

P. SWINGS et M. L. HUBIN

Institut d'Astrophysique de l'Université de Liège

NOTE SUR LE SPECTRE
DES MOLÉCULES DIATOMIQUES DE SOUFRE

Les molécules diatomiques de soufre ont fait depuis quelques années l'objet d'un grand nombre de recherches de grande valeur (1) ; cependant, si l'on est fixé sur les niveaux électroniques de la molécule, on ne connaît pas encore actuellement avec précision la valeur des constantes de vibration intervenant dans la formule générale exprimant les nombres d'onde des raies originaires des bandes de rotation. Cela provient surtout de deux causes :

1° Systématiquement, on emploie pour la période fondamentale de vibration ω'' , et pour la correction d'anharmonicité $x''\omega''$, les valeurs trouvées par B. Rosen en partant d'une seule série de résonance de S_2 excitée par λ 3132 Hg, série dont les termes sont d'ailleurs complexes et n'ont été spectrographiés qu'à dispersion relativement faible.

2° Étant donné un ensemble de mesures, on procède généralement par tâtonnements pour trouver la formule du spectre, au lieu de faire systématiquement les déterminations par moindres carrés.

Remarquons qu'on peut toujours essayer de grouper les résultats des mesures des nombres d'onde d'une série de résonance suivant une formule empirique

$$\nu = \nu_{\text{exp}} - bN + cN^2,$$

dans laquelle ν_{exp} est le nombre d'onde de la raie excitatrice, b et c deux constantes et N le numéro d'ordre du terme de la série (positif

(1) Travaux de Graham (1911), Henri et Teves (1924), Stebbing (1913), Dieselmeyer (1918), Rosen (1926 et 1927), Mc Lennan (1927), Swings (1929 à 1933), Friedrichson (1931), van Katskinge (1930), Rompe (1930), Naudé et Christy (1931), Genard (1930 à 1933), Fowler et Vaidya (1931), Wen Shih (1932), D'Or (1931).

pour les termes positifs, négatif pour les termes antistokesiens); b varie d'une série à l'autre, tandis que c est une constante pour toutes les séries.

D'ailleurs, les théories modernes sur les spectres de molécules diatomiques ont conduit à une autre formule parabolique dont les coefficients ont une signification physique :

$$v = v_0 - b_{1h}v'' + c_{1h}v''^2, \quad (2)$$

où v'' est le nombre quantique de vibration dans l'état électronique normal, v_0 la fréquence de la raie correspondant à $v'' = 0$, b_{1h} la fréquence fondamentale de vibration ω'' , diminuée de la correction d'anharmonicité $x''_0 \omega''$, et c_{1h} la correction d'anharmonicité $x''_0 \omega''^2$; b_{1h} et c_{1h} sont les mêmes pour toutes les séries de résonance d'une même vapeur diatomique.

Supposons que la raie excitatrice d'une série déterminée corresponde au passage de $v''_0 \rightarrow v''_0 + 1$; on constatera immédiatement que

$$c_{1h} = c \quad (3)$$

$$b_{1h} = b + 2cv''_0. \quad (4)$$

Nous avons commencé par essayer de trouver une nouvelle série de résonance de S_3 , mieux adaptée que celles qu'on connaissait jusqu'ici, à la détermination de la formule du spectre. La raie λ 3126 du mercure nous a fourni une série de doublets de rotation très fins que nous avons pu mesurer avec précision depuis le 3^e terme antistokien jusqu'au 8^e terme positif.

Nous avons ensuite déterminé par moindres carrés, les coefficients b et c :

1^o De la nouvelle série de résonance 3126 Hg;

2^o De chacune des 4 séries de doublets observées antérieurement par l'un de nous (P. Sw.);

3^o De chacune des 9 séries de multiplets observées par J. Genard.

La valeur de c doit être théoriquement la même pour toutes les séries; étant donné les précisions décroissantes des mesures de ces trois groupes, nous avons accordé le même poids à la valeur moyenne de c de chacun de ces trois groupes. Logiquement, il eût été préférable de traiter d'un bloc, par moindres carrés, toutes les séries, en considérant comme inconnues indépendantes toutes les valeurs de b et la valeur commune de c et en accordant un poids différent aux différentes séries. Mais cela nous eût conduits à des calculs inextricables.

La valeur finale obtenue pour c est

$$c = 2.69.$$

Nous avons ensuite calculé par moindres carrés les valeurs du coefficient b de chaque série, en admettant cette valeur commune de c .

Pour déterminer b_{1h} nous avons appliqué la relation (4); la valeur de c est connue; b est déterminé pour chaque série; v''_0 est un nombre

entier, positif ou nul. On doit logiquement s'attendre à ce que, parmi les 14 séries examinées, il y en ait au moins une pour laquelle v''_0 soit nul. En effet, aux températures des expériences, il y a toujours entre 70 et 80 % des molécules S_3 qui sont au niveau de vibration $v'' = 0$. Il est donc extrêmement improbable que, parmi ces 14 séries, aucune ne corresponde à ces molécules qui constituent une majorité.

Nous avons donc choisi comme premier essai de valeur théorique b_{1h} , la valeur maximum des b trouvés pour les différentes séries. Nous avons ensuite déterminé les valeurs correspondantes de v''_0 déduites de la relation (4). On a constaté que les valeurs trouvées pour les v''_0 s'accordent avec les nombres de termes antistokesiens observés dans les différentes séries.

S'il y avait eu désaccord, nous aurions essayé comme deuxième hypothèse pour b_{1h} la valeur maximum des b trouvés augmentée de 2 c. (C'est-à-dire, nous aurions admis qu'au moins une des raies excitatrices partait de $v''_0 = 1$). Et ainsi de suite. On a trouvé :

$$b_{1h} = b_{max} = 727.1.$$

En admettant cette valeur comme 1^{re} approximation de b_{1h} et en retenant ensuite par moindres carrés toutes les séries [en choisissant pour le v''_0 de chaque série le nombre entier le plus voisin du quotient $\frac{b_{1h} - b}{2c}$ (v. formule 4)], on a trouvé comme valeur finale :

$$b_{1h} = 728.23.$$

La formule des séries de résonance de S_3 est donc

$$v = v_0 - 728.23 v'' + 2.69 v''^2$$

ou bien

$$v = v_0 - 730.92 \left(v'' + \frac{1}{2} \right) + 2.69 \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2;$$

la formule de B. Rosen était

$$v = v_0 - 724.5 v'' + 2.91 v''^2;$$

la modification apportée n'empêche pas de pouvoir employer pour la détermination des passages $v''_0 \rightarrow v''_0$ correspondant à chaque série, le schéma des niveaux de vibration dressé par B. Rosen.

Pour le calcul par moindres carrés des coefficients de v' et v''^2 , nous avons utilisé les mesures des trains d'absorption $v'' = 0$ et $v'' = 1$ faites par S.-M. Naudé et A. Christy (ceci nous a d'ailleurs fourni une justification de notre choix de b_{1h}).

Comme résultat final, nous obtenons comme formule générale du picte de S_3 :

$$v = 32250.14 + 432.83 \left(v' + \frac{1}{2} \right) - 2.93 \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 \\ - 730.92 \left(v'' + \frac{1}{2} \right) + 2.69 \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2.$$

Si, en partant de cette formule, on détermine les perturbations des niveaux de vibration de la molécule S_2 dans l'état électronique excité, on trouve que ces perturbations ne se portent pas seulement sur les niveaux pairs $v'=0, 2, 4, \dots$, comme l'indiquaient Naudé et Christy; elles semblent porter indifféremment sur les niveaux pairs et impairs.

P. SWINGS, J. PIERARD et M. MIGEOTTE

Institut d'Astrophysique de l'Université de Liège

SUR LA PRÉDISSOCIATION DE LA VAPEUR DE TELLURE

L'étude de la structure des bandes d'absorption de la vapeur diatomique de tellure a conduit récemment Hirschlauff (1) à la conclusion que, dans l'état électronique excité de Te_2 , la prédissociation des niveaux de vibration commence à se manifester à partir du nombre quantique de vibration $v' \geq 21$. Pour les longueurs d'onde plus petites que $\lambda 3980 \text{ \AA}$ ($v''=0 \rightarrow v'=20$), les bandes d'absorption cessent de manifester leur structure fine de rotation.

Ce résultat était intéressant, non seulement en lui-même, mais encore parce qu'il semblait en contradiction avec l'observation faite par l'un de nous (2), de deux séries de résonance de Te_2 , excitées par les raies $\lambda 4058$ et $\lambda 4245 \text{ \AA}$ du plomb, auxquelles, en première étude, on avait fait correspondre respectivement les passages de vibration

$$v'' = 5 \rightarrow v' = 23 \quad \text{et} \quad v'' = 10 \rightarrow v' = 24.$$

Ces passages étaient incompatibles avec les résultats de Hirschlauff. D'autre part, il est du plus haut intérêt d'avoir des données précises relatives à la prédissociation du plus grand nombre possible de molécules diatomiques. C'est pourquoi nous avons cru utile de reprendre la question par une autre méthode.

Nous avons excité la fluorescence de Te_2 au moyen d'une lampe à incandescence de luminosité extrêmement grande (lampe de cinéma, 15 volts, 50 amp.), dont le fonds continu est intense dans l'ultra-violet jusque vers $\lambda 3300 \text{ \AA}$. Nous avons pris le spectre de cette fluorescence pour toute une gamme de températures et de pressions de la vapeur et aussi pour toute une échelle d'expositions. Sur chacun de ces nombreux clichés, nous avons repéré les trains de bandes de fluorescence et nous avons constaté que l'on peut suivre des trains de bandes $v' = \text{const.}$, de puis $v' = 0$ jusque $v' = 20$, mais jamais au delà.

(1) *Zeitschrift für Physik*, 75, 815, 1932.

(2) J. PIERARD, *Bull. Ac. R. Belg., Cl. Sc.*, 17, 974, 1930.