

54 191
(15)
B

*Opisana w Sprawozdaniach i Praco Polskiego Towarzystwa Fizycznego, tom V, zeszyt 1, 1930
Extrait des Comptes Rendus des Séances de la Société Polonaise de Physique, volume V, fascicule 1, 1930*

P. SWINGS

Sur le spectre de résonance de la vapeur de soufre

O widmie rezonansowem pary siarki

Prace Zakładu Fizyki Doświadczalnej
Uniwersytetu Warszawskiego
Travaux de l'Institut de Physique Ex-
périmentale de l'Université de Varsovie
N° 72, 1930



WARSZAWA 1930

54191 B
(15)

P. Swings.

Sur le spectre de résonance de la vapeur de soufre.

O widmie rezonansowym pary siarki.

Streszczenie.

Widmo rezonansowe pary siarki, wzbudzone promieniowaniem lampy rtęciowej, badał Rosen¹⁾, który zmierzył serje, wzbudzoną przez prązek 3 132 Hg, nie był jednak w stanie rozróżnić dokładnie subtelnej budowy wyrazów. Stwierdził on również, że prąжки 3 126, 3 022 i 2 968 Hg wzbudzały rezonans pary siarki. Cechą charakterystyczną tych serj jest złożona budowa ich wyrazów; wskutek małego natężenia świecenia rezonansowego nie można było użyć do ich zbadania przyrządów o wielkiej dyspersji. Z drugiej strony, nie znano dotychczas w widmie rezonansowym pary siarki serj dwójek rotacyjnych.

Przy zastosowaniu bardzo silnego wzbudzenia pary (lampa rtęciowa nowego typu, otaczająca naczynko; rys. 1 tekstu francuskiego) zbadalem dokładnie widmo rezonansowe cząsteczek S₂. Okazało się, że serje rezonansowe (serje multipletów) wzbudzają nie tylko prąжки 3 132, 3 126, 3 022 i 2 968 Hg, lecz również prązek 2 894 Hg; serje te zbadano przy użyciu wielkiej dyspersji²⁾. Ponadto udało mi się wykryć 4 serje dwójek rotacyjnych³⁾, wzbudzonych odpowiednio przez 3 132, 3 126, 2 968 i 3 655 Hg. W trzech pierwszych serjach, wzbudzanych przez 3 132, 3 126 i 2 968 Hg, średni odstęp pomiędzy składowymi jest $\Delta\nu = 16 \text{ cm}^{-1}$.

Opierając się na wartości momentu bezwładności cząsteczki S₂, znalezionego przez Tevesa, otrzymujemy natychmiast, że serje

¹⁾ Rosen, ZS. f. Phys. 43, 106, 1927.

²⁾ Wyniki otrzymane przy użyciu mniejsej dyspersji zostały ogłoszone częściowo w ZS. f. Phys. (lut 1930); w pracy niniejszej zebrano całość wyników.

³⁾ Ob. Bull. Acad. Pol. des Sc. et de l'Enseignement Supérieur, grudzień 1929.



o $\lambda^0 = 16 \text{ cm}^1$ odpowiadają liczbie kwantowej rotacyjnej $m = 2$ w cząsteczce wzbudzonej. W przypadku czwartej serii, wzbudzonej przez 3655 Hg , średni odstęp pomiędzy składowymi wynosi $\Delta \nu = 33 \text{ cm}^1$, co odpowiada liczbie kwantowej rotacyjnej $m = 4$ dla cząsteczki wzbudzonej.

Zastosowanie wielkiej dyspersji okazuje w serii multipletów bardzo złożoną budowę jej wyrazów; tak np. 18 wyraz stokesowski serii, wzbudzonej przez 3132 Hg , okazuje przy dyspersji 1 Å/mm 31 prążków (ob. tablice i mikrofotogramy w tekście francuskim). Jednakże przy użyciu wielkiej dyspersji udało się ugrupować te zespoły prążków w dwójki rotacyjne; można więc wyjaśnić w sposób zadowalniający złożoną budowę wyrazów widma rezonansowego, nie uciekając się do przypuszczeń o wzbudzeniu wtórnym lub o bardziej skomplikowanej budowie cząsteczek siarki¹⁾.

Z drugiej strony, zaobserwowano bardzo wyraźne zmiany względnego natężenia składowych dwójek rotacyjnych, zależne od gęstości pary i od temperatury²⁾. Zmiany te są szczególnie wydätne w seriach dwójek, wzbudzonych przez prążki 3132 i 3126 Hg . W tekście francuskim podano mikro-fotogramy, wykazujące jasno różnicę, zachodzącą pomiędzy stosunkami względnymi natężeń składowych, dla ciśnień pary 1 i 10 mm . W dwójkach serii, należącej do 3126 Hg , składowa C_1 o dłuższej fali jest przy ciśnieniu $p = 1 \text{ mm}$ słabsza, niż składowa C_2 o krótszej fali; naodwrot, stała się ona silniejszą przy $p = 10 \text{ mm}$. W dwójkach serii, wzbudzonej przez 3132 Hg , stosunek natężeń C_1 i C_2 wzrasta wraz z ciśnieniem.

Zmiany te nie są skutkiem reabsorpcji; istotnie, umieściwszy przed naczyniem rezonansowym o ciśnieniu niskim (1 mm), rurę absorpcyjną z parą o ciśnieniu wyższym (10 mm), nie można zauważyć żadnej zmiany stosunku natężeń C_1 i C_2 .

Można stąd wyprowadzić wniosek, że prawdopodobieństwa przejścia cząsteczki wzbudzonej z liczby kwantowej rotacyjnej m do $m - 1$ oraz $m + 1$ nie są jednakowe i że stosunek tych prawdopodobieństw zależy od gęstości i temperatury pary.

Kończąc, pragnę złożyć P. Prof. Dr. S. Pieńkowskiemu gorące podziękowania za serdeczne przyjęcie, jakiego doznałem w jego Zakładzie, oraz za nieustanną pomoc i liczne rady, których mi udzielał.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany d. 18 lutego 1930.

¹⁾ C. R., 190, luty 1930; ZS. f. Phys., luty 1930.

²⁾ Bull. Acad. Pol., Série A, grudzień 1929; C. R., 190, luty 1930.

Le spectre de résonance de la vapeur diatomique de soufre, excitée par les raies de l'arc au mercure, a été examiné par Rosen¹⁾ qui n'a mesuré qu'une série excitée par la raie 3132 Hg , sans d'ailleurs pouvoir nettement dissocier les groupes. Le même physicien a constaté que les raies 3126 , 3022 et 2968 Hg étaient capables d'exciter des séries de résonance, dont les termes avaient une structure complexe. La faible luminosité de la lumière de résonance rendait impossible l'emploi d'une dispersion suffisante pour distinguer nettement les diverses séries et pour atteindre la structure intime des groupes de résonance. Dans une note récente, Kessel²⁾ avait signalé pour les termes de résonance de la vapeur de tellure, une grande complexité dont l'explication eût été du plus haut intérêt. D'autre part, on ne connaissait pas jusqu'ici pour le soufre, de série de doublets de rotation, du type classique observé par Wood dans l'iode.

Suivant le conseil de M. le Prof. Dr. S. Pieńkowski, nous avons élaboré une méthode d'excitation très intense de la vapeur, ce qui nous a permis d'étudier d'une manière plus approfondie le spectre de résonance des molécules S_2 . Nous avons pu ainsi exciter des séries de multiplets de résonance, non seulement au moyen des raies 3132 , 3126 , 3022 et 2968 Hg , mais encore au moyen de la raie 2894 Hg . Toutes ces séries ont pu être mesurées et examinées à des dispersions diverses. De plus, nous avons mis en évidence quatre séries de doublets de rotation, excités respectivement par les raies 3655 , 3132 , 3126 et 2968 Hg . Pour chacune de ces séries, nous avons déterminé les nombres quantiques de rotation des molécules excitées. D'autre part, l'examen à grande dispersion (1 Å par mm) nous a permis de donner l'explication probable de la grande complexité des termes de résonance du soufre. Enfin, en étudiant les variations des doublets lorsque la densité et la température varient, nous avons pu montrer que le rapport des probabilités d'émission des composantes de ces doublets est fonction de la densité et de la température.

Appareil. — Le tube en silice transparente R, contenant le soufre avait la forme d'un cylindre, à fenêtres plan-parallèles; la longueur et le diamètre du tube étaient respectivement de 6 et 3 centimètres. Le récipient R présentait un appendice d'environ 20 centimètres, contourné comme l'indique la fig. 1. Le tube R était placé dans un premier four électrique (four de température), tandis 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. De plus, la forme particulière de l'appendice permettait l'emploi de diaphragmes, diminuant le rayonnement thermique du premier four vers le second.

¹⁾ Rosen, ZS. f. Phys., 43, 106, 1927.

²⁾ Kessel, C.R. 189, 94, 1929 et C.R. de la Soc. Roi. de Phys., IV, 183, 1929.



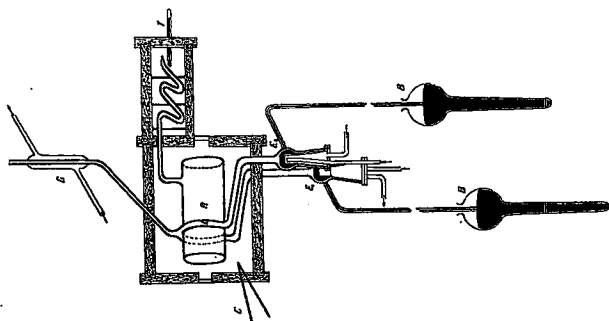


Fig. 1.

La préparation du tube avait fait l'objet de précautions tout-à-fait spéciales; les gaz adsorbés avaient été éliminés par chauffage prolongé (dans un four électrique à 800° C) dans le vide ultra-rouge. Le soufre avait été distillé lentement plusieurs fois, dans le vide et introduit dans *R* après plusieurs nouvelles distillations dans le vide ultra-rouge; un piège à air liquide se trouvait constamment entre le tube et la pompe, pendant les distillations.

Quant à l'arc au mercure en silice transparente, il avait la forme d'un anneau *L* indiquée par la figure 1; il entourait complètement le tube de résonance et se trouvait donc à l'intérieur du 1-er four; l'allumage se faisait en soulevant les deux baromètres *B*, ce qui amenait le mercure des deux électrodes au contact à la partie supérieure de la lampe. On réglait la hauteur des baromètres, de façon que le mercure recouvre légèrement les électrodes en fer *E*₁ et *E*₂, qui étaient, de leur côté, refroidies constamment par un courant d'eau. Le refroidissement intense des électrodes assurait une densité relativement faible à la vapeur de mercure 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 5 à 15 ampères; la puissance pouvait atteindre environ 1 kilowatt.

La lampe éclairait la vapeur, d'une manière extrêmement intense, suivant l'anneau circulaire et suivant les deux tubes allant aux électrodes. Dans ces conditions, le rayonnement de résonance était si intense dans la région visible qu'on pouvait suivre visuellement les modifications de chaque groupe de raies, en fonction de la température et de la pression. La lumière de résonance était projetée sur la fente du spectrographe au moyen d'une lentille en quartz.

Dans la région visible, nous avons utilisé habituellement un spectrographe donnant une dispersion d'environ 12 Å/mm vers $\lambda = 4200$. Dans l'ultra-violet, nous avons employé communément un spectrographe dont la dispersion était de 17 Å/mm vers $\lambda = 3200$. Avec ces appareils, les durées d'exposition étaient de quelques minutes. A plus faible dispersion, pour le spectre visible (env. 25 Å/mm vers $\lambda = 4200$), des expositions de 10 secondes suffisaient avec un arc de 8 ampères et des plaques Imperial Ortho 1200 *H. D.*

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

* * *

§ 1. Examen d'ensemble.

Dans son ensemble, le spectre de résonance du soufre est d'une complexité très grande. Cela provient de ce que neuf séries (cinq séries de multiplets et 4 de doublets) sont excitées simultanément par des raies assez voisines du mercure et de ce que la plupart des termes de chacune de ces séries sont eux-mêmes constitués par des ensembles complexes de raies.

La fluorescence du soufre, pour une pression de l'ordre de 1 mm, commence vers 250° C, va en croissant jusque 400° C, reste sensiblement constante jusque 600°, puis commence à décroître¹⁾.

Pour l'intensité générale de la fluorescence visible, une estimation approchée, d'après une longue série de clichés nous permet de donner les

1) *Rosen*, *ZS. f. Phys.*, 43, 116, 1927.

exemples suivants, l'échelle d'intensité allant de 1 à 8 (1 extrêmement faible, 8 très intense).

Tableau I.

T	Pres-sion	Inten-sité	T	ρ	I
250° C	6 mm	1	580° C	1 mm	8
350	3	2	625	2,5	5
380	2,5	2-3	685	2,5	3-4
400	1	8	750	3	3
450	1	8	860	4	2-3
500	1	8	950	7	2
550	1	8			

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

Tableau II.

ρ	I	ρ	I
0.003 mm	1	5 mm	8
0.05	3	10	8
0.1	4-5	27	5
0.4	6-7	50	4
0.6	8	100	3
0.8	8	300	2
1	8	500	1
2	8		

§ 2. Séries de doublets¹⁾.

Dans les tableaux suivants, nous donnons les valeurs mesurées, relatives aux séries de doublets excitées par les raies 3132, 3126, 2968 et 3655 Hg. Pour la série excitée par la raie 3132, les mesures sont seulement in-

¹⁾ Les résultats relatifs aux séries de doublets ont été publiés en partie, dans les Bulletins de l'Académie polonaise des Sciences et des Lettres, Classe des Sciences, Série 4, 1929.

diqués à partir du 4-e terme positif, les 3 premiers termes positifs et les 3 antistokésiens tombant à l'intérieur des multiplets émis aussi par 3132 et ne pouvant, avec une dispersion moyenne, y être retrouvés avec certitude. Pour les séries excitées par 3126 et 2968 Hg, on commence respectivement au 6-e et au 11-e termes positifs.

Tableau III.

A. Série de doublets excitée par $\lambda = 3132$ Hg.

ν	λ	$\Delta\nu$	Différences des fréquences moyennes ¹⁾	Intensités ¹⁾
29 854-29 873	3 349,7-3 347,5	19	679	5
29 175-29 195	3 425,2-3 427,6	20	Moyenne = 682	4
non mesuré				
très faible, non mesuré	3 685,9-3 683	20	666	3
27 130-27 150	3 778,7-3 775,8	20	Moy. = 648	1
26 464-26 484	3 973,5-3 970,3	20	649	2
très faible, non mesuré				
25 167-25 187	4 187,8-4 184,5	env. 18	640	1
non mesuré ²⁾				
23 879-23 897,6	4 420,7-4 417,4	16,9	629,5	1
faible, non mesuré				
22 620,9-22 637,8	4 546,6-4 542,8	18	626	5
21 994,5-22 012,5	4 676,1-4 672,6	16	610	2
21 385,5-21 401,5				
Quatre termes faibles, non mesurés		Moyenne: 18 ³⁾		

D'après les valeurs mesurées et en calculant la position de la 2-de composante du doublet qui correspondrait à la raie excitatrice, il semble bien que la partie de la raie 3132 Hg qui excite cette série appartienne à une branche R du spectre d'absorption; autrement dit, lors de l'absorption, le nombre quantique de rotation passerait de m à $m-1$.

¹⁾ Estimées visuellement.

²⁾ La 1-e composante étant superposée à 4 078 Hg, une mesure précise était difficile.

³⁾ On doit accorder un poids beaucoup plus grand aux mesures relatives aux termes du spectre visible.

Tableau IV.

B. Série de doublets, excitée par $\lambda = 3\ 126\ \text{Hg}$.

28 492—28 512	3 509,7—3 507,3	20	Moyenne = 649	3
très faible, non mesuré				
27 212,4— ? ¹⁾	3 767,1—3 764,3	19,8	Moy. =	1
très faible, non mesuré				
26 545,8—26 565,6			650	2
très faible, non mesuré			648,5	1
25 246,9—25 263	3 960,9—3 958,35	16,1		1
très faible, non mesuré	4 065,3—4 062,55	17	641	1
24 598 —24 615	4 174,15—4 171,3	16,5	Moy. =	1
très faible, non mesuré				
23 957 —23 973,5			629	1
très faible, non mesuré			629	5
22 699,1—22 714,7	4 405,4—4 402,5	15,6		2
très faible, non mesuré	4 531,4—4 527,8	15,8	608,5	
22 070,1—22 085,9	4 659,5—4 656,1	15,4		
21 461,8—21 477,2				
4 termes faibles, non mesurés			Moyenne = 16	

L'examen à grande dispersion a montré que la seconde composante se trouve vers les ondes courtes; la partie de la raie 3 126 qui excite cette série, appartient donc à une branche R du spectre d'absorption.

Tableau V.

C. Série de doublets excitée par $\lambda = 2\ 968\ \text{Hg}$.

très faible, vers 26 765	vers 3 736	env. 665	0,5
très faible, vers 26 100	vers 3 831	env. 365	0,5
25 439,5—25 454,4	3 930,9—3 928,6	14,9	4
24 786,9—24 801,6	4 034,4—4 032	14,7	2
très faible, non mesuré		Moy. =	
23 494,1—23 508,9	4 256,4—4 253,7	14,8	2
22 861,9—22 877,9	4 374,1—4 371	16	1
22 233,6—22 249,2	4 497,7—4 494,5	15,7	3
21 603 —21 623 ²⁾	4 629 —4 624,4	20	0,5
		Moyenne = environ 16	

1) Recouverte par la raie 3 663 Hg.

2) Mesure peu précise.

Tableau VI.

D. Série de doublets excitée par $\lambda = 3\ 655$ ou $3\ 650\ \text{Hg}$

Termes antistokesiens	3 478,5—3 474,4	34	702	1
28 748—28 782	3 565,6—3 561,3	34		2
28 046—28 080				
Termes positifs	3 748,9—3 744,4	32	679	3
26 675—26 707	3 846,9—3 841,7	35	675	5
25 995—26 030	3 949,4—3 944,3	33	700	6
25 320—25 353	4 061,6—4 056,1	33	664	2
24 621—24 654	4 174,1—4 168,5	32	625	5
23 957—23 989	4 285,9—4 279,9	33		2
23 332—23 365				
		Moyenne = 33		

On n'a pu décider si la raie excitatrice est 3 655 (dans ce cas, la raie d'absorption 3 655 appartiendrait à une branche R) ou 3 650 (qui appartiendrait à une branche P).

Conditions d'apparition. Les séries A et B déjà observables pour $\phi = 0,05\ \text{mm}$ sont très intenses pour $0,5 < \phi < 20\ \text{mm}$ et sont présentes jusque $\phi = 500\ \text{mm}$. La série C, plus intense que les 2 autres, aux basses pressions ($\phi < 1\ \text{mm}$) diminue rapidement d'intensité pour $\phi > 1\ \text{mm}$. Quant à la série D, elle paraît la plus intense pour des températures comprises entre 600 et 800° C et des pressions de l'ordre de 15 à 20 mm, elle est très faible pour une pression de 1 mm, alors que toutes les autres séries sont déjà à leur maximum d'intensité.

Détermination des nombres quantiques de rotation des molécules excitées.

Les différences des fréquences des composantes des doublets des séries citées sont respectivement:

- 1) séries excitées par 3 132, 3 126 et 2 968: $\Delta\nu \approx 16\ \text{cm}^{-1}$,
- 2) série excitée par 3 655 : $\Delta\nu \approx 33\ \text{cm}^{-1}$.

Pour décider si ces doublets ne sont pas dus à des séries de résonance voisines, nous les avons étudiés à grande dispersion (1 Å par mm); les deux composantes des doublets se sont montrées simples; les doublets observés sont donc bien des doublets de rotation.

D'autre part, l'étude du spectre d'absorption de la vapeur S_3 a conduit Teves à la valeur approximative

$$J = 13,8 \cdot 10^{-40} \text{ c. g. s.}$$

du moment d'inertie de la molécule excitée S_3 .

On sait que la distance Δv d'un doublet de rotation est

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

h étant la constante de Planck et m' le nombre quantique de la rotation de la molécule excitée. Dans le cas de S_3 , on a donc

$$\Delta v = 8,1 \text{ m' cm}^{-1}$$

On en déduit que les séries A , B et C correspondent au nombre quantique 2, la série D au nombre quantique 4 pour la rotation de la molécule excitée.

* * *

§ 3. Séries de multiplets.

Outre ces séries de doublets, dont la structure s'est montrée relativement simple et qui correspondent à deux types différents d'excitation, les clichés mettent en évidence des groupes de raies beaucoup plus complexes, mais qui forment néanmoins manifestement des séries à termes multiples. L'analyse à forte dispersion de ces termes montre leur très grande complexité; un groupe mesuré a, par exemple, montré 31 raies¹⁾. Par l'excitation puissante que nous utilisons, on a pu étudier cinq de ces séries excitées par les raies 3 132, 3 126, 3 022, 2 968 et 2 894 Hg. Nous donnons ci-dessous les caractéristiques générales de ces séries.

A. Série de multiplets, excitée par la raie 3 132 Hg²⁾. — Cette série qui est la plus intense, s'étend très loin dans le spectre visible. On a observé 3 groupes antistokesiens (le 3-e groupe étant extrêmement faible) et 20 groupes positifs.

¹⁾ Bulletins de l'Académie polonaise des Sciences et des Lettres, Cl. des Sciences, Série A, (décembre 1929).

²⁾ Cette raie est plutôt un doublet, dont les composantes d'égale intensité sont distantes de $\Delta v = 2,9 \text{ cm}^{-1}$; voir plus loin, l'étude à grande dispersion.

Tableau VII.

No	Aspect à dispersion moyenne	Fréquences	Intensités des composantes	Intensités d'ensemble
Groupes antistokesiens.				
1	6 raies	de 32 620 à 32 690	irrégulières	7
2	4 raies fines	de 33 355 à 33 413	id.	7
3	4 raies très faibles	environ de 34 040	égales	1
Groupes positifs.				
0	voir plus loin, grande dispersion			8
1	id.	de 31 188 à 31 250		7
2	4 raies fortes et nombreuses			3
3	6 raies fortes et plusieurs faibles	de 30 495 à 30 550	égales	5
4	4 raies fortes et plusieurs faibles	de 29 790 à 29 853	irrégulières	6
5	6 raies fortes et plusieurs faibles	de 29 102 à 29 162	égales	5
6	4 raies	28 404, 28 432, 28 449,	3, 1, 1, 1, 1, 2	3
7	4 raies	28 464, 28 477, 28 495	irrégulières	3
8	4 raies	de 27 732 à 27 805	"	5
9	5 raies	de 27 083 à 27 153	égales	4
10	3 raies faibles, encadrant 3 984 Hg	de 26 400 à 26 465	irrégulières	1
11	4 raies	de 25 721 à 25 783	"	2
12	6 raies + nombreuses i. faibles	de 25 075 à 25 112	"	6
13	5 raies + nombreuses i. faibles ¹⁾	de 24 447 à 24 479	sensiblement égales	7
14	6 raies	23 781, 23 787, 23 803, 23 812, 23 816, 23 829	4, 3, 5, 4, 4	3
15	très faible, non mesuré	23 129, 23 147, 23 162, 23 177, 23 192	1, 5—2—1—0,5—1—2	1
16	4 raies fortes et une faible	22 510, 22 514, 22 525, 22 535, 22 540 et 22 555	1—1,5—0,5—3—3	3
17	4 raies	21 241, 21 255, 21 269, 21 283, 21 298	1, 5—1—2—2	3
18	4 raies	20 639, 20 652, 20 671, 20 685	id. 17 et 18	2—3
19	faibles, 4 raies	vers 20 070		2
20	non mesuré			

¹⁾ Bulletins de l'Académie polonaise des Sciences et des Lettres, Cl. des Sciences, 1929.

A grande dispersion, on a examiné le 1-er groupe antistokesien et les termes positifs n°s 0, 1, 2, 3, 4, 5, 12, 13; tous ont montré outre les raies indiquées dans le tableau, de nombreuses autres raies plus faibles.

B. — Série excitée par la raie 3 126 Hg.

Pour cette série, on a observé 3 groupes antistokesiens (le 3-e étant à peine perceptible) et 13 groupes positifs. A partie de ce 13-e groupe, les intensités deviennent trop faibles pour permettre les mesures.

Tableau VIII.

No	Aspect à dispersion moyenne	Frequences	Intensités des composantes	Intensités d'ensemble
Groupes antistokesiens.				
1	2 raies fortes et une faible	32 704—32 729—32 760	4—4—1	4
2	2 raies fortes et une faible	33 414—33 437—?	4—4—1	4
3	large et extrêmement faible	vers 34 100		0,5

Groupes positifs.

0	voir grande dispersion			4
1	voir grande dispersion	de 31 278 à 31 367		4
2	2 raies fortes et plusieurs faibles	30 580—30 614	3—3	3
3	2 raies	voisinage de 3 342 Hg	1—1	1
4	2 raies fortes et 1 faible	29 194—29 226—29 251	3—3—2	4
5	4 raies	28 527—28 550—28 572		4
6	4 raies	—28 598	6—2—2—3	3
7	4 raies fortes et 1 plus faible	de 27 830 à 27 900	égales	2
8	2 raies	27 212—27 235; 3-e raie voisine de 3 663 Hg	3—3—2	4
9	très faibles	26 464—26 486	1—1	1
10	très faibles	non mesurés		0
11	4 raies	24 533 à 24 564	égales	0
12	4 raies	23 900 à 23 937		2
13	très faible	non mesuré		1

C. — Série excitée par la raie 3 022 Hg. On a observé 3 groupes antistokesiens et 8 positifs. A partie de ce groupe, les mesures devenaient impossibles.

Tableau IX.

Groupes antistokesiens.				
1	5 ou 6 raies	de 33 782 à 33 875	égales	3
2	4 raies	34 510—34 530—34 579		3
3	3 raies ¹⁾ ou 2 raies	—34 605 { 35 304—35 319—35 343 } { ou 35 180—35 238 } (ou 1—2	{ 2—1—2 } { ou 1—2 }	{ 2 } { ou 2 }

¹⁾ A cause de la superposition de la série excitée par 2 894 Hg, il y a incertitude sur ce groupe.

No	Aspect à dispersion moyenne	Frequences	Intensités des composantes	Intensités d'ensemble
----	-----------------------------	------------	----------------------------	-----------------------

Groupes positifs.

1	7 raies ¹⁾	32 375, 32 397, 32 441, 32 467, 32 501, 32 530, 32 551	1—3—2—2—1,5 —1—2,5	3
2	6 raies ²⁾	de 31 659 à 31 632	irrégulières	3
3	6 raies	30 934, 30 985, 31 003, 31 021, 31 031, 31 061	3—3—1—0,5—3 —3	3
4	4 raies	de 30 250 à 30 320	0,5—0,5—1—1	1
5	6 raies	29 617—29 635; 29 655		3
6	faible	—29 676; 29 699—29 721	3—3; 2—1; 3—3	0,5
7	4 raies	non mesuré		0,5
8	3 raies	vers 27 550		0,5

D. — Série excitée par 2 968 Hg.

On a observé un groupe antistokesien et 9 positifs.

Tableau X.

Groupes antistokesiens.

1	3 raies	34 331—34 381—34 429	4—4—2	4
---	---------	----------------------	-------	---

Groupes positifs.

1	5 raies	de 33 059 à 32 934	irrégulières	6
2	6 raies fortes + raies faibles	32 219—32 244—32 268		5
3	voir grande dispersion	32 290—32 318—32 352	"	4
4	5 raies	de 30 842 à 30 940	2—2—2—1—3	3
5	6 raies	de 30 155 à 30 230	irrégulières	4
6	4 raies	29 495—29 536—29 560		5
7	groupe compact	—29 576	2—2—5—5	4
8	3 raies	de 28 652 à 28 710	—	3
9	?	27 932—27 958—27 987	égales	—
		proche de 3 655 Hg		

E. — Série excitée par 2 894 Hg.

Pour le groupe antistokesien, il y a la même indétermination que pour le 3-e groupe antistokesien de la série C. On a observé 8 groupes positifs.

¹⁾ Il est malaisé de déterminer où finit le 1-er terme positif de la série C et où commence le 2^d terme positif de la série D.

²⁾ Voir la fig. 3 (enregistrement microphotométrique).

Tableau XI.

No	Aspect à dispersion moyenne	Frequences	Intensités des composantes	Intensités d'ensemble
1	incertain ¹⁾	33 143—33 169—33 203	2—3—2—1	3
2	4 raies	—33 244 non mesuré		2
3	groupe compact	position moyenne 31 830	égales	1
4	4 raies	31 090 à 31 160	égales	0,5
5	4 raies	30 360 à 30 480	irrégulières	0,5
6	4 raies	29 744—29 766	I—0,5	0,5
7	2 raies	vers 29 050	I—0,5	0,5
8	2 raies			

Groupes positifs.

* * *

§ 4. Structure des groupes de résonance. Etude à grande dispersion.

Nous avons déjà signalé²⁾ la grande complexité trouvée dans les groupes de résonance de S_2 par l'examen à grande dispersion. Dans la note citée, nous donnions le tableau des 31 raies constituant le 13-e groupe complexe positif de la série A, excitée par 3 132 Hg. Nous donnons ci-dessous un microphotogramme de ce groupe (fig. 2). Cette complexité était semblable

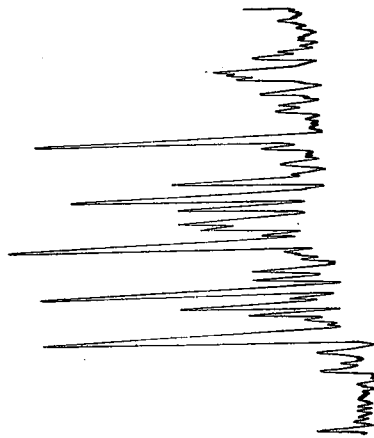


Fig. 2

¹⁾ A cause du 1-er groupe antistokesien de la série C.

²⁾ Bulletins de l'Académie polonaise des Sciences et des Lettres, Classe des Sciences, série A, 1929.

(quoiqu'encore accentuée) à celle qu'avait constatée Kessel¹⁾ pour le tellure.

La complexité considérable des termes de ces séries ferait penser à une structure plus complexe des molécules résonantes (peut-être à plusieurs moments d'inertie) ou à des excitations secondaires.

Afin de trouver l'origine de ces multiplets de résonance, nous avons étudié à grande dispersion, quelques groupes et en particulier le voisinage des raies 3 132 et 3 126 (qui donnent les séries les plus intenses), ainsi que les groupes positifs nos 1 de la série A, 1 de la série B et 3 de la série D.

I. — Voisinage des raies 3 132 et 3 126.

Au lieu de reproduire le cliché, dont la finesse des raies ne se prête pas à l'impression, nous donnons ci-dessous (fig. 3) le microphotogramme relatif à la région comprise entre la raie 3 126 et le 1-er groupe positif excité par 3 132. Ce microphotogramme montre bien la structure complexe du spectre de résonance.

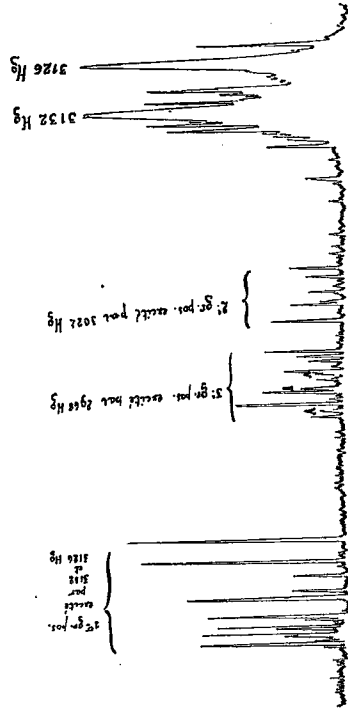


Fig. 3.

La raie 3 132 est un doublet dont les 2 composantes E_1 et E_2 diffèrent de $2,9 \text{ cm}^{-1}$ [$\nu = 31\,929$ et $31\,931,9$]. Appelons E_3 la raie 3 126 ($\nu = 31\,992$) et soient $\Delta \nu$ les différences entre les fréquences des raies observées dans le spectre de résonance et la fréquence de la composante E_1 de plus grande longueur d'onde dans 3 132 Hg. Les diverses raies sont inscrites dans le tableau suivant.

¹⁾ Kessel, C. R., 189, 94, 1929 et Spr. i Pr. P. T. F., IV, 183, 1929.

Tableau XII.

Numéro d'ordre	$\Delta\nu$	Intensités	Numéro d'ordre	$\Delta\nu$	Intensités
1	81,8	1	Hg E ₂	- 2,9	20
2	80	2	15	- 9,4	2 } A
3	41,5	3	16	-11,1	2 }
4	32,6	1	17	-15,6	5
5	28,6	1	18	-19,3	2
6	24,6	1	19	-22,5	2
7	20,2	5	20	-25,6	3
8	18,8	1 } A	21	-28,3	2
9	17,1	1 } A	22	-30,6	5
10	13,2	1 } A	23	-32,4	2 } A
11	11,8	6	24	-34,1	2 }
12	9,9	1 } A	Hg E ₃	-63	20
13	8	3	25	-79	1
14	5,5	1	26	-86	5
Hg E ₁	0	20	27	-87,5	2

D'autre part, nous savons que les écartements des composantes des doublets de rotation dans le spectre de résonance de S₂ sont donnés par

$$\Delta\nu = 8,1 m \text{ cm}^{-1}, \quad (1)$$

m étant le nombre quantique de la rotation de la molécule excitée.

Comme le montre le tableau XIII, il est possible d'attribuer les 27 raies observées au voisinage de 3 132 et 3 126 — sauf les raies marquées A dans le tableau XII — soit à E₁ soit à E₂ soit à E₃, de manière à vérifier la formule (1).

Tableau XIII.

Nr. d'ordre	m	$\frac{\Delta\nu}{m}$	Raie excitatrice
1	10	8,2	E ₁
2	10	8,3	E ₂
3	5	8,2	E ₁
4	4	8,1	E ₁
5	4	7,9	E ₂
6	3	8,2	E ₁
7	3	7,7	E ₂

Nr. d'ordre	m	$\frac{\Delta\nu}{m}$	Raie excitatrice
10	2	8,05	E ₂
13	1	8	E ₁
14	1	8,4	E ₂
17	2	7,8	E ₁
18	2	8,2	E ₂
19	5	8,1	E ₂
20	3	8,5	E ₁
21	3	8,4	E ₂
22	4	8,1	E ₂
25	2	8	E ₂
26	3	7,7	E ₂
27	—	—	E ₁ ou E ₂

La valeur moyenne trouvée pour $\frac{\Delta\nu}{m}$ est 8,07.

Remarquons que les raies marquées A constituent des doublets d'écartement 1,7 cm⁻¹ et dont les composantes sont d'égale intensité. Il est impossible de faire rentrer certains de ces doublets dans les groupements. On les retrouve dans de nombreux autres groupes de résonance, l'écartement restant toujours¹⁾ environ 1,7 cm⁻¹. Comme l'indique la fig. 3, ils sont particulièrement nets dans le 3-e terme positif de la série excitée par 2 968 Hg. Nous n'en avons jusqu'ici aucune explication satisfaisante.

Les doublets A ne peuvent être dus à l'excitation simultanée de E₁ et E₂, car l'espacement E₁ E₂ est 2,9 cm⁻¹. D'autre part, aucune raie excitatrice n'est un doublet dont l'écartement soit voisin de 1,7 cm⁻¹; les doublets les plus serrés sont 3 132 ($\Delta\nu = 2,9 \text{ cm}^{-1}$) et 2 968 ($\Delta\nu = 3,4 \text{ cm}^{-1}$). Les isotopes ne semblent pas non plus, pouvoir expliquer ces doublets²⁾.

II. — Premier groupe positif des séries excitées par 3 132 et 3 126 Hg.

Désignons par $\Delta\nu$ les différences de fréquences mesurées, entre les diverses raies et l'une quelconque d'entre elles, d'intensité assez forte. Nous avons le tableau suivant.

¹⁾ Les mesures de différents doublets A ont donné pour les écartements: 1,7 — 1,9 — 1,7 — 1,7 — 1,6 — 1,7 — 1,75 — 1,5 — 1,5.

²⁾ Si ces doublets A étaient des doublets de rotation, le moment d'inertie correspondant serait J₁ = 63.10⁻³⁰ m²; pour m^{*} = 1, J₁ est plus de 4 fois plus grand que le moment d'inertie de la molécule S₂.

Tableau XIV.

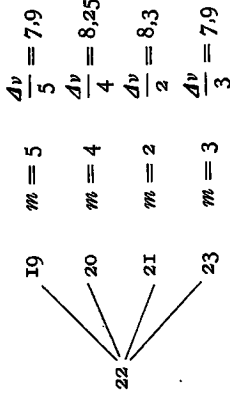
Numéro d'ordre	$\Delta\nu$	Intensité	Numéro d'ordre	$\Delta\nu$	Intensité
1	41,9	1	13	-7,6	2 d
2	25,9	1-2	14	-9,5	0-1
3	21,5	5	15	-11,1	5
4	20,6	2	16	-12	2
5	17,8	1	17	-13,5	2
6	16,1	0-1	18	-33,2	6
7	11,8	2 d	19	-35,3	2
8	10,3	2 s	20	-41,8	2-3
9	9,4	5	21	-58,2	2
10	3,3	3	22	-74,9	7
11	0	5	23	-98,5	7
12	-2,75	0-1			

L'arrangement en doublets de rotation ne peut être basé sur l'intensité des raies; en effet, celles-ci sont sujettes à réabsorption et il y a d'autre part le phénomène de variation avec la pression (voir plus loin). Les combinaisons en doublets doivent vérifier les conditions suivantes:

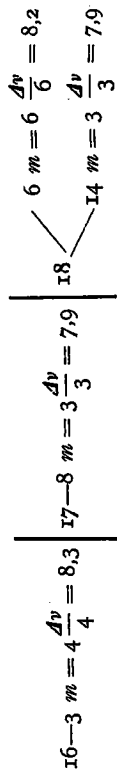
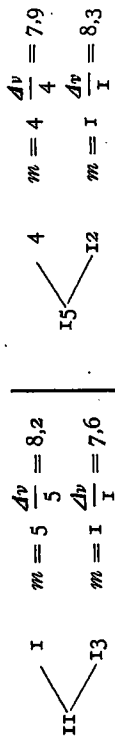
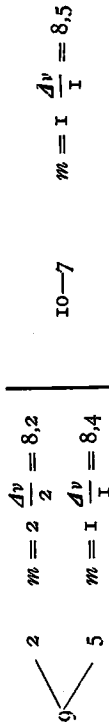
1^a) $\frac{\Delta\nu}{m}$ doit être voisin de 8,1;

2^a) On ne peut avoir plus de 6 doublets de nombre quantique déterminé [vu qu'il y a 3 raies excitatrices E_1, E_2 et E_3].

La raie E_3 semble être remplacée par la raie n° 22 et on a le groupement



Les autres raies peuvent alors se combiner comme suit



Cette combinaison n'est d'ailleurs pas la seule possible et certaines raies pourraient évidemment se grouper en d'autres doublets.

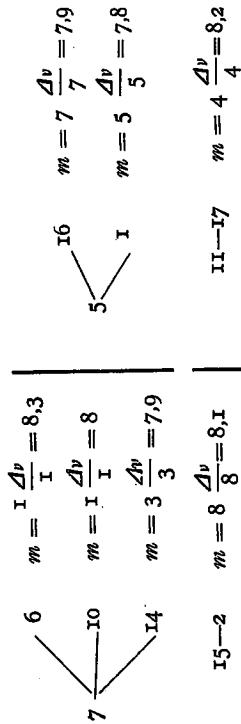
III. — Troisième groupe positif de la série excitée par 2968 Hg.

Pour ce groupe, nous avons le tableau suivant.

Tableau XV.

Numéro d'ordre	$\Delta\nu$	Intensité	Numéro d'ordre	$\Delta\nu$	Intensité
1	39	0-1	10	-21,9	0
2	14,9	1-2	11	-28	2
3	9,1	1} A	12	-34,4	2} A
4	7,6	1} A	13	-35,9	2} A
5	0	6	14	-37,65	3
6	-5,6	1	15	-49,6	2
7	-13,95	4	16	-55,2	2-3
8	-16,7	2} A	17	-60,9	4
9	-18,2	2} A			

Les 3 doublets A sont bien nets sur l'enregistrement microphotométrique. Si on les exclut, on peut donner la combinaison suivante.



Les groupements ci-dessus semblent indiquer que, à part les doublets *A*, la complexité des groupes de résonance du soufre soit due à la superposition de plusieurs termes de rotation, de nombres quantiques différents. L'explication la plus plausible de cette multiplicité des termes de rotation est que la raie excitatrice recouvre plusieurs raies d'absorption correspondant à des états de rotation différents.

Pour certaines raies faibles, il serait peut-être aussi permis de chercher leur origine dans les chocs, le principe de sélection n'étant pas applicable dans ce cas. On sait en effet, depuis les travaux de Wood et Loomis, que les niveaux de rotation peuvent être facilement modifiés par chocs.

L'analyse précédente semble donc montrer qu'il n'est pas nécessaire de recourir à des mécanismes complexes ou à des structures particulières, pour rendre compte d'une façon satisfaisante, de la structure compliquée des termes de résonance.

* * *

§ 5. Variations observées dans le spectre de résonance, en fonction de la température et de la pression.

Nous avons déjà signalé précédemment que les différentes séries de doublets ont leur maximum d'intensité à des conditions différentes. La différence entre les séries de doublets *A*, *B* et *C* est illustrée par les enregistrements microphotométriques 4 et 4 bis ci-dessous. Pour $\phi = 1$ mm, la série *C* est nettement plus intense que les séries *A* et *B*; au contraire, pour $\phi = 10$ mm, elle est la plus faible.

L'influence de la température est également nette, quoique beaucoup moins importante que celle de la pression. A pression constante, une augmentation de température (à partir de 400°C) provoque une diminution de la série *C* relativement aux séries *A* et *B*. Pour $\phi \infty 1$ mm et $T = 400^{\circ}\text{C}$, la série *C* est plus intense que *A* et *B*; pour $\phi \infty 1$ mm et $T = 580^{\circ}\text{C}$, les 3 séries sont sensiblement d'égale intensité.

Mais la variation la plus intéressante est celle qui se produit dans les intensités relatives des composantes des doublets de rotation. Nous avons déjà signalé cette variation il y a quelques mois¹⁾ mais nous en avons fait depuis une étude systématique. Cette variation a lieu parallèlement pour tous les termes de la même série; nous ne l'avons d'ailleurs pas observée pour toutes les séries.

Les exemples les plus typiques sont fournis par les séries de doublets excitées par 3 132 Hg (série *A*) et 3 136 Hg (série *B*). En particulier, nous

¹⁾ Bulletins de l'Ac. pol. des Sc. et des Lettres, Cl. des Sc., série *A*, décembre 1929.

avons suivi les variations des doublets 4 546—43 (doublets *A*) et 4 531—28 (doublets *B*). A fin de nous placer dans les meilleures conditions sensométriques, nous avons photographié les doublets *A* et *B*, sur une même plaque et toutes les autres conditions restant constantes, en utilisant une dispersion d'environ $1 \text{ \AA}/\text{mm}$ et pour les pressions $\phi = 1$ mm et $\phi = 10$ mm. Nous avons alors tracé les microphotogrammes au microphotomètre M 011 (fig. 4 et 4 bis).

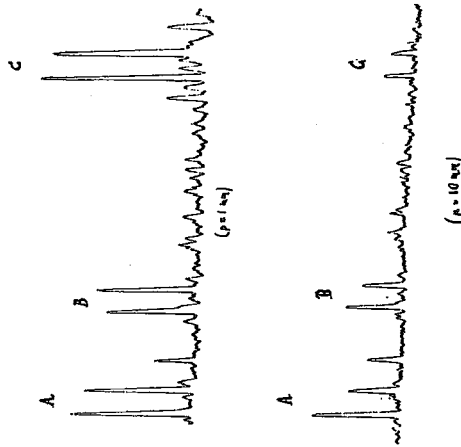


Fig. 4 et 4 bis.

Ceux-ci montrent que, dans le doublet *A*, la composante C_1 de plus grande longueur d'onde augmente par rapport à la composante C_2 de plus courte longueur d'onde, lorsque la pression croît. Bien plus, dans le doublet *B*, on voit que la composante C_1 devient plus forte que C_2 , lorsque la pression croît, alors que, à basse pression, elle est plus faible que C_2 .

L'examen d'une série de clichés nous permet de faire pour la série *A*, les remarques suivantes:

- 1^o) pour $\phi \ll 0,4$ mm, les composantes C_1 et C_2 sont sensiblement d'égale intensité;
- 2^o) lorsque ϕ augmente, C_1 devient de plus en plus intense par rapport à C_2 ;
- 3^o) pour $\phi \gg 50$ mm, la composante C_1 est devenue beaucoup plus forte que C_2 .

Des variations analogues se produisent pour la série *B*.

Ces variations ne pourraient-elles pas être dues à une réabsorption par la vapeur de soufre? Cette explication est très peu vraisemblable; en effet, la variation d'intensité relative se fait dans le même sens pour tous les doublets d'une même série et elle ne correspond pas au spectre d'absorption connu de la vapeur de soufre. Néanmoins, afin d'examiner l'influence de la réabsorption, nous avons fait l'expérience suivante: entre le tube de résonance T_1 et le spectrographe, à l'intérieur du 1-er four, nous avons placé un second tube cylindrique T_2 à bases plan-parallèles, contenant du soufre et présentant également un appendice (placé dans un 3^e four électrique) permettant de régler la densité. Au moyen de diaphragmes convenablement placés, nous rendions impossible l'excitation de la vapeur du tube T_2 par l'arc au mercure; de cette façon, T_2 servait uniquement de tube d'absorption. Dans le récipient T_1 , la vapeur S_2 était à la pression de 1 mm; dans T_2 , la pression a varié de 5 à 20 mm. L'interposition de T_2 n'a produit aucune variation dans l'intensité relative des composantes C_1 et C_2 .

Ce résultat indique que le rapport des probabilités d'émission des composantes des doublets de rotation est fonction de la pression. Autrement dit, les probabilités pour que la molécule excitée passe du nombre quantique de rotation m aux nombres quantiques $m-1$ et $m+1$ ne sont pas égales et le rapport de ces deux probabilités dépend de la densité.

Une augmentation de la température de la vapeur, à densité constante, produit un effet analogue à l'augmentation de pression, quoique beaucoup plus faible. Si nous comparons les spectres de résonance pris pour 400° C et 580° C — toutes les autres conditions restant les mêmes — on remarque que la composante de plus grande longueur d'onde augmente par rapport à la composante de plus courte longueur d'onde.

Une augmentation analogue quoique beaucoup plus faible également se produit à l'intérieur des multiplets, lorsque la pression varie. Ainsi dans le sextuplet de 4 205,5 à 4 196,6 (12-e terme positif de la série excitée par 3 132 Hg), au fur et à mesure que la pression augmente, la différence d'intensité entre les raies extrêmes et les raies centrales s'accroît. Mais on ne peut en tirer de conclusion nette, comme pour les doublets A et B; car comme nous l'avons montré, les multiplets semblent être dus à la superposition de plusieurs séries de doublets et ces séries différentes peuvent varier en intensité relative lorsque la pression varie.

Au fur et à mesure que la pression augmente et à cause de la réabsorption, la partie violette extrême disparaît beaucoup plus vite que la partie de plus grande longueur d'onde. Nous avons mis en évidence cette réabsorption par l'expérience décrite précédemment (interposition du tube T_2). Ainsi pour $p \infty 1$ mm, les 12-e et 13-e groupes positifs excités par 3 132 Hg sont d'intensité tout à fait comparable; pour $p > 10$ mm, le 12-e groupe disparaît beaucoup plus vite que le 13-e. C'est ce qui a fait croire à M a c

Lennan, Walerstein et Smith¹⁾ que la région d'activation des molécules de soufre se trouve vers $\lambda = 4 050$, ces auteurs travaillant avec des vapeurs saturées de soufre, c'est à dire donc à des pressions supérieures à 20 mm.

C'est pour moi, un bien agréable devoir de pouvoir exprimer ici, à Monsieur le Professeur Dr. S. Pieńkowski, l'expression de ma vive reconnaissance pour l'accueil cordial qu'il a bien voulu m'accorder dans son Institut et pour les conseils éclairés, dont il n'a cessé de me faire profiter chaque jour.

Institut de physique expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 18 février 1930.

¹⁾ Phil. Mag., 3, pp. 390 et suiv. 1927.



Drukarnia Zakładów Graficznych „Biblioteka Polska” w Bydgoszczy



54191 B
(15)