

# Observation et analyse vibrationnelle de nouveaux systèmes de bandes d'absorption de molécules lourdes dans l'ultraviolet lointain Cas de $Sb_2$ et $Bi_2$

Ari Topouzkhalian, Abdel Mooti Sibaï \* et Jean d'Incan

Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire (associé au C.N.R.S.),  
Université Claude Bernard, Lyon I

(Z. Naturforsch. **29a**, 436–439 [1974]; received 27 December 1973)

*Observation and Vibrational Analysis of new Absorption Band Systems of Heavy Molecules in the Vacuum Ultraviolet. Case of  $Sb_2$  and  $Bi_2$*

86 new absorption bands of the  $Sb_2$  molecule, all degraded to longer wavelenghts, have been observed in the vacuum ultraviolet. They belong to previously known systems, particularly the  $G \leftarrow X$  system discovered recently by flash photolysis, and extend them. The 30 new bands of  $Bi_2$ , located in the same region, form two new systems.

## Introduction

En 1933, Genard<sup>1</sup> a mis en évidence le spectre de fluorescence de la vapeur d'antimoine diatomique en utilisant quatre raies du mercure dans l'ultraviolet et il a enregistré quatre séries de résonance. Naude<sup>2,3</sup> a étudié en 1934 et 1935 le spectre d'absorption de  $Sb_2$ , donné l'analyse de la structure de vibration du système  $D \leftarrow X$  dont les bandes, s'étendant entre 3300 et 2840 Å, sont dégradées vers les grandes longueurs d'onde, et mentionné l'existence d'un autre système entre 2318 et 2200 Å. Ce dernier ( $F \leftarrow X$ ) a été obtenu en absorption par Nakamura et Shidei<sup>4</sup>, qui ont effectué l'étude de sa structure de vibration; ils ont en plus enregistré d'autres arêtes se trouvant entre 2170 et 2047 Å sans toutefois parvenir à les classer. Deux autres systèmes  $B \leftarrow X$  et  $A \leftarrow X$  ont été mis en évidence et analysés par Almy et Schultz<sup>5</sup> en absorption et en émission thermique; ils s'étendent entre 4500 et 6000 Å d'une part, entre 6000 et 7500 Å d'autre part, et leurs constantes de vibration sont très proches. En 1967, Mrozowski et Santaram<sup>6</sup> ont enregistré entre 7200 et 8400 Å les seules bandes dégradées vers le violet en plus de celles des trois autres systèmes qui sont toutes dégradées vers les grandes longueurs d'onde. Seule la bande (2,2) du système  $B \leftarrow X$  a été analysée à haute résolution<sup>7</sup>. De fortes perturbations affectent les niveaux des états  $D$ <sup>3</sup> et  $F$ <sup>4</sup>, et une structure isotopique se manifeste pour les systèmes  $D \leftarrow X$ ,  $A \leftarrow X$  et  $B \leftarrow X$ , l'antimoine ayant

Reprint requests to A. Topouzkhalian, Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire, Université de Lyon I, 43, Boulevard du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France.

deux isotopes  $^{121}Sb$  (57%) et  $^{123}Sb$  (43%). Enfin, Donovan et Strachan<sup>8</sup> viennent récemment de mettre en évidence par photolyse plusieurs nouvelles transitions, aboutissant toutes à l'état fondamental et dont les états supérieurs ont été respectivement désignés par E, G, I, M et U.

On a étudié le spectre d'absorption de  $Sb_2$  relatif à la région 1830–2300 Å. En plus de la quasi-totalité des bandes enregistrées par d'autres auteurs<sup>4,8</sup>, de nouvelles arêtes ont été obtenues; sur les 116 bandes observées 86 sont nouvelles. On a en outre étendu jusqu'à 1930 Å et complété le système  $G \leftarrow X$ . Cependant il n'a pas été possible de retrouver et de développer le classement donné par Donovan et Strachan<sup>8</sup> pour le système  $E \leftarrow X$ . L'ensemble des nombres d'onde des arêtes mesurées est consigné dans le Tableau I.

La première analyse du spectre du bismuth diatomique est due à Almy et Sparks<sup>9</sup>. Ces auteurs ont mis en évidence, en absorption, quatre systèmes dont trois ont été classés, correspondant respectivement aux transitions  $A \leftarrow X$ ,  $D \leftarrow X$  et  $E \leftarrow X$  et s'étendant entre 2600 et 7900 Å. Le dernier d'entre eux ( $F \leftarrow X$ ), situé dans l'ultraviolet lointain, a été observé aussi par Nakamura et Shidei<sup>4</sup>, mais son classement n'a pas été effectué. Trois autres systèmes, aboutissant tous à l'état A, ont été mis en évidence en émission par Reddy et Ali<sup>10</sup>:  $G \rightarrow A$ ,  $H \rightarrow A$  et  $I \rightarrow A$ . Les bandes de tous les systèmes énumérés sont dégradées vers les grandes longueurs d'onde, sauf celles des deux derniers, dégradées vers le violet. Seules certaines bandes du système  $A \leftarrow X$  ont été analysées en rotation<sup>11</sup>.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht:  
Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Tableau I. Nombres d'onde des arêtes mesurées du spectre de  $\text{Sb}_2$  (d = arête diffuse; dd = arête très diffuse; () = incertain; \* = bande déjà observée;  $I$  = intensité estimée).

$v(\text{cm}^{-1})$	$I$	Système	$v', v''$	Obs.	$v(\text{cm}^{-1})$	$I$	Système	$v', v''$	Obs.	$v(\text{cm}^{-1})$	$I$	Système	$v', v''$	Obs.
(42965)	0	F $\leftarrow$ X			47001	1	E $\leftarrow$ X		*	52365	1	G $\leftarrow$ X	2-7	
(43115)	0	F $\leftarrow$ X		*	47217	1	E $\leftarrow$ X			52371	0	G $\leftarrow$ X		
(43192)	1	F $\leftarrow$ X			47250	0	E $\leftarrow$ X			52425	0	G $\leftarrow$ X		
(43249)	0	F $\leftarrow$ X			47257	2	E $\leftarrow$ X			52429	1	G $\leftarrow$ X	1-6	
43374	1	F $\leftarrow$ X		*	47263	1	E $\leftarrow$ X		*	52436	0	G $\leftarrow$ X		
43383	1	F $\leftarrow$ X			47414	0	E $\leftarrow$ X			52505	1	G $\leftarrow$ X	0-5	
43394	0	F $\leftarrow$ X			47484	3	E $\leftarrow$ X			52514	0	G $\leftarrow$ X		
43643	3	F $\leftarrow$ X		*	47493	2	E $\leftarrow$ X			52569	0	G $\leftarrow$ X	3-7	
43652	1	F $\leftarrow$ X			47522	3	E $\leftarrow$ X			52617	0	G $\leftarrow$ X		
43702	0	F $\leftarrow$ X			47529	1	E $\leftarrow$ X			52625	0	G $\leftarrow$ X	2-6	
43912	2	F $\leftarrow$ X		*	47740	1	E $\leftarrow$ X			52632	1	G $\leftarrow$ X		
43988	3	F $\leftarrow$ X		*	(47750)	3	E $\leftarrow$ X		*	52690	1	G $\leftarrow$ X	1-5	
44002	2	F $\leftarrow$ X			47760	1	E $\leftarrow$ X			52700	1	G $\leftarrow$ X		
44169	1	F $\leftarrow$ X		*	47800	0	E $\leftarrow$ X			52770	1	G $\leftarrow$ X	0-4	
44177	0	F $\leftarrow$ X			47932	2	E $\leftarrow$ X			52776	0	G $\leftarrow$ X		
44253	1	F $\leftarrow$ X			48055	2	E $\leftarrow$ X			52783	0	G $\leftarrow$ X		
44257	3	F $\leftarrow$ X		*	48059	2	E $\leftarrow$ X			52886	1	G $\leftarrow$ X	2-5	
44275	2	F $\leftarrow$ X			48068	1	E $\leftarrow$ X		*	52954	2	G $\leftarrow$ X	1-4	*
44441	3	F $\leftarrow$ X		*d	48086	0	E $\leftarrow$ X			52961	2	G $\leftarrow$ X		
44524	3	F $\leftarrow$ X		d	48335	3	E $\leftarrow$ X		*	52973	1	G $\leftarrow$ X		
44536	2	F $\leftarrow$ X		*	48450	1	E $\leftarrow$ X			53028	0	G $\leftarrow$ X		
44729	3	F $\leftarrow$ X		dd	48454	0	E $\leftarrow$ X			53037	3	G $\leftarrow$ X	0-3	*
44773	2	F $\leftarrow$ X		*	48589	3	E $\leftarrow$ X			53042	2	G $\leftarrow$ X		
44968	0	F $\leftarrow$ X			48594	4	E $\leftarrow$ X			53220	2	G $\leftarrow$ X	1-3	*
44974	2	F $\leftarrow$ X		*	48606	3	E $\leftarrow$ X		*	53225	2	G $\leftarrow$ X		
44980	1	F $\leftarrow$ X			48828	2	E $\leftarrow$ X		*	53299	1	G $\leftarrow$ X		*
45001	0	F $\leftarrow$ X			48852	2	E $\leftarrow$ X		*	53306	4	G $\leftarrow$ X	0-2	
45211	0	F $\leftarrow$ X			48984	1	E $\leftarrow$ X			53311	3	G $\leftarrow$ X		
45224	0	F $\leftarrow$ X			49003	0	E $\leftarrow$ X		dd	53358	0	G $\leftarrow$ X		
45232	2	F $\leftarrow$ X		*	49239	0	E $\leftarrow$ X			53576	5	G $\leftarrow$ X	0-1	
45240	1	F $\leftarrow$ X		*	49254	1	E $\leftarrow$ X		dd	53689	1	G $\leftarrow$ X		
(45454)	2	F $\leftarrow$ X		d	49488	0	E $\leftarrow$ X			53696	1	G $\leftarrow$ X		
45470	2	F $\leftarrow$ X		*d	49520	1	E $\leftarrow$ X			53761	0	G $\leftarrow$ X	1-1	
(45680)	1	F $\leftarrow$ X		*dd	49779	0	E $\leftarrow$ X			53840	3	G $\leftarrow$ X		*
46383	1	E $\leftarrow$ X		*	50311	0	E $\leftarrow$ X			53846	5	G $\leftarrow$ X	0-0	
46392	0	E $\leftarrow$ X			51848	0	G $\leftarrow$ X	2-9		54031	5	G $\leftarrow$ X	1-0	*
46643	1	E $\leftarrow$ X			(52106)	0	G $\leftarrow$ X	2-8		54226	4	G $\leftarrow$ X	2-0	*
46731	1	E $\leftarrow$ X			(52310)	0	G $\leftarrow$ X	3-8		(54431)	1	G $\leftarrow$ X	3-0	
46995	2	E $\leftarrow$ X			52357	0	G $\leftarrow$ X							

Dans ce travail, on a repris l'étude du système  $F \leftarrow X$  situé entre 2060 et 2250 Å; de nouvelles bandes ont été enregistrées pour une température dépassant 800 °C. L'hypothèse d'une transition aboutissant à l'état fondamental, admise par deux des auteurs cités<sup>4, 9</sup>, n'est pas confirmée; de plus, d'après les mesures rapportées ici, les niveaux des états inférieur et supérieur sont perturbés. Un certain nombre de bandes d'absorption de  $\text{Bi}_2$  ont été observées entre 1950 et 2060 Å, à une température nettement différente (supérieure à 950 °C). Elles semblent former un nouveau système, mais les arêtes sont très peu intenses pour qu'on parvienne à réaliser des mesures exploitables. Enfin d'autres bandes, dégradées elles aussi vers les grandes longueurs d'onde, apparaissent en nombre plus restreint entre

Tableau II. Nombres d'ondes des arêtes mesurées du spectre de  $\text{Bi}_2$  (\* = bandes déjà observées).

$(\text{cm}^{-1})$	Intensité	$(\text{cm}^{-1})$	Intensité	$(\text{cm}^{-1})$	Intensité
44820	0	*46338	1	47647	0
44874	0	46512	2	*47690	2
*44948	0	*46648	2	*47828	3
*45114	1	46793	3	47878	1
*45164	0	*46799	3	47983	3
45314	1	*46913	3	48122	3
*45337	1	47006	2	48240	2
45499	1	47015	2	48353	0
45663	1	47073	0	49636	0
*45677	0	47117	3	49946	0
*45843	1	*47189	2	50284	0
45996	1	47310	1	52487	0
*46012	1	47327	1	52512	0
46179	2	47355	1	52667	1
46302	0	*47511	2	52848	1

1850 et 1910 Å lorsque la température est voisine de 850 °C. Les quelques valeurs obtenues des écarts  $\Delta G(v)$  indiquent qu'il s'agit d'un nouveau système. Les nombres d'onde de toutes les arêtes mesurées figurent au Tableau II.

### Partie Expérimentale

Le dispositif utilisé a été décrit précédemment<sup>12</sup>. Il est constitué essentiellement par une lampe à deutérium servant de source de radiation continue, et un tube en silice fondue de 60 cm à double paroi, portant des fenêtres en «Suprasil» à ses extrémités. Ce dernier, contenant de l'antimoine naturel ou du bismuth, est chauffé jusqu'à 900° environ; il comporte par ailleurs une tubulure latérale dont un four auxiliaire fait varier la température entre 400 et 700 °C pour Sb<sub>2</sub>, et au delà de 800° en ce qui concerne Bi<sub>2</sub>. Les raies de l'atome d'arsenic ont été utilisées pour étalonner les spectres. Ceux-ci ont été enregistrés sur des films Kodak SWR au moyen d'un spectrographe à vide dont la dispersion est d'environ 9 Å/mm.

On a pris plus de cent cinquante clichés, sur lesquels une cinquantaine de mesures ont été effectuées. On a retenu la moyenne des meilleurs relevés, l'incertitude étant de l'ordre de 2 cm<sup>-1</sup>.

### Résultats

#### Spectre de Sb<sub>2</sub>

L'antimoine naturel ayant deux isotopes <sup>121</sup>Sb (57%) et <sup>123</sup>Sb (43%), sa vapeur diatomique doit contenir les trois variétés (<sup>121</sup>Sb - <sup>121</sup>Sb), (<sup>121</sup>Sb - <sup>123</sup>Sb) et (<sup>123</sup>Sb - <sup>123</sup>Sb) dans les proportions de 33%, 49% et 18% respectivement. Ainsi, pour un couple ( $v'$ ,  $v''$ ) donné, il faut s'attendre à observer trois arêtes de bandes d'intensités inégales; en désignant leurs nombres d'onde respectifs par  $v_1$ ,  $v_2$  et  $v_3$ , on a  $v_1 > v_2 > v_3$  lorsque  $v'' > v'$  et vice-versa.

On a retrouvé une telle structure isotopique au cours des mesures relatives à la plupart des arêtes;

elle pourrait servir à vérifier l'attribution des nombres quantiques  $v'$  et  $v''$ . Cependant, les niveaux des états supérieurs des transitions impliquées étant perturbés, il n'est pas possible de calculer les constantes de vibration  $\omega_e'$  et  $\omega_e'' x_e'$  de ces derniers.

Le système G → X s'étend entre 1830 et 1930 Å, et comprend une vingtaine de bandes bien nettes. Les différentes progressions  $v'$  sont bien marquées; elles correspondent à des écarts  $\Delta G(v'')$  relatifs à l'état fondamental, qui constitue certainement l'état inférieur de la transition. Il existe des différences entre les mesures rapportées ici et celles mentionnées par d'autres chercheurs<sup>8</sup>. Mais contrairement aux résultats obtenus par ces derniers, on a relevé des écarts  $\Delta G(v)$  très homogènes entre les niveaux des états supérieur et inférieur. Les constantes de vibration  $\omega_e''$  et  $\omega_e'' x_e''$  calculées sont en accord avec l'ensemble des valeurs relatives à l'état fondamental données par divers auteurs, à l'incertitude de mesure près. On trouve, par un ajustement de moindres carrés, les valeurs suivantes:

$$\omega_e'' = 272,0 \text{ cm}^{-1}, \quad \omega_e'' x_e'' = 0,93 \text{ cm}^{-1}.$$

Les écarts  $\Delta G(v')$  des niveaux de l'état supérieur ne sont pas linéaires, ce qui traduit l'existence de perturbations affectant ces derniers. D'où l'impossibilité de déterminer les constantes vibrationnelles de cet état. Dans le tableau III figurent les nombres d'onde des bandes du système G → X le plus intense, correspondant à la molécule (<sup>121</sup>Sb - <sup>123</sup>Sb). Néanmoins les valeurs relatives aux arêtes des trois systèmes, correspondant aux diverses variétés moléculaires de Sb<sub>2</sub>, sont rapportées dans le tableau I.

Le groupe de bandes formant le «système III» de Nakamura et Shidei, que Donovan et Strachan désignent par E → X et qui est situé entre 2170 et 2047 Å, a été complété et étendu jusqu'à 1980 Å; mais leur classement s'est avéré difficile, les niveaux de l'état supérieur étant perturbés. L'attribution des

Tableau III. Structure de vibration du système G → X de Sb<sub>2</sub>.

$v' v''$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	53846 185	53576 185	53306 270	53037 183	52770 184	52505 185				
1	54031 195	53761 270		53220 266	52954 267	52690 196	52429 196			
2	54226 205					52886 261	52625 204	52365 204	(52106) 204	51848 258
3	(54431)							52569 259	(52310) 259	

nombres quantiques  $v'$  et  $v''$  de ces derniers auteurs<sup>8</sup> ne concorde pas avec les mesures rapportées ici. Par ailleurs les arêtes des bandes du système  $F \leftarrow X$  sont souvent diffuses et peu intenses. Nakamura et Shidei<sup>4</sup> en donnent un classement qui ne paraît pas satisfaisant, étant donné que leurs valeurs relatives aux nombres d'onde des arêtes sont différentes de celles qu'on a obtenues. Cependant, on n'a pu ni compléter ce classement, ni en proposer un autre en tenant compte des nouvelles bandes situées entre 2170 et 2330 Å.

### Spectre de $Bi_2$

Les bandes du système s'étendant entre 2060 et 2260 Å sont très intenses mais certaines sont diffuses. D'autre part, les écarts  $\Delta G(v)$  entre les diverses arêtes d'une progression varient d'une façon irrégulière, les deux états inférieur et supérieur étant perturbés. Les valeurs de certains de ces écarts dépassent celles relatives à l'état fondamental X. Contrairement à l'hypothèse avancée par d'autres auteurs<sup>4,9</sup>, il est peu probable que cette transition aboutisse à ce dernier. De plus, la répartition d'intensité des bandes est telle qu'on peut supposer dans cette région spectrale l'existence de deux systèmes qui auraient des écarts  $\Delta G(v)$  proches. Cependant, étant donné l'aspect diffus d'un certain nombre d'arêtes, l'incertitude de mesure, et la nature perturbée des niveaux, on a préféré ne pas rapporter ici le classement des bandes de ce système, mais donner uniquement les nombres d'onde des arêtes mesurées.

Les arêtes du nouveau système ( $N \leftarrow ?$ ) situé entre 1850 et 1910 Å sont nettes et intenses, mais le nombre de bandes observées est petit, étant donné la diminution considérable de la transmission des fenêtres en «Suprasil» du tube d'absorption aux températures élevées. Néanmoins, on constate que les quelques écarts entre les arêtes de ce système sont les mêmes que ceux relatifs à l'un des deux états du système précédent  $F \leftarrow ?$ . Quatre têtes de bandes de

\* Titulaire d'une bourse du C.N.R.S. libanais.

<sup>1</sup> J. Genard, Phys. Rev. **44**, 468 [1933].

<sup>2</sup> S. M. Naude, Phys. Rev. **45**, 280 [1934].

<sup>3</sup> S. M. Naude, South. Afr. J. Sci. **32**, 103 [1935].

<sup>4</sup> G. Nakamura et T. Shidei, Jap. Phys. Rev. **10**, 11 [1935].

<sup>5</sup> G. M. Almy et H. A. Schultz, Phys. Rev. **51**, 62 [1937].

<sup>6</sup> S. Mrozowski et C. Santaram, J. Opt. Soc. Am. **57**, 522 [1967].

<sup>7</sup> J. Ffeila, P. Perdigon, F. Martin, et B. Fémelat, J. Mol. Spectr. **42**, 239 [1972].

cette transition ont été ainsi mesurées et correspondent aux valeurs suivantes: 52 487 cm<sup>-1</sup>, 52 512 cm<sup>-1</sup>, 52 667 cm<sup>-1</sup> et 52 848 cm<sup>-1</sup>.

### Conclusion

Le dispositif expérimental utilisé a permis l'observation de nouvelles bandes d'absorption des molécules d'antimoine et de bismuth diatomiques. Dans le premier cas, le classement d'un des systèmes connus a été amélioré ( $G \leftarrow X$ ), et deux autres ont été complétés ( $F \leftarrow X$  et  $E \leftarrow X$ ). L'enregistrement de nouveaux spectres avec de l'antimoine isotopique permettra d'effectuer plus aisément l'analyse vibrationnelle des deux derniers systèmes. Un nouveau tube d'absorption rempli de <sup>121</sup>Sb a d'ailleurs été réalisé, et des essais sont en cours. Quant à l'état G, seule l'étude sous bonne résolution de sa structure de rotation facilitera la détermination de sa nature.

En ce qui concerne  $Bi_2$ , il n'a pas été possible d'obtenir des données expérimentales suffisantes. Certes un nouveau système de bandes a été mis en évidence ( $N \leftarrow ?$ ), mais le nombre des arêtes mesurées reste faible. On doit encore noter l'existence d'un autre système de  $Bi_2$  désigné par ( $M \leftarrow ?$ ) et situé dans la région spectrale 1950 Å et 2060 Å. Mais l'intensité des bandes est faible et on n'a pu effectuer des mesures.

Pour parvenir à un classement définitif de ces systèmes et préciser la nature des états supérieur et inférieur des transitions envisagées, il faudra utiliser un tube à absorption beaucoup plus long. De plus, les fenêtres portées par ce dernier doivent avoir une meilleure transparence dans l'ultraviolet du vide que le «Suprasil», afin d'augmenter le nombre de bandes enregistrées aux courtes longueurs d'onde. Les problèmes technologiques soulevés par la réalisation d'une nouvelle cuve à absorption, possédant ces caractéristiques, sont actuellement résolus. Aussi sera-t-on à même d'enregistrer sous peu, dans de meilleures conditions, le spectre de  $Bi_2$  dans l'ultraviolet lointain.

<sup>8</sup> R. J. Donovan et P. Strachan, Trans. Faraday Soc. **67**, 3407 [1971].

<sup>9</sup> G. M. Almy et F. M. Sparks, Phys. Rev. **44**, 365 [1933].

<sup>10</sup> S. P. Reddy et M. K. Ali, J. Mol. Spectr. **35**, 285 [1970].

<sup>11</sup> N. Aslund, R. F. Barrow, W. G. Richards, et D. N. Travis, Arkiv. Fys. **30**, 171 [1965].

<sup>12</sup> A. Topouzhanian et A. M. Sibaï, Spectrochim. Acta **28 A**, 2197 [1972].