

Swings - 1932 - la fluorescence des vapeurs - 1

Extrait de la *Revue générale des Sciences*  
(Numéro du 15 juillet 1932.)

**P. SWINGS**

Institut d'Astrophysique de l'Université de Liège  
(Belgique).

LA

## FLUORESCENCE DES VAPEURS

D'énormes progrès ont été réalisés depuis quelques années dans la physique des molécules et, en particulier, dans l'optique moléculaire. Ces progrès sont dus à l'impulsion de quelques physiciens et physico-chimistes expérimentateurs de grande valeur (V. Henri, R. W. Wood, C. Raman, P. Pringsheim, St. Pienkowski, J. Perrin, Cabannes, etc...) jointe à des travaux théoriques tout à fait remarquables (Hund, Heitler, London, Mulliken, Heisenberg, Condon, etc...). On sait d'ailleurs que l'application de la Mécanique ondulatoire et de la nouvelle Mécanique quantique a permis d'interpréter de nombreux phénomènes mystérieux se produisant dans les molécules. C'est ainsi que la Mécanique ondulatoire a apporté sur la question de la formation des molécules des renseignements du plus haut intérêt. On a pu montrer que lorsque deux atomes se rapprochent



de plus en plus, il n'y a pas nécessairement formation d'une molécule. La molécule n'est formée que lorsqu'il y a orientation convenable des moments magnétiques (« spins ») des électrons de valence des atomes.

Dans ce domaine de l'optique moléculaire, les phénomènes de luminescence par excitation optique ont apporté une contribution importante à nos connaissances du mécanisme de l'activation et de la désactivation des molécules. Certains Instituts de Physique se sont même spécialisés dans cet ordre de recherches, notamment celui du professeur Pienkowski à Varsovie, du professeur Pringsheim à Berlin et une partie du laboratoire du professeur Wood à Baltimore (U. S. A.).

Les phénomènes de fluorescence ont aussi commencé à trouver leur application en Astrophysique. C'est par la fluorescence qu'on explique maintenant — du moins en partie — la luminosité des nébuleuses à étoile centrale; on a pu ainsi déterminer les températures de ces étoiles centrales qui se sont révélées extrêmement chaudes.

Bref, c'est à juste titre que tant d'expérimentateurs et de théoriciens se sont occupés pendant ces dernières années de la question des spectres moléculaires et en particulier des spectres de luminescence.

J'envisagerai ici surtout la fluorescence des molécules diatomiques. J'indiquerai d'abord les principes physiques fondamentaux et les formules correspondantes. Quelques pages seront, ensuite consacrées à l'examen de quelques recherches ré-

centes sur les spectres de fluorescence de certaines vapeurs.

\*\*

Considérons une enceinte déterminée, occupée par des molécules. A côté d'un certain état stable E des molécules, on doit distinguer toute une série d'états activés instables E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>, ...; les molécules peuvent revenir suivant un processus plus ou moins complexe à l'état normal E. Elles ne peuvent évidemment exister, en régime stationnaire, qu'en présence de molécules stables, la natalité en molécules activées devant compenser leur mortalité.

L'activation peut se faire de différentes façons. Afin de situer les phénomènes de fluorescence parmi les mécanismes de variation d'énergie à l'intérieur des molécules, nous examinerons ces différents mécanismes et distinguerons deux cas, suivant que cette variation est due à l'action d'un autre système matériel (électron, atome ou molécule) ou à celle d'une radiation.

A. — Voyons d'abord l'activation ou la désactivation par action d'un autre système matériel.

1. *Choc activant* (Stoss erster Art)<sup>1</sup>.



<sup>1</sup>. A la suite de J. Perrin, nous désignerons par un • un système non activé et par ○ un système excité.

C'est ce qui se produit lors de l'activation par choc électronique (potentiels de résonance : Franck et Hertz).

2. Choc désactivant (Stoss zweiter Art).



Ces chocs imaginés *a priori* par Klein et Roseland expliquent très bien la diminution de la fluorescence lorsque la concentration du corps fluoresçant augmente.

Une molécule activée  $E_1$  qui isolée se serait désactivée avec émission de lumière aura donc d'autant plus de chance de se désactiver sans émission de lumière qu'elle se trouvera dans un voisinage plus rapproché d'autres systèmes matériels.

3. Effet Franck-Carrio ou transfert d'activation.

Exemple :



C'est le phénomène de la fluorescence sensibilisée de Franck-Carrio. Dans l'exemple indiqué, le phénomène s'était manifesté par l'émission des raies du thallium dans un mélange de Tl et Hg éclairé par la raie de résonance  $\lambda 2537$  de Hg.

B. — Voyons maintenant les cas d'activation ou désactivation où intervient la radiation.

1. Absorption. — C'est l'activation directe par absorption d'un photon.

2. Fluorescence et phosphorescence. — Expulsion de photons par une molécule qui se désactive (si la désactivation se fait un temps assez long après l'excitation, on a le phénomène de phosphorescence; si l'émission de lumière cesse lorsque cesse la cause excitatrice, on a le phénomène de fluorescence<sup>1</sup>).

3. Effet Raman. — Cet effet prévu théoriquement par Smetal, puis étudié théoriquement par Kramers et Heisenberg, a été observé d'abord par Raman et presque simultanément par Mandelstam et Landsberg. Il consiste en une diffusion avec changement de fréquence (sorte de choc inélastique d'un photon de fréquence  $\nu$  quelconque contre la molécule).

Le photon incident d'énergie  $h\nu$  peut céder à la molécule une partie  $h\nu_1$  de son énergie et rejallir avec l'énergie  $h(\nu - \nu_1)$ , donc avec la fréquence  $\nu - \nu_1$ ; la portion  $h\nu_1$  sert à activer la molécule. En revanche, le photon de fréquence  $\nu$  heurtant une molécule activée peut la désactiver et rejallir avec l'énergie  $h(\nu + \nu_1)$ , donc avec la fréquence  $\nu + \nu_1$ .

\*\*

Cet exposé a permis de situer le phénomène de fluorescence parmi les mécanismes de variation d'énergie à l'intérieur des molécules. Dans la fluorescence, il s'agit donc d'une émission de

1. Il y aurait lieu de discuter la distinction; mais la place nous manque pour cela.

lumière (photons) par des molécules qui se désactivent.

Considérons une enceinte B contenant une vapeur déterminée. Envoyons sur cette vapeur le rayonnement lumineux d'une source S. Si les atomes ou molécules de l'enceinte se trouvent dans des conditions physiques où ils puissent absorber une partie du rayonnement S, il peut arriver dans certains cas que ces atomes ou molécules émettent eux-mêmes, après cette absorption, un rayonnement. Ce rayonnement sera observé le plus commodément dans une direction perpendiculaire au faisceau excitateur.

\*\*

Nous allons dire rapidement comment on arrive à la formule générale des spectres de molécules; les considérations ainsi exposées seront très utiles dans la suite.

L'énergie totale d'une molécule diatomique est

la somme de trois énergies dues respectivement à :

- 1° la configuration des électrons dans la molécule ( $E_e$ );
- 2° la vibration des deux atomes ( $E_v$ );
- 3° la rotation d'ensemble de la molécule ( $E_r$ ) autour d'un axe perpendiculaire à la droite joignant les noyaux des atomes.

*Energie électronique.* — Comme dans les atomes, les niveaux électroniques peuvent être simples ou multiples. Les notations servant habituellement à désigner les niveaux électroniques moléculaires sont analogues aux notations atomi-

ques, mais avec des lettres grecques, par exemple le doublet  $2^2\pi_1$  et  $2^2\pi_2$ .

Ces notations très utiles dans l'étude des spectres moléculaires complets (sp. d'émission) ne sont pas nécessaires dans les spectres de fluorescence, où il suffit d'un seul nombre qualitatif pour caractériser une configuration électronique.

*Energie de vibration.* — A chaque niveau électronique est associé tout un groupe de niveaux de vibration. Pour déterminer l'énergie vibratoire d'une molécule diatomique dans la mécanique ondulatoire, il faut rechercher les valeurs fondamentales (« Eigenwerte ») de l'équation de Schrödinger correspondant à un vibrateur.

Nous passerons les calculs, d'ailleurs assez simples. La formule finale est pour un oscillateur anharmonique :

$$E_v = (p + 1/2)h\nu_e[1 - (p + 1/2)x],$$

p étant un nombre entier (nombre quantique de vibration),

h la constante de Planck,

$\nu_e$  la fréquence fondamentale,

x un facteur d'anharmonicité.

A cause de la présence du terme correctif x, on voit que les niveaux de vibration se rapprochent de plus en plus au fur et à mesure que p augmente. Les niveaux ont une limite correspondant à

$$p + 1/2 = 1/2x,$$

ce qui donne pour  $E_v$  la valeur

$$E_v = h\nu_e/4x.$$

D'après la théorie donnée par Franck (1926), cette limite correspond à une dissociation de la molécule.

*Energie de rotation de l'ensemble de la molécule.*  
— Si maintenant nous considérons un rotateur simple, l'intégration de l'équation de Schrödinger correspondante conduit à

$$E_r = m(m+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

m étant un nombre entier (nombre quantique de rotation),

J le moment d'inertie du rotateur.

Nous poserons généralement

$$B = h^2/8\pi^2 I,$$

c'est-à-dire

$$E_r = Bm(m+1).$$

Ajoutons que chaque niveau de rotation présente une structure fine qui est en rapport avec le terme électronique correspondant. Nous n'aurons pas à considérer cette subdivision dans la suite.

*Formule générale des spectres de molécules.*  
— Supposons que la molécule passe de l'énergie  $E_e$  à l'état  $E'_e \rightarrow E''_e$ ; supposons qu'il y ait en même temps modification des énergies de vibration et de rotation. Lorsque la molécule reviendra à un état d'énergie  $E''_e \rightarrow E'_e$ , il y aura émission d'un photon de fréquence.

$$\Delta\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{E'_e - E''_e}{h} + \left\{ (p' + 1/2)\nu' [1 - (p' + 1/2)x'] - \right. \\ \left. - (p'' + 1/2)\nu'' [1 - (p'' + 1/2)x''] \right\} \\ + \left\{ B'm'(m' + 1) - B''m''(m'' + 1) \right\} \quad (1)$$

Si nous donnons à  $E''_e$ ,  $E'_e$ ,  $p''$ ,  $p'$ ,  $m''$ ,  $m'$  toutes les valeurs possibles, la formule (1) représentera l'ensemble des raies spectrales émises par les molécules. C'est la formule générale des spectres de bandes. Nous l'écrivons sous la forme

$$\nu = \nu_0 + \nu' + \nu'' \quad (1')$$

$\nu_0$ ,  $\nu'$ ,  $\nu''$  étant respectivement les fréquences dues à la variation électronique, de vibration et de rotation.

*Fréquences  $\nu_0$ .* — Lorsqu'il y a changement électronique,  $\nu_0$  apporte dans (1) la contribution la plus importante (de l'ordre de 10.000  $\text{cm}^{-1}$ ). Dans la suite, nous ne considérerons qu'un saut électronique et laisserons donc  $\nu_0$  constant.

*Fréquences  $\nu'$ .*

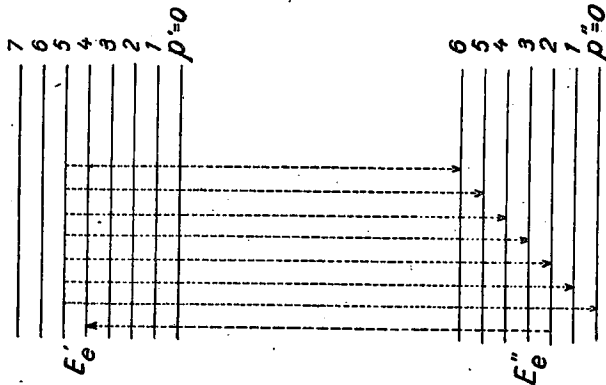
$\nu' = (p' + 1/2)\nu' [1 - (p' + 1/2)x'] - (p'' + 1/2)\nu'' [p'' + 1/2]x''$ .  
 $\nu'_k$  et  $\nu''_k$  étant de l'ordre de 100  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu'$  est de l'ordre de 100  $\text{cm}^{-1}$ . Un spectre où  $\nu_0$  serait nul serait donc infra-rouge (Kernschwingungsbau-den).

*Combinaisons de  $\nu_0$  et  $\nu'$ .* — Considérons deux états électroniques  $E'_e$  et  $E''_e$  et les niveaux de vibration correspondants (schéma des niveaux de vibration). Supposons (fig. 1) que les molécules passent par exemple de l'état ( $E''_e$ ,  $p''=2$ ) à ( $E'_e$ ,  $p'=4$ ). De cet état, les molécules peuvent revenir aux états inférieurs.

Condon a essayé de déterminer les probabilités des différents passages ( $p'$  vers  $p''$ ). Il s'est basé sur certaines idées de Franck relatives à l'énergie potentielle des molécules à des états d'excita-

tion différents et a traité le problème par la mécanique quantique de Heisenberg.

Condon a montré que les probabilités de pas-



sage de l'état  $p'$  de vibration à l'état  $p''$  étaient conditionnées par les valeurs relatives des liaisons atomiques dans les 2 états électroniques  $E'$  et  $E''$ . Ainsi, si les énergies de liaison dans les états  $E'$

et  $E''$  sont très différentes, Condon trouve que les passages suivants sont les plus fréquents :

- $p'$  petit vers  $p'$  grand ;
- $p'$  grand vers  $p'$  petit.

Ces résultats théoriques ont été vérifiés dans certains cas. En revanche, des recherches récentes faites au Laboratoire de Spectroscopie de l'Université de Liège (Institut d'Astrophysique) montrent qu'ils ne se vérifient pas pour  $S_2$ .  
Fréquence  $\nu_r$ .

$$\nu_r = B'm'(m'+1) - B''m''(m''+1).$$

Dans le schéma 1, nous n'avions pas représenté les niveaux de rotation et supposons qu'il s'agit toujours du niveau  $m=0$ . Si l'on voulait représenter sur le même diagramme les niveaux de rotation, il faudrait, en effet, au-dessus de chacune des lignes horizontales inscrire une série d'autres lignes d'abord rapprochées, puis s'éloignant progressivement lorsque  $m''$  croît (puissance 2) jusqu'à dépasser les niveaux de vibration précédents. Bref tout le dessin serait recouvert d'une manière presque continue. Il est préférable d'employer un schéma spécial pour les rotations.

Considérons un passage déterminé  $E'_0 \rightarrow E''_0$  ;  $p' \rightarrow p''$ . A cause du terme de rotation, ce passage correspond à une « bande » que le terme de rotation  $\nu_r$  résout en raies.

Remarquons que pour le nombre quantique de rotation  $m$ , le principe de sélection (« Auswahlprinzip »)  $m'' = m' \pm 1$  doit être appliqué rigoureusement. Ainsi donc une suite de raies de



rotation s'obtiennent non par le passage d'un état de la molécule à une série entière d'autres états ou inversement, mais par une série de passages entre états immédiatement voisins.

On aura donc

$$\begin{cases} \nu_r = B'm'(m'+1) - B''m''(m''+1) = \\ (m' \rightarrow m' + 1) \nu_r = m'^2(B' - B'') + m'(B' - 3B'') - 2B'' \\ (m' \rightarrow m' - 1) \nu_r = m'^2(B' - B'') + m'(B' + B'') \end{cases}$$

Dans un système d'axes ( $\nu_r, m'$ ), ces équations représentent deux paraboles (parab. de Fortrat); pour un passage ( $E''_0 \rightarrow E''_0$ ), ( $p' \rightarrow p'$ ), les  $\nu_r$  des raies se groupent donc sur deux paraboles (branche P ou négative et branche R ou positive).

*Spectre de fluorescence.* — Si l'on envoie sur une vapeur diatomique de la lumière blanche et si les molécules sont dans des conditions convenables, elles pourront absorber toutes les raies correspondant aux différents passages

$$E''_0 \rightarrow E''_0, p' \rightarrow p', m' \rightarrow m'.$$

A partir de tous ces états excités, les molécules retomberont aux différents niveaux inférieurs en émettant le « spectre de fluorescence ». Ce spectre est évidemment complexe; il a la même complexité que le spectre d'absorption de la vapeur.

Un cas plus simple est fourni par le « spectre de résonance » dont nous allons parler.

*Spectre de résonance.* — Supposons qu'on envoie sur la substance, une radiation monochromatique dont la longueur d'onde coïncide avec celle d'une des raies d'absorption de la vapeur.

Si l'on se trouve dans des conditions physiques convenables, des molécules passeront d'un état ( $E''_0, p, m$ ) à un état excité ( $E''_0, p', m'$ ). Si alors n'intervient pas de cause de désactivation par choc (choc de seconde espèce ou transfert d'activation), les molécules d'état ( $E''_0, p', m'$ ) reviendront à un état électronique inférieur  $E''_0$  et aux différents états de vibration et de rotation possibles, correspondant au niveau électronique  $E''_0$ .

Pour un passage ( $E''_0, p'$ )  $\rightarrow$  ( $E''_0, p''$ ), il y a seulement deux raies de rotation possibles, correspondant à

$$m' \begin{cases} m' - 1 \\ m' + 1 \end{cases}$$

La distance des composants du doublet s'obtiendra par différence des valeurs  $\nu_r$  et  $\nu_r'$  données plus haut. On trouve

$$\Delta\nu_r = 4(m' + 1/2)B' = \frac{(m' + 1/2)h}{2\pi^2I}$$

Il y aura donc émission d'une série de doublets de rotation. Wood qui, le premier, a observé (en éclairant monochromatiquement de la vapeur diatomique d'iode ou de sodium) une telle série de doublets, a appelé ces séries « spectre de résonance » des molécules considérées.

L'expression générale du spectre de résonance est donc

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{E''_0 - E''_0}{h} \\ &+ p' + 1/2 \nu_r [1 - (p' + 1/2)x'] + m', m' + 1) B' \\ &- (p' + 1/2) \nu_r' [1 - (p' + 1/2)x'] - (m' \pm 1)(m' \pm 1 + 1) B'' \end{aligned}$$

Nous écrivons cette expression sous la forme

$$\nu = \nu_0 - (p' + 1/2)\nu_k [1 - (p' + 1/2)x] - (m' \pm 1)(m' \pm 1)\nu'$$

$\nu_0$  qui dépend seulement de  $E''_0, E''_1, p'$  et  $m'$  est constant pour toutes les raies d'une série. Dans la formule, seul  $p''$  varie. Mais pour chaque valeur de  $p''$  il y a 2 valeurs de  $\nu$  correspondant aux signes  $+$  et  $-$  dans le terme de rotation. Si l'on se contente d'une des composantes du doublet, la formule est de la forme

$$\nu = a - bp' + cp'^2.$$

On observe en particulier des raies appelées « anti-stokesiennes »<sup>1</sup> dont la fréquence est supérieure à la fréquence excitatrice; la différence entre l'énergie émise et l'énergie absorbée a alors été prise à l'énergie calorifique (énergie cinétique) des molécules.

Remarquons que le spectre de résonance constitue une grande simplification par rapport au spectre d'émission ordinaire (par exemple de décharge) ou d'absorption. Le spectre de résonance fait en effet une sélection parmi les molécules: il permet d'examiner uniquement celles qui se trouvent dans un certain état excité ( $E''_0, p', m'$ ).

*Position des doublets de rotation.* — Supposons que la raie absorbée appartienne à une branche P; autrement dit, dans l'absorption, le nombre quantique de rotation passe de  $m$  à

1. Ne vérifiant pas la loi donnée par Stokes pour la fluorescence, savoir que la fréquence émise est toujours plus petite que la fréquence absorbée, c'est-à-dire excitatrice.

$m' = m + 1$ . Dans le retour au niveau de vibration initial, le nombre quantique de rotation passera de  $m'$  à  $m' - 1 = m$  et  $m' + 1 = m + 2$ . A côté de la raie réémise, se trouvera donc une composante de plus grande longueur d'onde correspondant au passage de la molécule à la rotation  $m + 2$ . Si, au contraire, la raie d'absorption appartient à une branche R, la raie réémise sera accompagnée d'une autre raie de longueur d'onde plus courte. L'excitation de séries de résonance peut donc, dans certains cas faciliter le classement d'un spectre d'absorption.

#### QUELQUES RECHERCHES EXPÉRIMENTALES

Les premiers spectres de résonance qu'on ait découverts et étudiés sont ceux de l'iode  $I_2$  et du sodium  $Na_2$  (travaux de Wood et Kimura, vers 1910). On peut exciter un spectre de résonance très intense de  $I_2$  en illuminant cette vapeur par la raie verte 5462 Hg; cette raie tombe dans le domaine d'absorption de  $I_2$ . Je ne donnerai guère de détails sur ces recherches, préférant réserver ces détails pour d'autres vapeurs étudiées plus récemment.

Dans la suite, d'autres molécules diatomiques homopolaires ont été étudiées, savoir  $S_2, Se_2, Te_2, P_2, O_2$ .

Remarquons que l'observation des spectres de fluorescence a mis en évidence dans certaines vapeurs métalliques réputées autrefois strictement monoatomiques, la présence de molécules diatomiques. Exemple:  $Na_2$  (Wood et Dumoyer).



Des travaux spécialement intéressants ont été faits dans le cas du mercure et du cadmium; les spectres de fluorescence ont montré l'existence de molécules diatomiques dans les vapeurs de Hg et Cd; mais il ne s'agit plus ici de spectres de résonance à doublets de rotation comme pour  $I_2$ ; il s'agit d'émission sous forme de bandes. Ces spectres ont fait l'objet de très nombreuses recherches, surtout à Varsovie (Ecole de Pienkowski), Göttingen (Franck, Houtermans, ...), Madison (Winaus), ... En particulier on a pu, pour Hg et Cd, séparer l'excitation atomique, de l'activation moléculaire.

On a pu aussi exciter les spectres de résonance de certaines molécules diatomiques hétéropolaires, par exemple AgI, AgBr et AgCl; les fréquences  $\nu$  trouvées qui sont en relation avec la force de liaison entre les atomes (c'est-à-dire avec la chaleur de dissociation), sont bien dans l'ordre prévu.

Le cas suivant peut aussi se présenter: par absorption d'une fréquence suffisante, la molécule est dissociée et si l'énergie lumineuse absorbée est suffisamment grande, la molécule peut se scinder en un atome normal et un atome excité ou en 2 atomes excités. C'est Terenin qui l'a montré le premier avec certitude par l'émission des raies D du Na, en illuminant la vapeur de NaI. Mais on aurait pu croire que la molécule de NaI était activée, puis brisée par choc avec une autre molécule. Kondratjew, par des mesures sur la dépendance de l'effet en fonction de la pression, a montré que cette explication était fautive et que

la dissociation était due à l'absorption lumineuse. L'expérience a été renouvelée avec CsI et III. Dans ces cas, on a toujours observé que la fréquence minimum  $\nu$  nécessaire pour observer le phénomène vérifiait la relation  $h\nu = \text{travail de dissociation} + \text{travail d'activation de l'atome}$ .

*Spectres de résonance des molécules diatomiques correspondant aux éléments de la sixième colonne du Tableau périodique ( $S_2, Se_2, Te_2$ ).*

Une étude systématique et approfondie d'un spectre de résonance n'existait jusqu'en 1929 que pour l'iode et cela se comprend parce que les molécules diatomiques autres que  $I_2$  fournissent une fluorescence très faible; d'où difficulté des études à grande dispersion, des recherches sur les influences des facteurs physiques (température, pression, ...). C'est pourquoi pour l'étude commencée récemment de  $S_2, Se_2$  et  $Te_2$  on a réalisé des sources excitatrices très intenses; on était évidemment amené à penser à fabriquer des arcs à Hg très puissants adaptés à ce genre de recherches; on leur donna, par exemple, la forme d'un anneau en quartz entourant l'ampoule contenant la vapeur. Nous parlerons d'abord de quelques résultats obtenus pour le soufre.

On a pu dans cette vapeur exciter de nombreuses séries de résonance; certaines d'entre elles sont constituées de doublets de rotation conformes à la théorie indiquée plus haut; les autres séries sont composées de multiplets très compliqués dont certains comportent jusqu'à 35 raies.

Nous avons vu que la théorie prévoit l'émission de séries de doublets. Comment expliquer la complexité de certaines séries de résonance ? Plusieurs causes peuvent être invoquées, dont nous allons examiner les plus importantes.

A. *La raie excitatrice recouvre plusieurs raies d'absorption.* — C'était l'explication qu'avait donnée Wood pour les multiplets observés dans l'iode.

B. *Exception au principe de sélection* ( $m' - m = \pm 1$ ). — Sous l'influence des chocs ou si la liaison entre les noyaux n'est pas suffisante, le principe de sélection n'est plus valide, de sorte que l'on peut avoir

$$m' - m = \pm 1, \pm 2, \dots$$

Cette exception au principe de sélection peut se produire soit dans l'absorption, soit dans l'émission, soit dans les deux cas.

On peut très aisément déterminer les raies supplémentaires apparaissant ainsi. Comme les chocs sont assez rares aux pressions où l'on étudie le spectre de résonance, ces raies « anormales » devront être faibles par rapport aux raies de rotation et leur intensité devra varier fortement avec la pression.

C. *Influence des isotopes.* — On sait que les recherches des isotopes au moyen des spectres de bandes ont été activement poussées dans ces dernières années. Les spectres de bandes se sont révélés le complément extrêmement utile du spectrographe de masses d'Aston.

Considérons une molécule ( $M_1, M_2$ ) et supposons que  $M_2$  ait 2 isotopes de masses atomiques  $M_2'$

et  $M_2 + \Delta M_2'$ ; on pourra avoir deux espèces de molécules ( $M_1, M_2'$ ) et ( $M_1, M_2 + \Delta M_2'$ ). Ces deux molécules auront des moments d'inertie différents. La formule de l'énergie de rotation

$$\frac{m(m+1)h^2}{8\pi^2 I}$$

sera différente pour les deux cas. D'où des doublets de rotation d'écartement différent.

Nous montrerons que, selon toutes vraisemblances, la cause A explique l'aspect complexe des multiplets du Soufre; mais il y a aussi un effet dû aux isotopes.

Considérons un multiplet avoisinant une raie excitatrice. Si la cause A existe seule, toutes les raies doivent se grouper à la raie excitatrice de manière à former des doublets de rotation d'écartements

$$\Delta\nu = 4B'(m' + 1/2).$$

Une discussion des  $\Delta\nu$  avoisinant différentes raies excitatrices a permis de déterminer la valeur de  $B'$ , donc celle de  $J'$ . On a trouvé

$$J' = 70.10^{-40} \text{ C.G.S.}$$

Presque simultanément, deux physiciens américains (A. Christy et S. Meiring-Naudé) trouvaient par l'examen complet du spectre d'émission de  $S_2$

$$J' = 67.10^{-40} \text{ C.G.S.}$$

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.

La distance des atomes de soufre dans la vapeur  $S_2$  est, en partant de  $J''$

$$d = 1.803 \text{ \AA.}$$

D'ailleurs à l'intérieur du cristal de soufre, la distance minimum des atomes de S est environ 2,05 Å. La distance entre les atomes de la molécule d'atmosphère gazeuse est donc un peu inférieure (20 %) à la distance entre deux atomes voisins, évaluée au moyen des rayons X dans le réseau cristallin du corps solide.

Si on examine les multiplets, on trouve que les raies peuvent s'associer à la raie excitatrice pour former des doublets de rotation  $\Delta v = 4B''$  ( $m' + 1/2$ ). Les valeurs de  $m'$  que l'on trouve sont parfois paires, parfois impaires. On trouvera, par exemple,

$$m' = 32, 30, 26, 23, 19, 14, 13.$$

Ceci va nous conduire à la conclusion que le soufre présente sûrement des isotopes.

En effet, dans un mémoire récent, les deux physiciens cités plus haut ont effectué l'analyse du spectre des molécules  $S_2$ . Ils ont trouvé que dans l'état excité électriquement, les niveaux de rotation impairs manquent, tandis que dans l'état inférieur, ce sont les niveaux pairs qui manquent. Ce fait (absence alternative des niveaux de rotation) indique que le moment angulaire interne (spin) du noyau  $S_{32}$  est nul. Les bandes étudiées sont les plus intenses du spectre et sont évidemment dues à la molécule  $S_{32}S_{32}$ .

Nous avons dit que les valeurs trouvées pour  $m'$  étaient tantôt paires, tantôt impaires. Il est donc certain qu'il existe des molécules  $S_2$  ayant des niveaux de rotation excités non exclusivement pairs. Les recherches des physiciens américains montrent que ce ne peuvent être des molécules  $S_{32}S_{32}$ . On est donc bien obligé d'admettre qu'il existe des molécules  $S_{32}S_{34}$ . C'est-à-dire résultant de la liaison de deux atomes isotopes de soufre.

Effectivement, Aston, au moyen du spectrographe de masses, a trouvé qu'environ 97 % du poids atomique de S sont dus à  $S_{32}$ ; les 3 % restants sont dus à  $S_{33}$  et  $S_{34}$ .

Les intensités, des raies de fluorescence ne peuvent donner aucune indication; elles résultent en particulier des 4 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  $S_{32}S_{34}$  que pour  $S_{32}S_{32}$ . Mais on ne sait rien des facteurs 1° 2° et 4°.

Ce résultat paraît intéressant, parce qu'il constitue une nouvelle application des spectres de résonance, celle de la recherche des isotopes.

Nous avons parlé plus haut des nombres quantiques  $m'$  de rotation trouvés pour les molécules

donnant les composantes des multiples de résonance. Mais nous avons dit qu'on observait également dans le soufre  $S_2$  des doubles. La mesure des  $\Delta v$  donne pour les  $m'$

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

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

$$m'' = 25.$$

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

Après tous ces développements où il s'agissait plutôt des raies de rotation, nous passerons à la question de l'énergie de vibration.

Différents problèmes se présentent en effet dans ce domaine : la question du schéma de niveaux d'abord (ou si l'on veut de la formule générale du spectre de bandes). Ce schéma est dressé en partant du spectre d'absorption ; mais la connaissance d'un certain nombre de séries de résonance permet de discuter l'arrangement de ce schéma. D'ailleurs, l'établissement de la formule exacte des termes de vibration permet d'après la formule donnée plus haut de déterminer la chaleur de dissociation de la molécule. Il y a aussi à discuter les questions de probabilités de passage entre niveaux. Enfin, il faut discuter les perturbations qui se présentent dans les niveaux de vibration, surtout au voisinage de la prédissociation.

Ceci exige qu'on possède le plus possible de séries de résonance de l'élément en question. Nous

avons vu que l'arc à Hg avait déjà fourni un certain nombre de raies excitatrices. On s'est attaché à en trouver d'autres et on y a réussi en employant des raies intenses de l'arc au cuivre, de l'éincelle d'argent et de l'éincelle de magnésium. Par le fait même d'ailleurs, on a pu préciser les conditions d'excitation de la vapeur  $S_2$  et en particulier déterminer le domaine d'excitation de la fluorescence. Finalement on a été en possession de 16 séries, dont on connaissait bien les longueurs d'onde des différents termes, les raies excitatrices allant de 2894 à 3655 Å.

Si le schéma des niveaux tel qu'il avait été établi à partir du spectre d'absorption était exact, on devrait être à même de placer dans ce schéma les 16 raies excitatrices et en déduire les différents termes de vibration.

Or cela est impossible. La question inverse se posait donc : déterminer par le calcul les niveaux  $p''$  auxquels correspondent les différentes raies excitatrices, afin d'aider le physicien qui voudrait établir un nouveau schéma de niveaux de  $S_2$ , c'est-à-dire une nouvelle formule des bandes de  $S_2$ . C'est ce qui a été fait.

De même, les autres questions (chaleur de dissociation, perturbations, lois de Condon, ...) ont pu être étudiées.

\*\*\*

Parallèlement aux molécules diatomiques de soufre, on a travaillé les autres éléments de la sixième colonne verticale du tableau périodique des éléments, savoir le sélénium et le tellure. On de-

vait en effet logiquement s'attendre à trouver des résultats analogues.

La question des multiplets de résonance de  $Te_2$  et  $Se_2$  a pu être interprétée comme celle de  $S_2$ .

Pour le tellure, on a discuté tout ce qui concerne les énergies de vibration. On a obtenu 12 bonnes séries excitées par des raies de Hg, MgII, PbII, N, CdI, CdII.

Dans certains cas, les fluorescences obtenues offrent des particularités à première vue bizarres (variations assez brusques de coloration et d'intensité lorsque la température et la pression varient); ces variations sont dues à la réabsorption, à l'influence des choes de seconde espèce et à la variation des bandes d'absorption; elles sont actuellement à l'étude.

Le sélénium a aussi commencé à faire l'objet de recherches analogues.

La mise en parallèle des résultats relatifs aux molécules de ces trois éléments semblables de la sixième colonne verticale permettra probablement de tirer des conclusions intéressantes.

Nous espérons que ce modeste exposé aura pu montrer l'intérêt que présentent les recherches sur les spectres de fluorescence des vapeurs. Nous serons heureux de fournir la documentation complémentaire aux lecteurs que la chose intéresserait.

**F. Swings,**  
Institut d'Astrophysique de l'Université de Liège  
(Belgique).

Société d'Imp. et d'Éd., 1, rue de la Barauche, Sens. — 7-32.



Sur le spectre atomique de  $\alpha$  Orionis

PAR

F. NISOLI

Candidat en Sciences physiques et mathématiques.

890 P