

54191  
(2)  
= B =

UNIVERSITÉ DE LIEGE

INSTITUT D'ASTRONOMIE ET DE GÉODÉSIE

N° 69

Sur les intensités des composantes  
des doublets de rotation  
dans le spectre de résonance du soufre

par

P. SWINGS

ASSISTANT A L'UNIVERSITÉ DE LIÈGE



BRUXELLES

MARCEL HAYEZ, IMPRIMEUR DE L'ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE

112, rue de Louvain, 142

1934

54 191 B  
(2)

## ACADEMIE ROYALE DE BELGIQUE

Extrait des *Bulletins de la Classe des Sciences*, 5<sup>e</sup> série, t. XVII, n<sup>o</sup> 7.  
Séance du 4 juillet 1931, pp. 936-971.

### OPTIQUE MOLÉCULAIRE.

#### Sur les intensités des composantes des doublets de rotation dans le spectre de résonance du soufre,

par P. SWINGS,

Assistant à l'Université de Liège (\*).

1. Dans des notes antérieures, nous avons commencé l'étude des quatre séries de doublets de résonance que nous avons pu exciter dans la vapeur diatomique de soufre, par illumination au moyen d'un arc à mercure très intense, d'un type spécial <sup>(1)</sup>. Une de ces séries (excitée par  $\lambda$  3655 ou 3650 Hg) est très facile à distinguer du reste du spectre de fluorescence, parce qu'elle atteint son maximum d'intensité à une température nettement plus élevée que la température optima du reste de la fluorescence; son attribution aux raies 3655 ou 3650 Hg peut donc se faire sans hésitation. L'écart des composantes de ces doublets est toutefois tel qu'il est impossible de décider si la série est due à l'absorption de la raie  $\lambda$  3655 Hg (qui appartiendrait à une branche R) ou à  $\lambda$  3650 Hg (qui appartiendrait à une branche P). Quant aux trois autres séries de doublets, elles atteignent leur intensité maximum à peu près en même temps que le reste de la fluorescence (séries de multiplets). Pour cette raison, elles ne peuvent être suivies que dans le spectre visible, quoiqu'elles soient excitées par des raies ultra-violettes du mercure; dans

(\*) Présenté par M. Dehalu.

<sup>(1)</sup> P. SWINGS, *Zeitschr. f. Ph.*, 61, 681-699, 1930; *Bull. Ac. polonaise des Sciences*, 1929, pp. 616-620; *C. R. Paris*, 190, 965, 1930; *C. R. Soc. polonaise de Physique*, V, 29-51, 1930; Dissertation de doctorat spécial (*Mém. Soc. roy. des Sc.*, Liège, 1931).



le domaine ultra-violet, la complexité du spectre de fluorescence est telle qu'il est impossible de retrouver les doublets parmi les cinq séries de multiplets [dues à  $\lambda\lambda$  3132, 3126, 3022, 2968 et 2894 Hg].

Sur le microphotogramme annexé (fig. 1), on voit un doublet de chacune de ces trois séries, photographiées à grande dispersion (1,8 Å par mm.).

Jusqu'ici nous avons considéré que les trois doublets étaient

AB, CD et EF.

Pour déterminer les raies excitatrices correspondant à ces trois séries, nous avons procédé par extrapolation algébrique et il résultait des calculs que ces trois séries devaient être attribuées respectivement à  $\lambda\lambda$  3132, 3126 et 2968 Hg.

2. Dès le début de nos recherches, nous avons été frappé par le fait que le rapport des intensités des raies A et B (de même que celui de C et D, mais non celui de E et F) varie très fortement avec la pression, la température restant constante. Une expérience cruciale nous avait montré que la réabsorption ne pouvait pas être cause de cette variation <sup>(1)</sup> : cette expérience consistait à placer devant le tube d'émission (où régnait une pression faible) un tube d'absorption (contenant de la vapeur S<sub>2</sub> à pression plus élevée), des diaphragmes empêchant l'excitation directe de la vapeur à pression élevée. Nos expériences, purement qualitatives et à dispersion moyenne, avaient montré que la réabsorption était incapable d'expliquer la variation des intensités relatives des raies A et B (idem pour C et D). Nous en avons conclu que 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 que le rapport de ces deux probabilités dépend de la pression.

---

(<sup>1</sup>) P. SWINGS, *Dissertation*, p. 66.

*de rotation dans le spectre de résonance du soufre.*

Récemment, M. Fridrichson a repris la question <sup>(1)</sup> à forte dispersion et ses déterminations quantitatives ont montré que

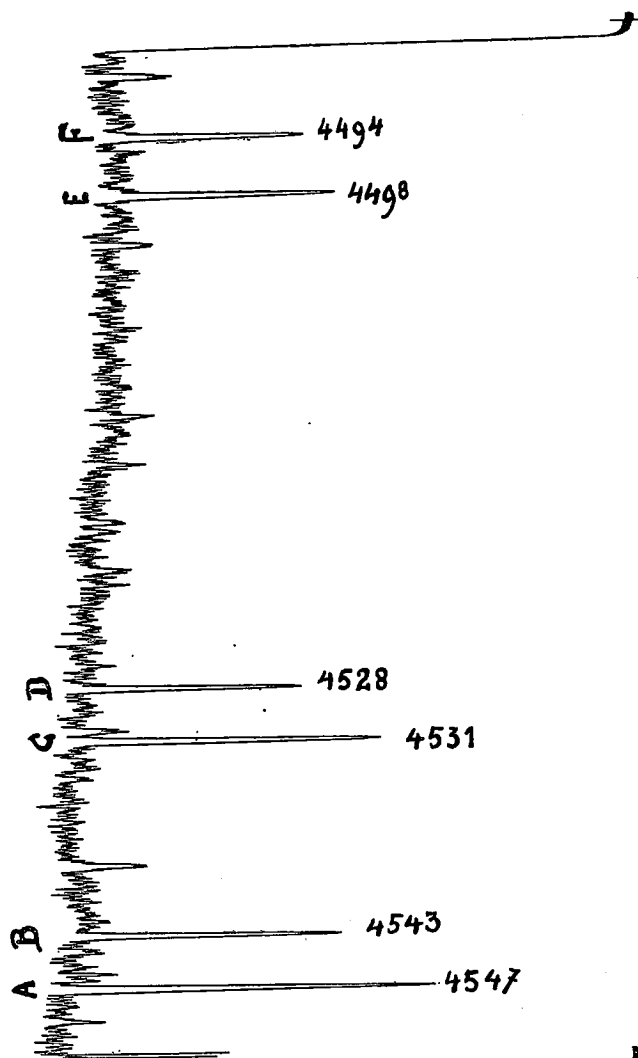


Fig. 1

(1) J. FRIDRICHSON, *C. R. Paris*, 192, 737-739, 23 mars 1931.

*de rotation dans le spectre de résonance du soufre.*

Récemment, M. Fridrichson a repris la question <sup>(1)</sup> à forte dispersion et ses déterminations quantitatives ont montré que

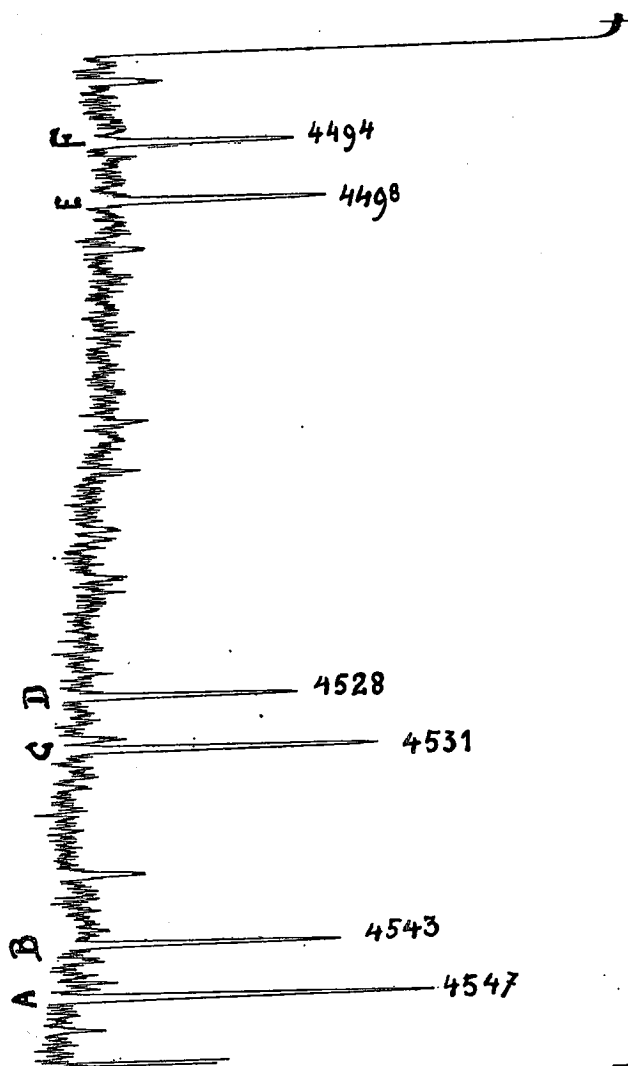


Fig. 1

<sup>(1)</sup> J. FRIDRICHSON, *C. R. Paris*, 192, 737-739, 23 mars 1931.

la réabsorption n'avait aucune influence sur les rapports des intensités des composantes des doublets.

En même temps, M. J. Fridrichson a publié <sup>(1)</sup> les valeurs mesurées des rapports  $\frac{I_1}{I_2}$  des intensités des composantes de plus grande et de plus courte longueur d'onde des doublets AB et CD.

Remarquons, à propos des mesures de M. Fridrichson, que si nous négligeons les mesures correspondant aux pressions très faibles (très mal connues) et très élevées (fluorescence faible et rapport  $\frac{I_2}{I_1}$  petit, mesuré avec peu de précision), le rapport  $\frac{I_1}{I_2}$  est à peu près une fonction linéaire <sup>(2)</sup> du logarithme de la pression  $\pi$ .

3. D'autre part, M. L. Natanson <sup>(3)</sup> a aussi 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 M. J. Fridrichson l'a fait pour  $\text{S}_2$ , les déterminations quantitatives d'intensités faites par M. 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 fondamen-

---

<sup>(1)</sup> Les nombres obtenus par M. Fridrichson sont d'accord avec les déterminations moins précises que nous avons faites à Liège, à moyenne dispersion; les mesures de M. Fridrichson ont été publiées alors que nous travaillions encore à ces déterminations que nous n'avons, par conséquent, pas publiées.

<sup>(2)</sup> Il suffit pour le constater, de tracer le diagramme de  $\frac{I_1}{I_2}$  en fonction de  $\log \pi$ .

<sup>(3)</sup> L. NATANSON, *Zeitschr. f. Ph.*, 65, 75-83, 1930.

taux, un grand nombre de raies secondaires <sup>(1)</sup>; ces multiplets secondaires sont vraisemblablement, comme pour  $S_2$  <sup>(2)</sup>, des groupes de doublets de rotation. M. 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 M. L. Natanson semble très intéressante.

Remarquons encore que, dans le cas des atomes, MM. Rollefson et Christensen <sup>(3)</sup> ont comparé les spectres de fluorescence et d'arc de Na et ont trouvé que les probabilités de passage d'un niveau électronique excité déterminé à différents niveaux inférieurs dépendent soit du mode d'excitation, soit de l'état de la vapeur avoisinant l'atome émetteur (pression, température de l'enceinte), soit de ces deux causes simultanément.

4. Désignons par  $I_A$ ,  $I_B$ ,  $I_C$  et  $I_D$  les intensités des raies A, B, C et D. Nos estimations, que sont venues compléter les mesures de M. J. Fridrichson, nous ont montré que les rapports  $\frac{I_A}{I_B}$  et  $\frac{I_C}{I_D}$  étaient toujours sensiblement égaux pour une pression déterminée quelconque.

Remarquons d'ailleurs que pour les deux autres séries de doublets (excitées par  $\lambda\lambda$  3655 et 2968 Hg), les rapports des intensités des composantes des doublets de rotation restent constants, lorsque la pression  $\pi$  varie.

Ces constatations nous ont amené à nous demander si notre combinaison des quatre raies A, B, C, D en deux doublets AB

<sup>(1)</sup> W. KESSEL, *C. R. Paris*, 189, 94-96, 1929 (spectre de  $Te_2$ ); *C. R. Soc. pol. de Phys.*, 1931 (spectre de  $Se_2$ ).

<sup>(2)</sup> P. SWINGS, *Bull. Ac. roy. de Belg.*, Cl. des Sc., mars et juin 1931.

<sup>(3)</sup> C. J. CHRISTENSEN and G. K. ROLLEFSON, *Phys. Review* (2), 34, 1157, 1929.

et CD est bien correcte <sup>(1)</sup>. Cette combinaison paraissait tout à fait logique, en première analyse, si l'on compare ces deux séries avec les séries dues à  $\lambda\lambda$  2968 et 3655 Hg et si l'on pense que le rattachement aux deux raies excitatrices  $\lambda\lambda$  3132 et 3126 Hg se faisait correctement.

Les quatre raies A, B, C et D ne doivent-elles pas plutôt se grouper en les deux doublets de rotation AC et BD ? S'il en était ainsi et d'après ce qui précède, les rapports  $\frac{I_A}{I_C}$  et  $\frac{I_B}{I_D}$  ne varieraient guère avec la pression.

La note actuelle constitue l'exposé des tentatives de démonstration de l'un ou l'autre groupement des quatre raies en deux doublets de rotation. Parmi ces tentatives, une seule a été plus ou moins fructueuse; nous exposerons néanmoins d'abord sommairement nos essais infructueux, car les méthodes employées pourraient parfois réussir et permettre la séparation de multiplets dans d'autres cas de fluorescence.

Signalons dès maintenant le résultat de notre discussion : il semble bien que les doublets soient AC, BD et non AB, CD et que par conséquent s'il existe une variation des intensités relatives des composantes des doublets de rotation, cette variation doit être très faible dans le cas de  $S_2$  <sup>(2)</sup>.

**5. Excitation du spectre de résonance de  $S_2$  au moyen d'un arc à mercure bien refroidi.** — Comme la complexité du spectre de résonance de  $S_2$  est due <sup>(3)</sup> à la largeur de la raie

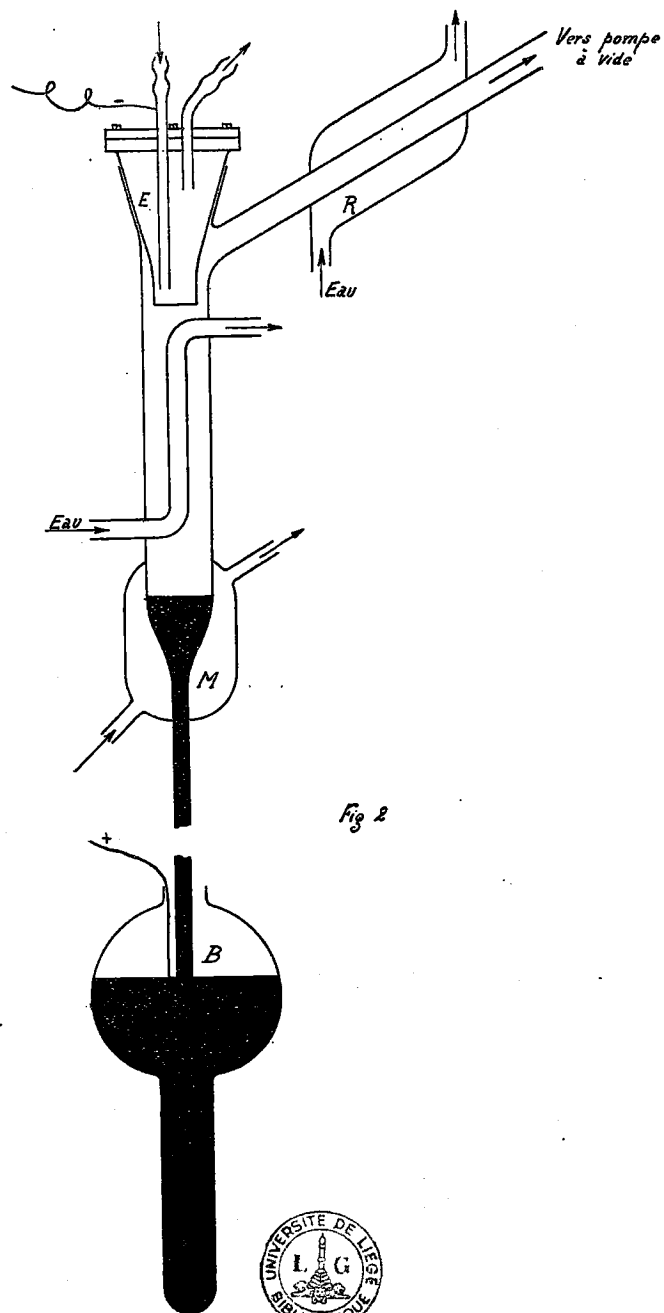
<sup>(1)</sup> Nous raisonnerons toujours sur les quatre raies A, B, C et D, dont les longueurs d'onde sont indiquées sur le microphotogramme; mais il est bien évident que nos discussions s'appliqueront à tous les termes de vibration.

<sup>(2)</sup> Si les résultats de M. L. Natanson étaient vérifiés à grande dispersion, il n'y aurait là aucune hésitation; car il n'y a jamais dans chaque terme de vibration de  $S_2$  que deux raies importantes et une difficulté du genre de celle de  $S_2$  ne se présente pas.

<sup>(3)</sup> P. SWINGS, *Bull. de l'Acad. roy. de Belg.*, mars 1931; P. SWINGS et A. LEGROS, *ibid.*, juin 1931; voir aussi les références indiquées dans ces deux notes.



de rotation dans le spectre de résonance du soufre.



excitatrice, on pouvait espérer qu'en utilisant un arc à mercure mieux refroidi on amènerait de la simplification dans le spectre et que, peut-être, une des deux séries de doublets disparaissant, on saurait quel classement on doit effectuer.

Bien que, à ce dernier point de vue, notre essai ait été infructueux, nous décrivons l'arc fabriqué dans ce but, dont la stabilité et la commodité se sont révélées très grandes.

L'arc en quartz (fig. 2) était vertical; l'électrode inférieure en mercure était entourée d'un manchon M d'eau courante; l'électrode supérieure E en fer était également refroidie; l'axe de la lampe était refroidi par un courant d'eau. La lampe était reliée à la pompe à diffusion; un réfrigérant R faisait retomber dans l'arc le mercure distillant dans la direction de la pompe. Pour allumer l'arc, on soulevait le réservoir barométrique B jusqu'à amener le mercure au contact avec E. Nous alimentions d'habitude l'arc avec du courant de huit à dix ampères. Lorsque la lampe avait été bien vidée, on pouvait la faire fonctionner très longtemps, sans arrêt. Ce système assurait des raies fines et non renversées.

Nous avons obtenu (à faible dispersion) de bons clichés du spectre de résonance de  $S_2$ , excité par la lumière de cet arc au fig, les expositions étant seulement de quelques heures <sup>(1)</sup>. Malheureusement, les deux séries de doublets y apparaissaient, comme dans les clichés du spectre de résonance excité par l'arc à Hg entourant le tube fluorescent et placé à l'intérieur du four électrique.

6. Nous montrerons en appendice (n<sup>os</sup> 10 et 11) que, quel que soit l'accouplement (AB), (CD) ou (AC), (BD), les deux raies excitatrices ne peuvent être que  $\lambda\lambda$  3132 et 3126 Hg. Remarquons aussi (voir nombres en appendice) qu'aussi loin qu'on puisse suivre les doublets (de 5600 à 3900 Å), les

<sup>(1)</sup> Nous décrivons ultérieurement le spectre de fluorescence de  $S_2$  excité par cette lampe.

distances  $\lambda$   
blement co  
guère vari  
valeurs ap  
15,71; 77  
plus loin.

7. Cons  
les deux c  
ne peuv

effet, d'ap  
exprimé e  
spectre vis  
resserrent  
raie excita

Il faut  
 $\lambda\lambda$  3132 e  
tions relat  
 $E_1 E_2$  don  
 $E_2 E_3$  vaut  
les termes  
Si les d

distances AB, BC et CD mesurées en fréquences restent sensiblement constantes; à fortiori ces distances ne doivent donc guère varier dans l'ultra-violet. Enfin, signalons aussi que les valeurs approximatives de AB, CD; AC et BD sont 17,45; 15,71; 77,45 et 75,71  $\text{cm}^{-1}$ ; ces valeurs seront discutées plus loin.

7. Considérons le cas où les deux doublets de rotation seraient les deux couples (AC) et (BD). Les deux séries (AC) et (BD) ne peuvent être excitées par une même raie du mercure. En

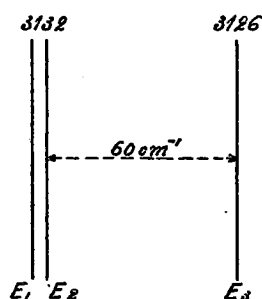


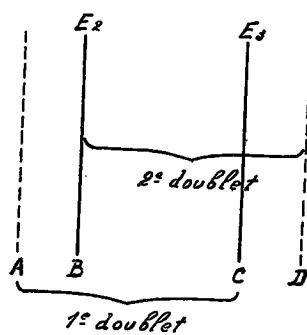
Fig. 3

effet, d'après une des remarques du n° 6, l'écartement AB exprimé en  $\text{cm}^{-1}$  est sensiblement constant pour tout le spectre visible; il est donc impossible que les deux séries se resserrent dans l'ultra-violet au point de se ramener à la même raie excitatrice.

Il faut donc attribuer les séries (AC) et (BD) éventuelles à  $\lambda\lambda$  3132 et 3126 Hg. La figure 3 donne un schéma des positions relatives de ces raies du mercure;  $\lambda$  3132 est un doublet  $E_1 E_2$  dont les composantes sont distantes de  $2,9 \text{ cm}^{-1}$ ;  $E_2 E_3$  vaut d'ailleurs  $60 \text{ cm}^{-1}$ . La distance BC mesurée pour les termes visibles est toujours sensiblement  $60 \text{ cm}^{-1}$ .

Si les doublets de rotation sont AC et BD, les raies excita-

trices sont donc sûrement  $E_2$  et  $E_3$  ; le seul arrangement possible est celui indiqué sur la figure 4. Les doublets AC seraient excités par  $\lambda$  3126 Hg (qui appartiendrait à la branche P du spectre d'absorption), tandis que les doublets BD seraient dus à  $\lambda$  3132 Hg (branche R). Mais le fait que cet arrangement est possible ne permet pas d'assurer que les doublets sont AC et BD, plutôt que AB et CD.



*Fig. 4*

En effet, les groupements AB et CD pourraient s'expliquer si  $\lambda$  3132 Hg appartenait à la branche P et  $\lambda$  3126 Hg à la branche R (fig. 5). Il y aurait également concordance avec les mesures faites dans le spectre visible.

L'examen du raccord des raies de fluorescence avec les raies excitatrices ne permet donc pas d'opiner pour un arrangement ou pour un autre.

8. Il en est de même à haute dispersion, du voisinage des raies excitatrices (fig. 6). Supposons en effet qu'on trouve en  $K_1$  et  $K_2$  des raies donnant avec  $E_3$  et  $E_2$  des différences qui, mesurées en  $\text{cm}^{-1}$ , soient égales aux différences AC et BD mesurées dans le spectre visible [savoir environ 77,45 et 75,71  $\text{cm}^{-1}$ ].

Ces deux raies donneraient par le fait même avec  $E_2$  et  $E_3$  des différences 17,45 et 15,71  $\text{cm}^{-1}$  égales à AB et CD.

9. Examen à grande dispersion d'un groupe intense A, B, C, D de  $\lambda$  4547 à  $\lambda$  4528 Å. — Ce quadruplet correspond à l'enregistrement microphotométrique de la fig. 1. Il a été photographié au moyen d'un spectrographe, présentant dans cette région une dispersion de 1,8 Å/mm [type Gouy, utilisé

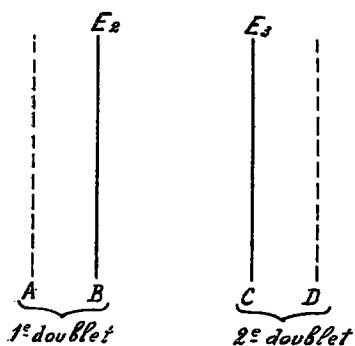


Fig. 5

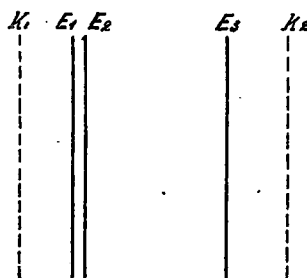


Fig. 6

avec 4 prismes et demi et retour des rayons]. On a pris comme spectre de comparaison le spectre d'arc du fer, dont les longueurs d'onde ont été extraites du *Handbuch der Spektroskopie* de Kayser (t. VII, 443, 1924).

Nous avons obtenu les valeurs suivantes :

$$\begin{cases} AB = 17,45 \text{ cm}^{-1}; \\ CD = 15,71 \text{ cm}^{-1}. \end{cases}$$

$$\begin{cases} AC = 77,45 \text{ cm}^{-1}; \\ CD = 75,71 \text{ cm}^{-1}. \end{cases}$$

L'erreur maximum est de 0,1 à 0,15  $\text{cm}^{-1}$ .

Remarquons d'abord que  $AB - CD \equiv AC - BD = 1,73\text{cm}^{-1}$ , la valeur théorique [résultant de l'étude du spectre d'émission de  $S_2$  par MM. S. Meiring Naudé et Andrew Christy] étant 1,636; l'accord est satisfaisant. Quel que soit l'arrangement (AB), (CD) ou (AC), (BD), il est donc certain que les nombres quantiques de rotation des molécules excitées donnant lieu à ces deux séries de doublets diffèrent d'une unité.

On a

	$\Delta$	
$AB = 17,45 = \left(10 + \frac{1}{2}\right) 1,636 + 0,27$	+ 0,27	
$CD = 15,71 = \left(9 + \frac{1}{2}\right) 1,636 + 0,16$	+ 0,16	
$AC = 77,45 = \left(47 + \frac{1}{2}\right) 1,636 + 0,26$	- 0,26	
$BD = 75,71 = \left(46 + \frac{1}{2}\right) 1,636 + 0,37$	- 0,37	

Les différences  $\Delta$  sont du même ordre de grandeur.

Remarquons que la valeur théorique de l'écartement  $\Delta\nu$  des composantes d'un doublet de résonance est pour  $S_2$

$$\Delta\nu = \left(p' + \frac{1}{2}\right) 1,636 \left[1 - \left(n'' + \frac{1}{2}\right) x\right]; \quad (1)$$

dans cette formule,  $x$  est le coefficient d'interaction certainement très petit dans le cas de  $S_2$ ;  $p'$  est le nombre quantique de rotation de la molécule excitée et  $n''$  est le nombre quantique de vibration dans l'état final non excité électroniquement.

Théoriquement, les  $\Delta\nu$  doivent donc être égaux ou légèrement inférieurs à  $\left(p' + \frac{1}{2}\right) 1,636$ . C'est le cas de (AC) et (BD), alors que (AB) et (CD) sont légèrement supérieurs.

Evidemment, une erreur dans la détermination du coefficient  $4 B''$ , détermination faite par MM. S. Meiring Naudé et Andrew

Chris  
l'on  
à la  
analc  
D:  
1,636  
enco  
Le  
donc

1  
larg  
buer  
L  
dans  
Nive  
de

(1)  
(2)  
ajou  
plus

Christy [1,636], se répercuterait sur les différences  $\Delta$ . Mais si l'on devait modifier la valeur de  $4 B''$ , on serait plutôt amené à la diminuer légèrement <sup>(1)</sup> et l'on aurait des conclusions analogues à celles qu'on vient d'énoncer.

D'ailleurs, même si l'on augmentait légèrement la valeur 1,636 de  $4 B''$ , les mêmes conclusions se présenteraient encore.

La formule (1) tirée de la *Mécanique ondulatoire* s'accorde donc mieux avec les doublets (AC), (BD), qu'avec (AB) et (CD).

### APPENDICE

10. Si les 4 raies A, B, C, D se groupent en deux doublets larges (AC) et (BD), à quelles raies excitatrices doit-on attribuer ces séries ?

Les mesures <sup>(2)</sup> relatives à la série (AC) sont indiquées dans le tableau suivant :

Niveau inférieur de vibration.	$\lambda$	$\nu$	$\nu(n'') - \nu(n'' + \alpha)$
$n''$	4187,8 — 4174,1	23879 — 23957	0
.	—	—	—
$n'' + 2$	4420,7 — 4403,4	22621 — 22699	1258
$n'' + 3$	4546,6 — 4530,6	21994 — 22072	1885
$n'' + 4$	4676,1 — 4659,5	21386 — 21462	2494
.	—	—	—
.	—	—	—
$n'' + 7$	5109,4 — 5089,6	19572 — 19648	4308
$n'' + 8$	5266,5 — 5245,6	18988 — 19064	4892
$n'' + 9$	5434,0 — 5411,7	18403 — 18478	5477
$n'' + 10$	5611,6 — 5588,5	17820 — 17894	6060

<sup>(1)</sup> S. MEIRING NAUDÉ et ANDREW CHRISTY, *loc. cit.*, p. 501.

<sup>(2)</sup> Mesures faites à dispersion moyenne. A nos mesures, nous avons ajouté celles faites récemment par M. FRIDRICHSON, dans les régions de plus grande longueur d'onde du spectre visible (*loc. cit.*).

Nous avons désigné par  $n''$  le niveau inférieur de vibration correspondant au doublet 4187,8 — 4174,1. On a

$$\nu_{n''} = \nu_0 - bn'' + cn''^2;$$

d'où

$$\nu_{n''} - \nu_{n''+a} = ab - c(2an'' + a^2). \quad (2)$$

$c$  a la valeur 2,91 ; quant à  $b$ , M. Rosen <sup>(1)</sup> a trouvé que sa valeur est  $b = 724,5$ , alors que M. J. Genard <sup>(2)</sup> a trouvé  $b = 734$  en partant d'un nombre beaucoup plus important de séries de résonances.

Si nous appliquons la formule (2) aux différences  $\nu_{n''} - \nu_{n''+a}$  du tableau précédent, nous trouvons les équations

$$\left. \begin{aligned} 2b - 11,64n'' &= 1269,6 \\ 3b - 17,46n'' &= 1911,2 \\ 4b - 23,28n'' &= 2540,6 \\ 7b - 40,74n'' &= 4450,6 \\ 8b - 46,56n'' &= 5078,2 \\ 9b - 52,38n'' &= 5712,7 \\ 10b - 58,2n'' &= 6351 \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Dans les formules (3), nous allons donner à  $b$  successivement les valeurs 724,5 (Rosen) et 734 (Genard).

a)  $b = 724,5$ . — On trouve

$$n'' = 15,4 - 15 - 15,3 - 15,2 - 15,4 - 15,4 - 15,3.$$

Si l'on prend  $n'' = 15$ , on obtient alors

$\nu_0^{(1)} = 34091$	$\nu_0^{(2)} = 34169$	$\lambda_0^{(1)} = 2933,3$	$\lambda_0^{(2)} = 2926,6$
$\nu_1^{(1)} = 33370$	$\nu_1^{(2)} = 33448$	$\lambda_1^{(1)} = 2997$	$\lambda_1^{(2)} = 2990$
$\nu_2^{(1)} = 32654$	$\nu_2^{(2)} = 32732$	$\lambda_2^{(1)} = 3062,4$	$\lambda_2^{(2)} = 3055,1$
$\nu_3^{(1)} = 31944$	$\nu_3^{(2)} = 32022$	$\lambda_3^{(1)} = 3130,4$	$\lambda_3^{(2)} = 3122,9$

Étant données toutes les erreurs qui peuvent s'introduire, on

<sup>(1)</sup> ROSEN, *Zettschr. f. Ph.*, 43, 107, 1927.

<sup>(2)</sup> J. GENARD, *Bull. de l'Acad. roy. de Belg.*, mars et avril 1931



*de rotation dans le spectre de résonance du soufre.*

peut conclure que, dans le cas de la constante  $b$  de Rosen, la raie excitatrice <sup>(1)</sup> pourrait être 3132 ou 3126 Hg.

b)  $b = 734$ . On trouve

$$n'' = 17 - 16,6 - 17 - 16,9 - 17 - 17 - 17$$

L'accord est meilleur qu'avec la valeur  $b = 724,5$  de Rosen. Si l'on prend  $n'' = 17$ , on obtient

$\nu_0^{(1)} = 35516$	$\nu_0^{(2)} = 35594$	$\lambda_0^{(1)} = 2816$	$\lambda_0^{(2)} = 2809$
$\nu_1^{(1)} = 34785$	$\nu_1^{(2)} = 34863$	$\lambda_1^{(1)} = 2875$	$\lambda_1^{(2)} = 2868$
$\nu_2^{(1)} = 34060$	$\nu_2^{(2)} = 34138$	$\lambda_2^{(1)} = 2936$	$\lambda_2^{(2)} = 2929$
$\nu_3^{(1)} = 33340$	$\nu_3^{(2)} = 33418$	$\lambda_3^{(1)} = 2999$	$\lambda_3^{(2)} = 2992,3$
$\nu_4^{(1)} = 32626$	$\nu_4^{(2)} = 32704$	$\lambda_4^{(1)} = 3065$	$\lambda_4^{(2)} = 3057$
$\nu_5^{(1)} = 31919$	$\nu_5^{(2)} = 31997$	$\lambda_5^{(1)} = 3132,9$	$\lambda_5^{(2)} = 3125,3$

La raie excitatrice, dans le cas de la constante  $b$  de Genard, pourrait être 3132 ou 3126 Hg.

Que l'on utilise la valeur  $b$  de Rosen ou celle de Genard, les seules raies excitatrices possibles sont donc  $\lambda\lambda$  3132 et 3126 Hg I ; il en serait évidemment de même pour une valeur de  $b$  intermédiaire entre 724,5 et 734 ou légèrement différente.

Les mesures relatives à la série (BI) sont indiquées dans le tableau suivant :

Niveau inférieur de vibration.	$\lambda$	$\nu$	$\nu(n'') - \nu(n'' + \alpha)$
$n''$	4184,5 — 4171,3	23897,6 — 23973,5	0
.	—	—	—
$n'' + 2$	4417,4 — 4402,5	22638 — 22715	1260
$n'' + 3$	4543 — 4527,4	22012 — 22088	1886
$n'' + 4$	4672,6 — 4656,1	21401 — 21477	2497
.	—	—	—
$n'' + 7$	5105,8 — 5086,2	19586 — 19662	4312
$n'' + 8$	5262,8 — 5242,3	19001 — 19075	4897
$n'' + 9$	5430,0 — 5408,3	18416 — 18490	5482
$n'' + 10$	5607,3 — 5585,3	17834 — 17904	6067

<sup>(1)</sup> Les raies intenses de Hg I dans la région considérée sont 2894, 2968, 3022, 3126 et 3132.



Des calculs identiques à ceux développés pour la série (AC) conduisent à

$n'' = 15$ , avec la constante  $b$  de Rosen;

$n'' = 17$ , avec la constante  $b$  de Genard.

Dans les 2 cas, on trouve que les seules raies excitatrices possibles sont  $\lambda\lambda$  3132 ou 3126 Hg.

**11.** *Si les quatre raies A, B, C et D se groupent en deux doublets étroits (AB) et (CD), à quelles raies excitatrices doit-on attribuer ces séries ?*

On peut, par un calcul identique à celui du n° 10, montrer que les seules raies excitatrices possibles sont  $\lambda\lambda$  3132 ou 3126 Hg.

\* \* \*

Certains spectres ayant servi à cette étude ont été obtenus au moyen du spectrographe de Gouy, prêté à l'Institut d'Astrophysique de l'Université de Liège par le Fonds National de la Recherche Scientifique ; nous tenons à exprimer notre vive gratitude au Fonds National pour ce prêt, ainsi que pour le mandat d'associé qu'il a bien voulu nous accorder.

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

