum_{j=1}^n$  on ne peut avoir que des valeurs paires de  $K'$ . Or on a trouvé dans les multiplets des valeurs impaires (\*) ; il est donc certain qu'il existe des molécules  $S_x$  ayant des niveaux de rotation excités non exclusivement pairs ; on est donc bien obligé d'admettre qu'il existe des molécules  $S_x S_y$  ( $x \neq y$ ), c'est-à-dire résultant de la liaison de 2 atomes isotopes de S (\*).

Les intensités des raies de fluorescence ne peuvent donner aucune indication concernant les proportions des différents isotopes ; elles résultent en effet en particulier des quatre facteurs suivants :

- 1° Intensité de la raie d'absorption à l'intérieur du spectre d'absorption ;
- 2° Intensité de la portion de la raie excitatrice coïncidant avec la raie d'absorption ;
- 3° Densité en molécules donnant la raie d'absorption considérée ;
- 4° Probabilité d'émission.

La densité moléculaire (facteur 3°) est certainement plus faible pour  $S^{32}S^{33}$  ou  $S^{33}S^{34}$  que pour  $S^{32}S^{32}$ . Mais on ne sait rien des facteurs 1°, 2° et 4°.

Pour les 4 séries de doublets obtenues par l'auteur (excitées par 3132, 3126, 2968 et 3655 Hg I), la mesure des  $\Delta v$  a donné pour  $K'$

$$K' = 9, 20, 46, 47.$$

Si on calcule le nombre quantique  $K_v''$  du plus grand nombre de molécules (loi de Boltzmann), on trouve

$$K_v'' = 26.$$

Les valeurs trouvées pour  $K'$  sont donc bien du même ordre de grandeur que  $K_v''$ .

(\*) Nous avons plusieurs fois trouvé des valeurs entières successives de  $K'$  (cliché VI, doublets A).

(\*) Le moment d'inertie de ces molécules  $S_x S_y$  serait évidemment légèrement différent de celui de  $S^{32}S^{32}$ .

Remarquons encore que si, en partant de la formule de Morse

$$\omega_e r''^2 = 3000,$$

nous déterminons  $r''$ , nous trouvons :

$$\text{Si } \omega_e r'' = 724,5 \longrightarrow r'' = 1.606.10^{-8}, \quad I'' = 68.10^{-40}$$

$$\text{Si } \omega_e r'' = 731 \longrightarrow r'' = 1.599.10^{-8}, \quad I'' = 67.10^{-40}$$

L'accord avec la valeur observée est excellent.

Ces recherches sur le spectre de fluorescence de  $S_2$  sont assez récentes. Le premier auteur qui ait observé la fluorescence de cette vapeur est Steubing<sup>(1)</sup>. En excitant la fluorescence 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 (en fait, la région d'excitation va de 2890 à 3650 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<sup>(2)</sup> a fait des expériences analogues.

Mais c'est Rosen<sup>(3)</sup> qui, le premier, a excité dans  $S_2$  des séries de résonance du genre de celles observées par Wood dans l'iode (voir § 2). Rosen utilisait comme source excitatrice un arc à mercure, en quartz. La lumière de l'arc était centrée 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 de  $S_2$  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 déterminer la structure des termes,

(1) STEUBING, *Phys. Zs.*, 14, 887, 1913.

(2) DIESTELMEIER, *Phys. Zs.*, 14, 1000, 1913 ; *Zs. für wiss. Phot.*, 16, 18 et 33, 1915.

(3) ROSEN, *Naturw.*, 14, 978, 1926 ; *Zs. für Ph.*, 49, 69, 1927. Ce mémoire de R. Rosen est très important et contient quantité de résultats intéressants sur  $S_2$ ,  $Se_2$ , et  $Fe_2$ .

dont il a toutefois remarqué la complexité. Enfin, il n'a pas obtenu de séries de doublets de rotation du type classique de Wood.

Presque simultanément paraissait un travail de Mc Lennan, Waterstein et Smith<sup>(1)</sup>. Ces auteurs trouvèrent un grand nombre de raies comprises entre 6670 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 Å. Cette façon de voir est erronée. 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. Les auteurs cités ayant opéré à des pressions supérieures à 20 mm., ont confondu zone de réabsorption et zone d'activation.

Nous avons repris la même question en employant une source lumineuse très intense (voir fig. 2) et en prenant de grandes précautions pour la préparation du tube. Nous avons pu ainsi exciter des séries de multiplets de résonance au moyen de  $\lambda$  3132, 3126, 3022, 2968 et 2894 Hg I, et des séries de doublets de rotation au moyen de 3655, 3132, 3126 et 2968 Hg I. Toutes ces séries ont été examinées à différentes dispersions allant jusqu'à 1Å/mm. (Clichés II, III, IV.)

Ces différents travaux ont été discutés par R. Rompe<sup>(2)</sup>. Ils ont ensuite été continués par A. Legros<sup>(3)</sup> (structure des multiplets) et surtout par J. Genard<sup>(4)</sup> qui a apporté une contribution importante au schéma de vibration (obtention de nombreuses séries nouvelles dues aux raies de Cu I, Ag II, Mg II et discussion du schéma  $v' \leftarrow v''$ ). On continue actuellement les recherches sur ce spectre à l'Institut d'Astrophysique de Liège<sup>(5)</sup>.

Remarquons qu'au sein d'une série de résonance, les inten-

(1) MC LENNAN, WATERSTEIN and SMITH, *Phil. Mag.*, 3, 380, 1927.

(2) R. ROMPE, *Zs. für Ph.*, 65, 404-429, 1930.

(3) P. SWINGS et A. LEGROS, *Bull. Ac. R. Belg.*, Cl. Sc., XVII, 808, 1931.

(4) J. GENARD, *Bull. Ac. R. Belg.*, 16, 923, 1930 ; 16, 1369, 1930 ; 17, 184, 1931 ; 17, 387, 1931 ; 17, 533, 1931 ; 17, 812, 1931.

(5) Addendum (13 mai 1933). Des résultats intéressants seront publiés très prochainement par M. L. Hubin, qui a recommencé toute la discussion, en se basant sur de nouveaux documents spectroscopiques.

## C. — Spectre de fluorescence du sélénium et du tellure

On a effectué pour ces deux vapeurs tout à fait analogues à celle du soufre, des recherches de fluorescence semblables à celles exposées au § I B précédent. Malheureusement, on ne connaît pas encore pour Se<sub>2</sub> et Te<sub>2</sub> le spectre d'absorption comme on connaît celui de S<sub>2</sub>. L'analyse de quelques bandes de rotation, qu'a faite A. Przeborski (\*) semble assez rudimentaire. Il est vraisemblable que l'on a affaire ici aussi à un passage électronique  $\Sigma \leftarrow \rightarrow \Sigma$  (par analogie avec O<sub>2</sub> et S<sub>2</sub>; dans le cas de Si<sub>2</sub> aussi par les travaux de T.E. Nevin [2]); mais on ne connaît pas encore bien les valeurs des moments d'inertie (\*). A. Przeborski donne

$$\begin{aligned} I'' (\text{Se}_2) &= 354.10^{-40} \text{ C. G. S.} \\ I'' (\text{Te}_2) &= 863.10^{-40} \text{ C. G. S.} \end{aligned}$$

Si l'on emploie la formule de Morse, on trouve :

pour Se<sub>2</sub> :

$$r'' (\text{Se}_2) = \begin{cases} 1.962.10^{-8} & (\text{avec } \omega'' = 397.5), \\ 1.943.10^{-8} & (\text{avec } \omega'' = 409), \end{cases} \quad I'' (\text{Se}_2) = \begin{cases} 251.10^{-40} \\ 246.10^{-40} \end{cases}$$

pour Te<sub>2</sub> :

$$r'' (\text{Te}_2) = 2.288.10^{-8}, \quad I'' (\text{Te}_2) = 550.10^{-40}.$$

Ces valeurs sont très différentes de celles obtenues par A. Przeborski.

Remarquons que l'on trouve pour la distance des atomes Se et Te dans les cristaux (mesures par rayons X) :

$$r (\text{Se}) = 2.35.10^{-8}; \quad r (\text{Te}) = 2.87.10^{-8} \text{ cm.},$$

c'est-à-dire des valeurs environ 20 % plus fortes que celles qu'on obtient par la formule de Morse; une telle différence est d'ailleurs tout à fait logique.

La fluorescence de ces vapeurs avait aussi été excitée par Steubing et Diestelmeier; mais les premiers spectres de résonance

(\*) A. PRZEBORSKI, *C. R. Soc. Pol. Physique*; V (1), 81, 1980; *Zs. für Ph.*, 63, 280, 1980.

(\*) NEVIN, *Nature*, 126, 13, 1980.

(\*) L'étude à grande dispersion des spectres de Se<sub>2</sub> et Te<sub>2</sub> serait très intéressante; la multiplicité des isotopes de Se et Te rendra d'ailleurs probablement le travail très difficile.

sités relatives des termes de vibration sont très diverses; il faut en effet invoquer non seulement les lois théoriques de Franck-Condon pour un train  $v' = \text{constante}$ , mais encore le fait expérimental que les termes de vibration sont constitués de plusieurs doublets qui ne peuvent être séparés à dispersion faible ou moyenne. On observe aussi qu'un des termes d'intensité maximum est soit le terme de réémission, soit des termes immédiatement voisins. Ceci résulte de ce que l'on n'examine jamais que les séries de résonance assez intenses, c'est-à-dire telles que le passage  $(E_v', v') \leftarrow (E_v'', v'')$  soit fréquent dans l'absorption; il en résulte aussi que le passage  $(E_v', v') \rightarrow (E_v'', v'')$  est fréquent dans l'émission.

Si l'on examine des séries différentes, on observe des variations d'intensité relativement considérables lorsque les conditions physiques varient. Ainsi les séries de doublets excitées par les raies  $\lambda$  3132 et 3126 Hg sont nettement plus faibles que la série  $\lambda$  2968 Hg pour une pression  $p = 1$  mm; pour  $p = 10$  mm., le contraire se présente. On observe une influence analogue, mais plus faible, de la température. Ces modifications sont vraisemblablement dues à des modifications du spectre d'absorption lorsque les conditions physiques varient et peut-être aussi à l'action des chocs de 2<sup>e</sup> espèce (\*).

A l'intérieur d'une série et si l'on tient compte des réabsorptions, il semble bien qu'il n'y ait pas de variation des intensités relatives des termes de vibration ou des composantes de rotation lorsque les conditions physiques varient. Nos observations (\*) relatives aux variations des intensités relatives des composantes des doublets de rotation sont probablement erronées et résultent d'un mauvais classement de séries (\*).

Outre les séries de résonance, Rosen a étudié le spectre de fluorescence de S<sub>2</sub> excitée par la lumière blanche. Les bandes du spectre de fluorescence coïncident parfaitement avec celles que l'on observe dans l'émission en tube de Geissler ou dans la flamme (\*).

(\*) Addendum. — Ce fait vient d'être étudié avec soin par M. Migeotte pour la vapeur Te<sub>2</sub> (travail en voie de publication).

(\*) C. R., Paris, 190, 966; 1980; *Zs. für Ph.*, 61, 698, 1980.

(\*) *Bull. Ac. R. Belg.*, Cl. Sc., 17, 956, 1981.

(\*) WEST SAUB, *Thèse de Doctorat*, Nancy, 1932.

furent obtenus par Ehrenfeucht (1) et Rosen (2) pour Se<sub>2</sub>, par Rakowicz-Pogorzelska (3) et Rosen (4) pour Te<sub>2</sub>.

Les séries étudiées jusqu'ici sont indiquées dans les tableaux II et III (voir p. 18).

Les formules des séries sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Se}_2 \rightarrow \nu \approx \nu_0 - 397.5 \nu'' + 1.32 \nu''^2 \\ \text{Te}_2 \rightarrow \nu \approx \nu_0 - 250.4 \nu'' + 0.53 \nu''^2 \end{array} \right. \quad (5)$$

TABLEAU II. — Séries de résonance de Se<sub>2</sub> (voir cliché VII)

Rate excitatrices	Passage détaillé au schéma de Rosen $\nu_0'$	Nombre de termes antérieurs observés	Nombre de termes positifs observés	Observateurs
3650 Hg I	6	10	4	7 Rosen
3655 Hg I	3	4	3	4 Rosen
3892 Ba II	6	3	0	11 Pasierbinski (5)
3934 Ca II	8	5	0	11 Grünbaum
3969 Ca II	8	4	0	10 Grünbaum
4023 Cu I	7	1	5	1 Kessel
4047 Hg I	7	0	4	11 Rosen
4063 Cu I	7	0	6	1 Kessel
4078 Hg I	7	0	3	3 Rosen
4359 Hg I	13	3	10	12 Rosen
4481 Mg II	14	1	12	8 Schmidt
4525 Ba II	16	4	3	3 Pasierbinski (6)
4554 Ba II	16	3	6	7 Pasierbinski (6)

(1) EHRENFUCHT, C. R. Soc. Pol. Phys., 7, 65, 1926.  
 (2) B. ROSEN, loc. cit.  
 (3) RAKOWICZ-POGORZELSKA, C. R. Soc. Pol. Phys., 7, 51, 1926.  
 (4) Séries encore inédites, à paraître prochainement dans Acta Physica Polonica, t. I, fasc. 4.

TABLEAU III. — Séries de résonance de Te<sub>2</sub> (voir clichés IX et IX)

Rate excitatrices	Passage détaillé au schéma de Rosen $\nu_0'$	Nombre de termes antérieurs observés	Nombre de termes positifs observés	Observateurs
4047 Hg I	3	19	2	20 Rosen-Kessel-Genard
4058 Pb II	5	23	3	20 Piérard
4063 Cu I	2	16	2	18 Kessel
4078 Hg I	2	16	0	15 Genard
4245 Pb II	10	24	3	7 Piérard
4359 Hg I	4	8	4	34 Rosen
4416 Cd	8	13	8	3 Piérard-Migeotte
4481 Mg II	5	6	5	36 Kessel-Legros cliché IX
4678 Cd	7	3	5	4 Migeotte-Piérard
4723 Zn II	8	3	4	4 Kessel
4800 Cd	12	7	5	19 Migeotte-Piérard
5005 N	13	3	3	5 Piérard
5461 Hg I	17	0	4	0 Kessel
6235 Hg I	29	1	0	5 Genard

Dans le cas de Se<sub>2</sub>, il semble bien que certaines séries (λ 4359 Hg I, 4525 et 4554 Ba II) ne puissent rentrer dans la 1<sup>re</sup> formule (5); pour ces séries, on doit introduire un autre coefficient  $\omega'' = 409$ . Cette question n'est pas encore très claire (1). Pour toutes les séries dont le nombre quantique de vibration dans l'état normal  $\nu''$  est égal ou inférieur à 8, on doit employer la constante  $\omega'' = 397,5$ ; on doit employer la valeur 410,3 pour les séries à nombre quantique  $\nu''$  est  $\geq 13$ . L'existence de ces deux constantes résulterait peut-être d'un effet isotope; mais il y aurait lieu d'en examiner cette question.

Dans la plupart des cas, les fluorescences obtenues offrent des particularités à première vue bizarres (variations très fortes de coloration et d'intensité lorsque la température et la pression varient); ces variations sont actuellement à l'étude (2).

(1) J. GENARD, Bull. Soc. R. Sc. Liège, I, 176, 1932.  
 (2) Addendum. — Ces variations sont assez aisément interprétables (voir note de M. Migeotte, en voie de publication, Publ. Inst. Astr., Liège).

Les multiplets de résonance de  $\text{Se}_2$  et  $\text{Te}_2$  sont vraisemblablement explicables par la même cause que ceux de  $\text{S}_2$  (1) ; la présence d'isotopes est aussi décelée de la même façon (2).

Une discussion complète du schéma des niveaux de vibration de  $\text{Se}_2$ , analogue à celle qu'ont faite J. Genard et M.-L. Hubin pour  $\text{S}_2$ , n'existe pas encore. Dans le cas de  $\text{Te}_2$ , le schéma dressé par Rosen semble bien se vérifier ; il y a un excellent accord entre les valeurs calculées par la formule de Rosen et celles que l'on mesure ; il y a aussi accord pour le nombre d'antistokesiens ; l'étude du spectre à grande dispersion serait néanmoins souhaitable.

Le tableau III précèdent montre que, sauf dans le cas des séries excitées par 4063 Cu I, 4359 Hg I, 4416 Cd et 4481 Mg II, le nombre de termes antistokesiens observé est nettement inférieur au nombre de termes auquel on devrait s'attendre d'après la valeur de  $\nu''$ . En grand, lorsque la raie excitatrice avance vers le rouge, les valeurs de  $\nu''$  vont en augmentant et l'on devrait donc avoir de plus en plus de termes antistokesiens (comme cela a été observé pour  $\text{Na}_2$  et  $\text{I}_2$ ).

Pour interpréter cette pénurie en termes antistokesiens, on peut invoquer la question de la réabsorption, les variations des sensibilités des émulsions, même pour des différences de  $\lambda$  relativement faibles, et peut-être des questions de probabilités de passages (3).

Outre la fluorescence ordinaire excitée par des raies prises entre  $\lambda$  3650 et  $\lambda$  4481, la vapeur  $\text{Se}_2$  présente une fluorescence qui a été observée par Diestelmeier par illumination au moyen d'un arc au fer et qui consiste en un groupe de bandes au voisinage de 3000 Å. Ces bandes appartiennent peut-être au même système que celui qu'ont excité Mc Lennan, Walerstein et Smith, par l'arc au mercure, dans la vapeur saturée de sélénium à 325° C et qui s'étend de  $\lambda$  2229 jusque dans le visible (4). Mais ces recherches devraient être reprises.

(1) P. SWINGS et J. GENARD, *Bull. Ac. R. Belg., Cl. Sc.*, 17, 1099, 1931.

(2) P. SWINGS et Y. CAMBRESIER, *Bull. Ac. R. Belg., Cl. Sc.*, 18, 419, 1932.

(3) I. GENARD, *Bull. Soc. R. Sc., Liège*, 1, 185, 1932.

(4) P. SWINGS et J. PRÉARD, *Bull. Soc. R. Sc., Liège*, 1, 111, 1932.

(5) *Phil. Mag.* (7), 3, 390, 1927 ; *Phys. Rev.* (2), 29, 208, 1927.

La préassociation de  $\text{Te}_2$  s'observe (1) dans les bandes d'absorption  $\lambda$  3895, c'est-à-dire pour les passages ( $\nu' > 18$ )  $\leftarrow$  ( $\nu'' = 0$ ). Aucune raie située dans la région de préassociation ne peut exciter la fluorescence.

Les spectres de fluorescence de  $\text{Se}_2$  et  $\text{Te}_2$ , excités par une lumière blanche ont aussi été examinés par Rosen ; ils possèdent évidemment la même structure de rotation que le spectre d'absorption et ne s'en différencient que par les intensités relatives des différentes bandes.

*Variations d'intensité au sein des séries de résonance.* — L. Natanson (2) a étudié récemment, du point de vue des variations des intensités relatives, les termes de vibration de  $\text{Te}_2$  et surtout les termes de vibration et de rotation du spectre de résonance de  $\text{Se}_2$  (excité par l'arc au mercure). Il a constaté des variations très nettes des intensités relatives lorsque la pression varie et ces variations ne peuvent être interprétées par des questions de réabsorption.

Il faut remarquer pourtant qu'il y aurait lieu de reprendre à grande dispersion (comme J. Fridrichson l'a fait pour  $\text{S}_2$  [3]), les déterminations quantitatives d'intensités faites par L. Natanson. Les spectres de résonance de  $\text{Te}_2$  et  $\text{Se}_2$ , tout comme celui de  $\text{S}_2$ , présentent, à côté des doublets fondamentaux, un grand nombre de raies secondaires (4) ; ces multiplets secondaires sont des groupes de doublets de rotation (5). L. Natanson a fait ses mesures avec une dispersion relativement faible ; les intensités mesurées sont peut-être les sommes des intensités des raies principales et des satellites inobservables à faible dispersion ; il est possible que, lorsque la pression varie, les séries de doublets secondaires varient d'intensité relative (variation d'ensemble). Bref, une étude à haute dispersion complétant la recherche de L. Natanson semble très intéressante ; le spectre de résonance de  $\text{Se}_2$  paraît le mieux adapté, à cause des doublets larges qu'il présente.

(1) E. HIRSCHLAF, *Zs. für Ph.*, 75, 315, 1932. Addendum. — Des recherches récentes de P. Swings, J. Prérard et M. Migeotte, basées sur l'excitation de la fluorescence par une lumière continue, ont confirmé le résultat de Hirschlaff.

(2) L. NATANSON, *Zs. für Ph.*, 65, 75, 1930.

(3) J. FRIDRICHSON, *C. R. Paris*, 192, 787, 1931.

(4) W. KESSER, *C. R. Paris*, 189, 94, 1929 (spectre de  $\text{Te}_2$ ) ; *C. R. Soc. Pol. Phys.* (sp. de  $\text{Se}_2$ ), V, 4, 413, 1931.

(5) P. SWINGS et J. GENARD, *Bull. Ac. R. Belg.*, 17, 1099, 1931.





§ 2. — Spectres de fluorescence de I<sub>2</sub> (1)

Dans le cas de la vapeur d'iode, nous avons seulement des molécules diatomiques et non comme dans le cas de S<sub>2</sub>, Se<sub>2</sub> et Te<sub>2</sub>, un mélange de molécules di- et polyatomiques. Nous devons donc nous attendre à constater une influence plus faible des conditions physiques (température et pression).

Le spectre d'absorption de I<sub>2</sub> s'étend dans le visible de 4300 à 9000 Å. Dans le bleu, l'absorption est continue, mais à partir de 5000 Å vers le rouge, elle se résout en bandes de rotation. Dans l'ultra-violet, Pringsheim et Rosen ont trouvé un domaine d'absorption de 2800 à 2100 Å ; puis Kimura et Miyaniishi, Spomer et Watson ont trouvé un autre domaine compris entre 2140 et 1670 Å. Mais seule, la structure des bandes visibles a été bien étudiée.

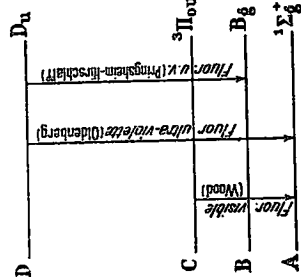


FIG. 5

On a pu exciter la fluorescence correspondant au domaine d'absorption du spectre visible, dans l'ultra-violet vers 2500 Å et entre 1860 et 1950 Å ; ces différentes fluorescences correspondent aux sauts électroniques indiqués dans le schéma de la figure 5. R. S. Mulliken a donné les courbes d'énergie U(r) des états <sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> et <sup>1</sup>Π (2) ; ces courbes sont reproduites sur la figure 6.

(1) Comme autre élément de la 7<sup>e</sup> colonne, on a essayé le brome. Wood a obtenu vers -50° C, une très faible fluorescence, dont il n'a pu photographier le spectre à cause de sa faiblesse. Daura a établi que le domaine d'excitation va de 5.100 à 5.600 Å, c'est-à-dire coïncide avec le domaine des bandes d'absorption de Br<sub>2</sub> (R. W. Wood, *Phil. Mag.*, 21, 309, 1911 ; M. P. Daura, *C. R.*, 183, 31, 1926). Filippov (*Zs. für Ph.*, 50, 861, 1928) a étudié la région ultra-violet du spectre de Br<sub>2</sub> et n'a pu y exciter la fluorescence.

(2) Le terme fondamental de I<sub>2</sub> est <sup>1</sup>Σ. D'après Mulliken, le terme excité est la moitié d'un terme <sup>3</sup>Π<sub>g</sub> (ce que Mulliken désigne par O<sup>+</sup>, le signe O étant la valeur du quantique Ω) ; les termes <sup>3</sup>Π<sub>g</sub> ne correspondraient pas au cas de Hund, mais bien au cas c, le couplage de J et de l'axe des noyaux étant faible. Les termes ne sont dans ce cas plus caractérisés par la valeur de Δ, mais par Ω ( voir tableau VII, cas c, Monographie précédente).

La distance nucléaire r<sub>f</sub> dans l'état excité est beaucoup plus grande que la distance r<sub>g</sub> dans l'état normal ; d'après les lois de Franck-Condon,

A. — Fluorescence visible

Les bandes d'absorption de I<sub>2</sub> dans le spectre visible ne présentent pas de branche Q ; les séries de résonance doivent donc consister en doublets de rotation (cliché X). La fluorescence visible de l'iode est très intense à la température ordinaire (vapeur saturée) ; le spectre d'absorption à la température ordinaire est extrêmement riche : c'est ainsi que dans l'intervalle de 6 Å compris entre les raies D de Na, on compte plus de 100 raies d'absorption. La fluorescence jaune-vertâtre de I<sub>2</sub> excitée par la lumière blanche a été observée par E. Wiedemann et G.C. Schmidt ; mais c'est R. W. Wood qui, le premier, a observé les spectres de résonance de I<sub>2</sub> et photographié les spectres de fluorescence de cette vapeur.

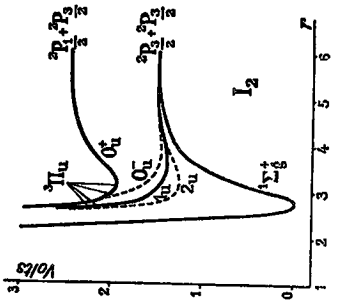


FIG. 6

La série de doublets excitée par la raie verte λ 5462,23 Hg (cliché X) a donné lieu à de nombreuses recherches (3). Lorsqu'on emploie comme lumière excitatrice un arc à mercure à fort régime, la raie 5462 recouvre plusieurs raies d'absorption et on observe non des doublets, mais des multiplets. On est obligé pour obtenir des doublets, d'utiliser une lampe bien refroidie et à faible régime. D'après Loomis, la formule du spectre de résonance est

$$\nu = 18307.5 - 213.67 \left( \nu'' + \frac{1}{2} \right) + 0.592 \left( \nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 + 0.0021 \left( \nu'' + \frac{1}{2} \right)^3$$

l'activation correspond au passage de vibration

$$(\nu' = 26) \leftarrow (\nu'' = 0).$$

on doit donc s'attendre à ce que, en absorption les trains de bandes  $\nu' = c^*$  soient les plus intenses.

[du moins pour les passages d'état inférieur <sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>] Dans la figure 7, les traits pleins correspondent à des niveaux observés, les courbes pointillées à des niveaux « prédicts » par R. S. Mulliken (*Reviews of Modern Physics*, 4, 17, 1932).

(3) On a suivi la série jusqu'à λ 8.823 Å (38 termes).

On a pu grâce à l'analyse du spectre d'absorption (1) trouver tous les nombres quantiques de rotation correspondant aux raies des multiplets excités par l'arc chaud.

A la température ordinaire, les molécules non excitées ont pour nombre quantique de vibration  $v_v'' = 0$  ou au plus  $v_v'' = 1$ ; 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 (ou plutôt de  $v_v'' > 0$ ) devront gagner en intensité par rapport au séries sans terme antistokesien (ayant  $v_v'' = 0$ ). C'est bien ce que l'on observe. La raie large 5462 Hg excite, outre des séries principales de doublets correspondant à  $v_v'' = 0$ , une série de résonance à deux termes antistokesiens, qui est extrêmement faible à la température ordinaire. 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 5462 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 ex.  $v_v'' > 4$ ) ne seront pas affaiblies.

Cela résulte de ce que, dans l'état normal non excité, il y a peu de molécules  $L_2$  possédant plus de 4 quanta de vibration à la température ordinaire. Si dans le vase d'absorption on chauffe la vapeur à densité constante jusqu'à 300° C, les lignes de plus grand nombre quantique  $v_v''$  (jusque  $v_v'' = 6$ ) deviennent de plus en plus affaiblies.

On a pu exciter d'autres séries de résonance, notamment au moyen des deux raies jaunes du mercure et de certaines lignes de Cd, Zn, Cu, Na et Ne.

Les deux raies jaunes de Hg excitent des séries qui à la température ordinaire sont très faibles par rapport à la série excitée

(1) La distance des noyaux dans l'état  $\Sigma^+$  est 2,668 Å ; le moment d'inertie correspondant est  $742.10^{-40}$  (d'après R. Mecke).

par Hg 5462; 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 ( $v_v'' = 0$ ) ou à  $v_v'' = 1$ , alors que les bandes situées vers les grandes longueurs d'onde correspondent à des valeurs plus grandes de  $v_v''$  pour les molécules non excitées (1).

#### B. — Fluorescence ultra-violet

a) *Voisinage de 2000 Å et bandes de Mc Lennan.* — Oldenberg a pu exciter des séries de résonance de  $L_2$  au moyen des raies  $\lambda$  1849 et 1943 Hg ; 1903 Bi ; 1900 Zn ; 1990, 1854 et 1862 Al. On obtient pour ces séries une valeur du coefficient de  $v''$ , identique à celle des séries de résonance visibles, ce qui prouve que l'état électronique final est le même que pour les séries visibles (voir fig. 5).

Mais dans ces cas, le phénomène n'est plus aussi simple. Outre les séries de résonance classique, 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.

L'étude des bandes de Mc Lennan (qui vont de 2100 à 4600 Å et ne se trouvent pas en absorption) a été reprise récemment par E. Hirschklaff (2), qui a examiné les modifications importantes se produisant dans ces bandes lorsqu'on fait varier les conditions physiques (température, pression) ; l'influence des gaz étrangers avait d'ailleurs été étudiée précédemment par Odenberg (3).

Le problème est extrêmement complexe et on ne sait pas

(1) Addendum. — I. I. Agaribecanu a publié récemment plusieurs notes (notamment C. R. 196, 166, 1938) sur le spectre de fluorescence de  $L_2$  ; son travail semble indiquer qu'il faudra peut-être changer la numérotation des niveaux  $v''$ .

(2) HIRSCHKLAFF, Zs. für Ph., 75, 325, 1932.

(3) ODENBERG, Zs. für Ph., 25, 196, 1924.

encore actuellement quel est le terme électronique excité, ni quel est le mécanisme de cette fluorescence ultra-violet.

b) *Série de résonance excitée par  $\lambda$  2537 Hg.* — Cette série obtenue par Wychodil et étudiée par Hirschlaff n'apparaît qu'à température élevée (600° C) et pression basse. Elle s'étend de 2373 à 2750 Å, puis se perd dans les bandes de Mc Lennan; Hirschlaff a obtenu 15 termes antistokesiens et 20 positifs. Cette fluorescence correspond au spectre d'absorption trouvé par Pringsheim et Rosen (1), qui s'étend de 2087 à 2763 Å et dont la formule est

$$\nu = 41900 + 70 \nu' - 90 \nu''.$$

La série de résonance peut être représentée par la même formule

$$\nu = a - 90 \nu''.$$

Remarquons que la raie 2537 Hg tombe à l'extrémité du domaine d'absorption de Pringsheim-Rosen; ceci explique le grand nombre d'antistokesiens et aussi le fait qu'une température élevée est nécessaire. La série  $\lambda$  2537 présente plusieurs particularités bizarres (variation des intensités relatives des composantes des doublets de rotation; manque d'un terme de vibration sur deux). Il y aurait lieu d'en reprendre l'étude à dispersion plus élevée.

Le niveau électronique supérieur est probablement le même que celui des séries de Oldenberg (même coefficient de  $\nu'$ ).

§ 3. — *Fluorescence des molécules  $N_2$ ,  $P_2$ ,  $As_2$ ,  $Sb_2$  et  $Bi_2$*   
(5° colonne)

A. *Molécule  $N_2$ .* — On connaît très peu de chose du spectre de fluorescence de  $N_2$ . Oldenberg en excitant  $N_2$  à basse pression (0,5 mm. Hg) par des longueurs d'onde inférieures à 1500 Å a obtenu des systèmes de bandes (non des séries de résonance) s'étendant jusque 4700 Å. Quelques-unes de ces bandes ont été retrouvées par Wood et Meyer en illuminant de l'air atmosphérique par des étincelles puissantes entre électrodes de Cu ou Al

(1) *Zs. für Ph.*, 50, 1, 1928.

( $\lambda < 1500$  Å.); ils ont alors observé les 3 bandes 3369, 3536 et 3778 Å de  $N_2$ .

B. *Molécule  $P_2$ .* — Les spectres d'émission et d'absorption de la molécule  $P_2$  sont encore peu connus.

Dans un décharge de Geisler, Herzberg (1) a obtenu un spectre de bandes allant de  $\lambda$  3500 Å à l'ultra-violet lointain; il l'a attribué à un passage électronique  $\Sigma \rightarrow \Sigma$  (2).

Pour des températures de l'ordre de 600 à 700° C et des pressions basses, A. Jakowlewa et A. Terenin (3) ont observé entre  $\lambda$  3500 et  $\lambda$  1800 une fluorescence à bandes. Ces auteurs ont trouvé que les raies suivantes peuvent exciter des séries de résonance :

Al 1985.2	Cd 2144.4	Zn 2025.5
1989.8	2194.6	2064.3
		2100.6

L'étincelle de Cd fournit deux séries, comprenant respectivement 2 et 3 termes antistokesiens, 20 et 9 termes positifs; l'étincelle d'Al fournit deux séries ne présentant pas de terme antistokesien. La valeur de  $\omega_e \nu''$  est 777  $\text{cm}^{-1}$ , d'où on tirerait par la formule de Morse

$$\nu'' = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \quad \text{et} \quad I'' = 63,6 \cdot 10^{-10} \text{ CGS.}$$

Bien des points restent mystérieux; d'après A. Jakowlewa, certains termes sont des triplets, d'autres des doublets, d'autres semblent être des bandes. Il faudrait reprendre la question avec une dispersion un peu plus élevée.

C. *Molécules  $As_2$ .* — Rosen (4) a obtenu par excitation au moyen de la raie  $\lambda$  2537 Hg une série de résonance extrêmement faible composée d'un terme antistokesien et de 4 termes positifs,  $\omega_e \nu''$  valant environ 420  $\text{cm}^{-1}$ .

Des expériences récentes de L. Winand (5) mettent en doute l'existence de ce spectre et il y aurait lieu de reprendre la question.

(1) *Nature*, 126, 289, 1930.

(2) *Wasser, Bandenspektren*, p. 411.

(3) *Zs. für Ph.*, 69, 548, 1931.

(4) *Rosen, loc. cit.*

(5) *L. WINAND, Bull. Ac. R. Belg.*, 18, 422, 1932.

28 FLUORESCENCE MOLÉCULAIRE  
 D. *Molécule Sb<sub>2</sub>*. — La fluorescence de Sb<sub>2</sub> a pu être excitée tout récemment au moyen des raies λ 2968, 3022, 3126 et 3182 Hg I ; d'autres raies du mercure (notamment λ 3342 et λ 2925,5) semblent aussi exciter des séries de résonance non encore classées jusqu'ici. La vapeur d'antimoine doit être chauffée à environ 950° C, la pression correspondant à la saturation vers 650° C (1).

Les séries de résonance suivent une formule

$$\nu = \nu_0 - 277 \left( \nu'' + \frac{1}{2} \right) + 0.68 \left( \nu'' + \frac{1}{2} \right)^2$$

Cette fluorescence correspond à un domaine d'absorption de Sb<sub>2</sub> situé à peu près entre 2800 et 3500 Å.

La fluorescence de Sb<sub>2</sub> vient d'être trouvée par J. Genard (2) et est actuellement à l'étude de même que l'absorption.

E. *Molécule Bi<sub>2</sub>*. — La fluorescence à bandes de Bi<sub>2</sub> a été observée d'abord par Narrajan et Rao, puis par Mc Lennan. Récemment, J. Parys (3) a montré qu'on peut au moyen de l'arc au mercure, exciter dans la vapeur de bismuth deux séries de résonance ; l'une composée de triplets est due à la raie violette λ 4358 (pas d'antistokesien), l'autre formée de doublets est excitée par la raie verte λ 5462 (6 antistokesiens). L'origine des triplets n'est pas encore certaine ; on ne peut savoir avec certitude si l'on a affaire à une émission P, Q, R ou à la superposition de deux séries de doublets. J. Parys se rallie plutôt à cette seconde hypothèse (4) ; mais il nous paraît qu'une étude à grande dispersion s'impose avant de pouvoir décider.

(1) Série 2967 (1 antistokesien et 13 termes positifs ; série 3022 (2 ant. et 11 pos.) ; 3126 (2 ant. et 6 pos.) ; 3182 (4 ant. et 7 pos.).

(2) J. GENARD, *Bull. Soc. R. Sc., Liège*, décembre 1932 ; *Nature*, janvier 1933.

(3) J. PARYS, *Zs. für Ph.*, 71, 807, 1931 ; *Acta Physica Polonica*, 1, 98, 1932 ; *P. SWINES, Bull. Soc. R. Sc., Liège*, 1, n° 6, 1932.

(4) Les arguments donnés par J. Parys ne nous paraissent pas convaincants. Puisque les passages électroniques correspondant aux deux séries sont différents, il n'y aurait rien d'étonnant à ce que dans une série on ait une émission (P, Q, R) et dans la seconde une émission (P, R) seulement. Dans l'émission P, Q, R, la raie Q pourrait être plus intense que les raies P et R.

La série 4358 Å a pour expression (1)

$$\nu = 23.099 - 309.56 \left( N + \frac{1}{2} \right) + 1.076 \left( N + \frac{1}{2} \right)^2$$

(N = 0, 1, 2, ... ; N = 0 pour raie excitatrice) ;

et la série 5462

$$\nu = 19.422 - 173.3 \left( N + \frac{1}{2} \right) + 0.324 \left( N + \frac{1}{2} \right)^2$$

(N = 0, 1, 2, ... ; N = 6 pour raie excitatrice).

Le niveau électronique inférieur est différent pour ces deux séries. Par la formule de Morse, on trouve pour la 1<sup>re</sup> série (2)

$$r_{1''} = 2.13 \text{ Å} , \quad I_{1''} = 783.10^{-40}$$

et pour la 2<sup>e</sup> série

$$r_{2''} = 2.58 , \quad I_{2''} = 1153.10^{-40}$$

En partant de ces valeurs, on peut déterminer les quantités de rotation des triplets et doublets (3) ; on trouve

- a) série de triplets :  $\left\{ \begin{array}{l} 129 \text{ et } 107 \text{ (si superposition de deux} \\ \text{doublets P, R) ;} \\ 236 \text{ (si triplet P, Q, R)} \end{array} \right.$
- b) série de doublets : 128.

Ces nombres sont du même ordre de grandeur que le nombre quantique de rotation du plus grand nombre de molécules, calculé par la formule de Boltzmann pour les deux moments d'inertie I<sub>I'</sub> et I<sub>II'</sub> (4).

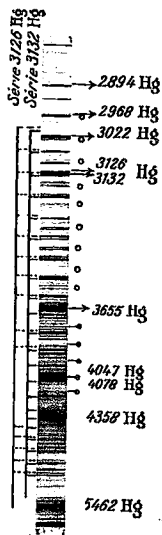


(1) P. SWINES, *Bull. Soc. R. Sc., Liège*, 1, n° 6, 1932.

(2) J. GENARD, *Bull. Soc. R. Sc., Liège*, 1, 180, 1932.

(3) Addendum (28 mai 1933). — Dans la 4<sup>e</sup> colonne, M<sup>me</sup> Domaniewska-Krúger (*Acta Physica Polonica*, 1, 3, 368, 1932) a pu exciter la fluorescence de Pb<sub>2</sub> ; elle a obtenu 2 séries de doublets excitées par λ 4358 et λ 5462 Hg (vapeur saturée à 900 °C).

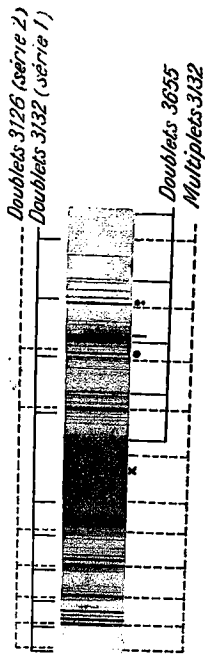
Exposition  
de 10 minutes



Exposition  
de 3 heures

CLICHÉ I

Spectre de résonance de  $S_2$  excité par l'arc au mercure [région violette et ultra-violet]; les raies excitatrices sont marquées d'une flèche. Les raies marquées d'un  $\circ$  constituent la série excitée par  $\lambda$  2968 Hg; celles qui sont indiquées par  $\downarrow$  sont excitées par  $\lambda$  3655 Hg.



\* =  $\lambda$  4359 Hg.  $\circ$  =  $\lambda$  4078 Hg.  $\downarrow$  =  $\lambda$  4047 Hg.  $\cdot$  =  $\lambda$  3984 Hg

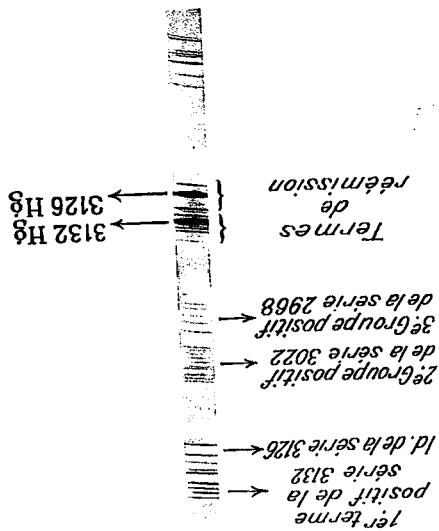
CLICHÉ II

Partie visible du spectre de résonance de  $S_2$ . Indication de quelques séries de résonance; dans la série de doublets excités par  $\lambda$  3132 Hg, le trait à l'encre correspond à la composante de plus grande longueur d'onde des doublets; dans la série de doublets 3126, le trait correspond à la composante de plus courte longueur d'onde (voir clichés IV).

RU

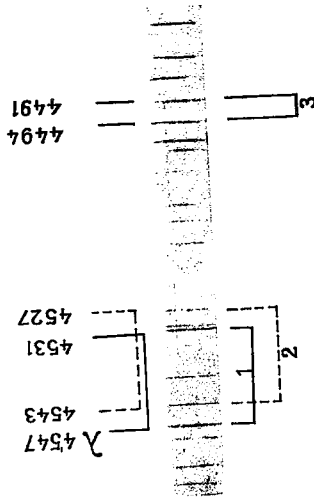






CLICHÉ III

Spectre de résonance du soufre excité par l'arc au mercure. Examen à grande dispersion du voisinage des raies excitatrices  $\lambda$  3132 et 3126 Hg I.

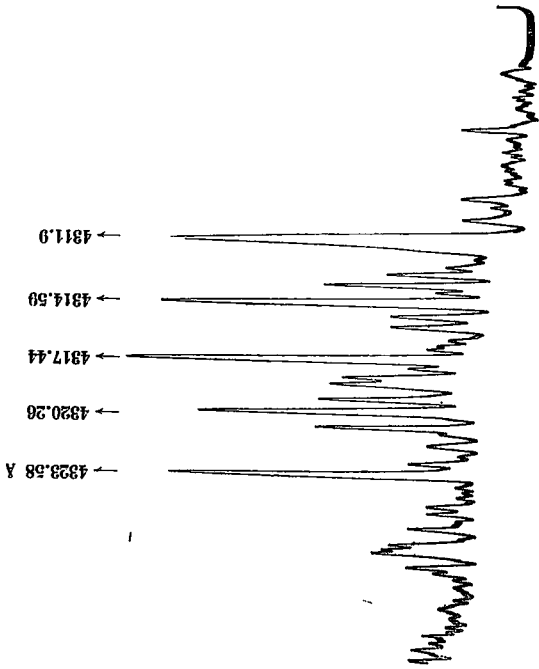


CLICHÉ IV

Spectre de résonance de  $S_2$  excité par l'arc au mercure. Examen à grande dispersion des doublets.

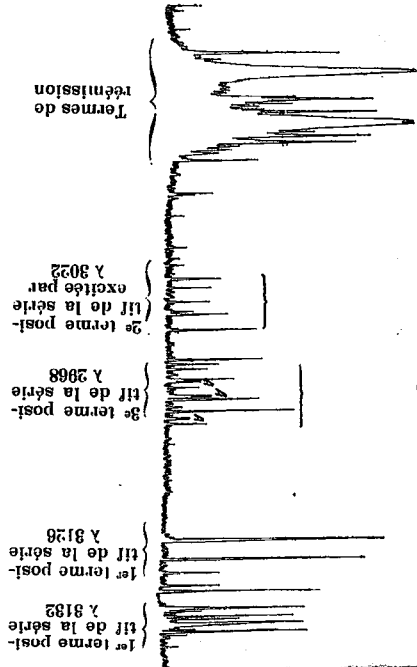
- Série 1 : excitée par  $\lambda$  3132 Hg ;
- Série 2 : excitée par  $\lambda$  3126 Hg ;
- Série 3 : excitée par  $\lambda$  2968 Hg.

BU



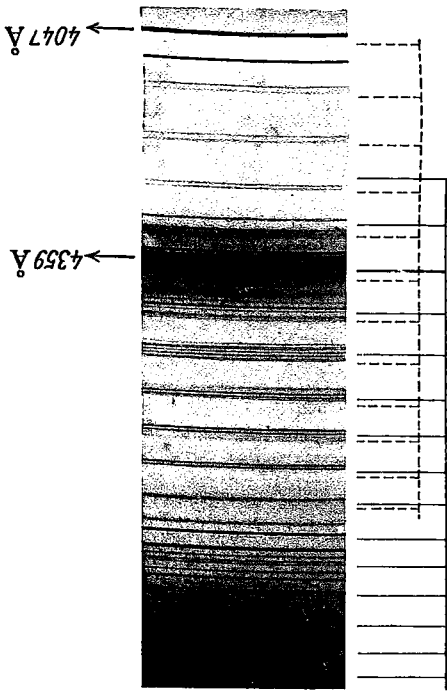
CLICHÉ V

Spectre de résonance de  $S_2$  excité par l'arc au Hg. Microphotogramme d'un multiplet de résonance (1<sup>er</sup> groupe positif excité par  $\lambda$  3132 Hg I), montrant la complexité.



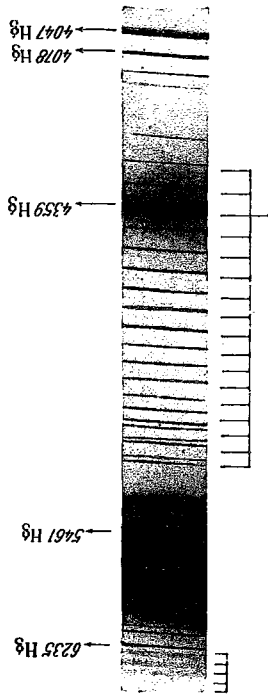
CLICHÉ VI

Microphotogramme du cliché III. Dans les doublets fins indiqués V, une composante est due à  $S_2^{2+}$ , l'autre à une molécule isotopique. Ce microphotogramme montre bien la complexité des termes.



CLICHÉ VII

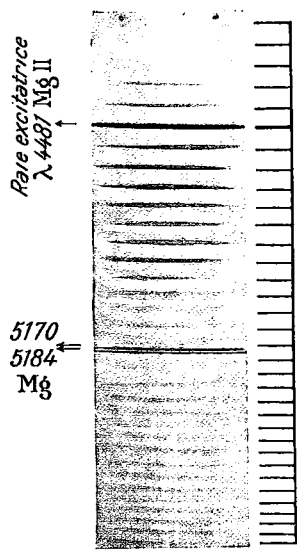
Spécire de résonance de Se, excité par l'arc au mercure. Indication de deux séries de doublets excitées par  $\lambda$  4359 et 4077 Hg ; les rates plus faibles appartiennent aux séries excitées par 3650, 3655, 4078 Hg.



CLICHÉ VIII

Spécire de résonance de Te, excité par l'arc au mercure. Indication de deux séries excitées par  $\lambda$  4359 et  $\lambda$  6235 Hg ; les rates plus faibles appartiennent aux séries excitées par  $\lambda$  4047 et  $\lambda$  4078.

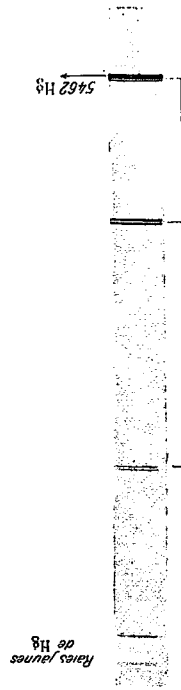
BT



Termes  
*antistokesiens*

CLICHÉ IX

Série de résonance de Te, excité par la rate  $\lambda$  4481 Mg II



CLICHÉ X

Série de résonance de l'iode, excité par  $\lambda$  5462 Hg. Ce cliché montre bien les doublets de rotation de  $I_p$ .

BT

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION. — A. Quelques détails expérimentaux . . . . .	3
B. Les molécules diatomiques dont le spectre de fluorescence a été examiné jusqu'ici . . . . .	7
§ 1. — Spectres de fluorescence des molécules diatomiques correspondant aux éléments de la 6 <sup>e</sup> colonne du Tableau périodique (O <sub>2</sub> , S <sub>2</sub> , Se <sub>2</sub> , Te <sub>2</sub> ) . . . . .	7
A. Spectres de fluorescence de O <sub>2</sub> . . . . .	7
B. Spectres de fluorescence de S <sub>2</sub> . . . . .	8
C. Spectres de fluorescence de Se <sub>2</sub> et Te <sub>2</sub> . . . . .	17
§ 2. — Spectres de fluorescence de I <sub>2</sub> . . . . .	22
§ 3. — Fluorescence des molécules N <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> , As <sub>2</sub> , Sb <sub>2</sub> et Bi <sub>2</sub> (5 <sup>e</sup> colonne)	
A. Molécule N <sub>2</sub> . . . . .	23
B. Molécule P <sub>2</sub> . . . . .	27
C. Molécule As <sub>2</sub> . . . . .	27
D. Molécule Sb <sub>2</sub> . . . . .	28
E. Molécule Bi <sub>2</sub> . . . . .	28



LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE HERMANN ET C<sup>ie</sup>

6, rue de la Sorbonne, Paris V<sup>e</sup>

P. ANZEN. L'effet photo-électrique des rayons X dans les gaz . . . . .	5 fr.
E. BLOCH. L'atome et la nouvelle théorie des quanta . . . . .	90 fr.
Marcel BOUÉ. Exposé électronique des lois de l'électricité — L'idée générale de la mécanique ondulatoire et de ses pro- — mises applications . . . . .	15 fr. 18 fr. 5 fr.
— L'électron et les phénomènes chimiques — La synthèse des ondes et des corpuscules, d'après l'ouvrage — de K. DAINOFF, 1931 . . . . .	10 fr. 5 fr.
Léon BARRON. Les nouvelles statistiques quantiques. Les électrons dans — les métaux . . . . .	5 fr.
L. DE BROUË. Recueil d'exposés sur les ondes et corpuscules, broché. — Relié . . . . .	20 fr. 90 fr.
— Introduction à l'étude de la mécanique ondulatoire, broché. — Relié . . . . .	85 fr. 98 fr.
— Théorie de la quantification dans la nouvelle mécanique . . . . .	70 fr.
CARRELL. La théorie électrique moderne. Théorie électronique . . . . .	60 fr.
— La relativité. Théorie quantique des spectres . . . . .	25 fr.
— La structure de l'atome . . . . .	25 fr.
CARVOISX. Traité de physique en 14 fascicules et deux suppléments . . . . .	825 fr.
EBNER. Râbles et atomes . . . . .	38 fr.
HENRI FORTNAU. Introduction à l'étude de la physique théorique, 7 fascicules. — Chaque fascicule broché . . . . .	10 fr. 14 fr.
— Relié . . . . .	30 fr.
Viktor HAVAR. Structure des molécules . . . . .	110 fr.
V. HESSE. Physique moléculaire. Matière et énergie . . . . .	10 fr.
MIZ. Principe de la théorie Einsteinienne et de la gravitation . . . . .	85 fr.
H. OLAVSSON. Cours de physique générale (3 <sup>e</sup> édition) . . . . .	65 fr.
— Tome I . . . . .	100 fr.
— Tome II . . . . .	100 fr.
PARAT. Mécanique appliquée, 2 volumes . . . . .	45 fr.
MAX PLANCK. Thermodynamique . . . . .	28 fr.
RICHARD F. LA GAMME . . . . .	120 fr.
TERRILLASANT. Traité de chimie organique . . . . .	100 fr.
— Tome I . . . . .	25 fr.
— Tome II . . . . .	30 fr.
TRONSON (S.). Radiations visibles et invisibles . . . . .	35 fr.
TRONSON (Sir J. J.). Les rayons d'électricité positive . . . . .	25 fr.
VAN DER HOFF. Leçons de chimie-physique, en 2 parties. Chaque partie . . . . .	25 fr.
WOURMES. Éléments de la physique des rayons X . . . . .	14 fr.
— Sur quelques nouvelles propriétés de la lumière et des rayons X . . . . .	14 fr.

54191 B  
(10)

# Actualités Scientifiques et Industrielles

Série 1929, 1930, 1931  
(Voir descriptifs page de la couverture)

Série 1932

- XXXV. A. MAGNAN. Premiers essais de cinématographie ultra-rapide 19 fr.
- XXXVI. A. SARRÉ-LAGUE. Probabilités et morphologie 6 fr.
- XXXVII. V. MARINCOFF. Influence des facteurs électriques sur la végétation 7 fr.
- XXXVIII. André GROSJEAN. Mécanisme quantique et causalité 6 fr.
- XXXIX. L. BURZOUFF. Notions de mécanique ondulatoire; les interférences d'approximation 10 fr.
- XI. E. BARRÉ. Critique des notions d'éther, d'espace et de temps, cosmologie de la relativité 7 fr.
- XII. F. PÉREZ. La dynamique relativiste et l'inertie de l'énergie 6 fr.
- XIII. L. de BROUWER. Conséquences de la relativité dans le développement de la mécanique ondulatoire 8 fr.
- XIV. G. DUBOIS. La théorie einsteinienne de la gravitation, les vertiges expérimentaux 7 fr.
- XV. F. LABAYE. Le parallélisme absolu et la théorie mathématique du champ 8 fr.
- XVI. A. MAGNAN. Cinématographie jusqu'à 12.000 vues par seconde 8 fr.
- XVII. Ch. FRAUENHOFER et S. HANSEN. L'évolution, occupations et mutations 15 fr.
- XVIII. Ch. FRAUENHOFER. Adaptations et mutations. Position du problème 8 fr.
- XIX. Hans REICHENBACH. La philosophie scientifique: vues nouvelles sur ses buts et ses méthodes 10 fr.
- I. P. SÉVER. Les bandes moléculaires dans les spectres stellaires 7 fr.
- II. H. BRASSINNE. Structure et propriétés optiques des carbonates 7 fr.
- Série 1933
- 62. G. DUBOIS. La coordination des atomes dans le moléculaire. La symétrie chimique, 1<sup>re</sup> partie 12 fr.
- 63. DUBOIS. La coordination des atomes dans le moléculaire et le symbo-lique chimique, 2<sup>e</sup> partie 12 fr.
- 64. M. CROZIER. Spectres d'absorption vus et ultraviolets-les solutions 7 fr.
- 65. L. DEBROUWER. Les transmissions artificielles: paraboliques alpha-neutrons, profonds rayons cosmiques 15 fr.
- 66. E. NIKOLIC. Sur la théorie du Rayonnement d'après M. G. DARWIN 7 fr.
- 67. J. ROZEMAN et M. TILMAN. Sur l'absorption expérimentelle des rayons gamma 10 fr.
- 68. J. ROZEMAN. Le rayonnement expérimentelle des rayons gamma 8 fr.
- 69. J. ROZEMAN. Le rayonnement expérimentelle des rayons gamma 10 fr.
- 70. M. FRAUENHOFER. L'illumination et la combustion explosive en milieu gazeux. 1<sup>re</sup> partie: hydrogène et oxygène 15 fr.
- 71. P. GONZ. Les rayons  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  des corps radioactifs en relation avec la structure moléculaire 15 fr.
- 72. H. MANNING. L'univers en expansion 8 fr.
- 73. T. CARR. Les phénomènes biologiques dans le cadre des sciences exactes 8 fr.
- 74. A. MAGNAN et A. PÉREZ. Sur l'excédent de puissance des ondes 8 fr.
- 75. A. MAGNAN et A. PÉREZ. Sur l'excédent de puissance des ondes 8 fr.
- 76. J. TILMAN. Organisation et principes de l'enseignement en U.R.S.S. 12 fr.
- 77. B. MANNING. Béal et déterminisme dans la physique quantique 10 fr.
- 78. P. DUBOIS. Les relations géométriques et le monde d'égalité géométrique 10 fr.
- 79. L. GOLDBERG. Les théorèmes de conservation dans la théorie des champs électromagnétiques 9 fr.
- 80. L. GOLDBERG. Les théorèmes de conservation dans la théorie des champs électromagnétiques 12 fr.
- 81. E. CARR. Les espaces métriques fondés sur le moton d'aire 12 fr.
- 82. P. SERRA. Molécules dynamiques. Étude des termes spectraux 12 fr.
- 83. P. SERRA. Molécules dynamiques. Étude des termes spectraux 14 fr.
- 84. G. CARPENTIER. La structure de la cellule dans ses rapports avec la constitution des aures 8 fr.
- 85. Rudolf CARPENTIER. L'organisme et la nouvelle logique 8 fr.
- 86. Lucien CARPENTIER. Questions non résolues de géométrie algébrique 15 fr.
- 87. Vera DAYENKOFF. Le nouveau du sexe 15 fr.