

# Mesures d'absorption dans le visible et l'U.V. du soufre condensé à basse température

Autor(en): **Gorlé, D. / Buttet, J.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **38 (1965)**

Heft IV

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-113603>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## Mesures d'absorption dans le visible et l'U.V. du soufre condensé à basse température\*)

par **D. Gorié** et **J. Buttet**

Laboratoire de physique de l'Ecole polytechnique de l'Université de Lausanne

(15. IV. 65)

*Abstract.* The visible and U.V. absorption spectrum of condensed sulfur vapor at low temperature is given (molecular beam technics). The study of the annealing shows that the absorption band at 2.1 eV is due to a paramagnetic center observed by E.P.R.

RICE a montré qu'en condensant brusquement de la vapeur de soufre à 77°K, on obtient un dépôt de couleur pourpre, fortement paramagnétique<sup>1)2)</sup>. Nous avons fait des mesures d'absorption dans le but de déterminer les transitions électroniques liées aux centres paramagnétiques, pour préciser le calcul des facteurs de Landé  $g$  observés<sup>3)</sup> par résonance paramagnétique électronique (R.P.E.).

Les dépôts de soufre sont préparés par une technique de jet moléculaire, semblable à celle utilisée par MEYER<sup>4)</sup>. Le soufre est chauffé dans un premier four à une température de 100°C environ, la vapeur est ensuite portée à 600°C dans un second four, puis condensée sur une plaquette de saphir à 90°K. Pour toutes nos expériences, la pression partielle d'air était inférieure à  $2 \cdot 10^{-5}$  mmHg. Le dispositif adopté permet de faire varier la température du dépôt entre 90°K et 300°K de façon continue. La mesure d'absorption peut être faite sans interrompre le vide. Nous avons utilisé un spectrophotomètre Beckmann DK 2A, avec faisceau de référence.

Dans les conditions de la courbe 1 (fig.), la vapeur de soufre est essentiellement sous forme S<sub>2</sub><sup>5)</sup>. Les molécules se polymérisent pour former des chaînes, ouvertes ou fermées, de longueurs variables. Dans les conditions de la courbe 2, la vapeur est essentiellement formée d'anneaux S<sub>8</sub><sup>5)</sup>. Le dépôt doit donc consister principalement en S<sub>8</sub>.

Lors du recuit du dépôt correspondant à la courbe 1, la bande d'absorption à 5.2 eV se déplace et tend vers la courbe 2. Ce déplacement a été observé par RICE<sup>6)</sup>. Nous avons mesuré le coefficient d'absorption à 2.75 eV, en fonction du recuit effectué (recuits isochrones et isothermes) et constaté qu'il varie qualitativement comme le nombre de centres paramagnétiques observés par R.P.E.<sup>7)</sup>. Ces centres sont dûs aux spins libres aux extrémités de chaînes ouvertes de soufre.

La structure sur le flanc de la courbe 1 à 3.4 eV reste inexplicée; elle pourrait être due à une impureté. Les mesures dans ce domaine d'énergie ont été rendues difficiles par la forte absorption du soufre (épaisseur du dépôt 0,1  $\mu$ ).

A 2.1 eV, il apparaît une bande d'absorption de faible intensité, de largeur à mi-hauteur égale à env. 0.3 eV (90°K); elle peut être identifiée à celle observée par RICE<sup>6)</sup>. Nous avons vérifié que son amplitude décroît de la même façon que le nombre

\*) Dans le cadre du subside N° 3298 du Fonds National.

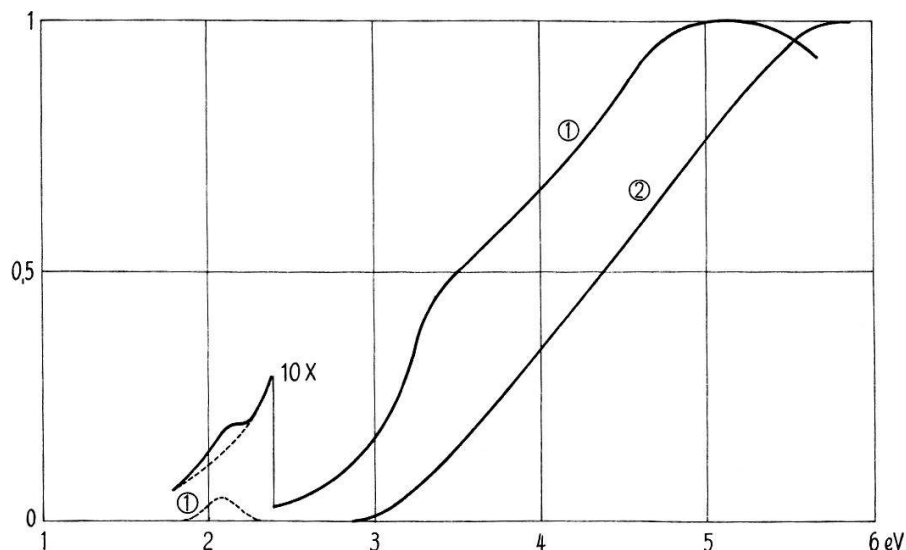


Fig. 1

En abscisse, est reportée l'énergie en eV, en ordonnée, le coefficient d'absorption en valeur relative.

Courbe 1: temp. saphir = 90°K, temp. vapeur = 600°C

Courbe 2: temp. saphir = 90°K, temp. vapeur = 80°C

de centres paramagnétiques<sup>7)</sup>. En particulier, il apparaît à  $-120^{\circ}\text{C}$  un palier dans le recuit isochrone, comme pour les mesures de R.P.E. Nous n'avons pas pu mesurer avec précision l'énergie d'activation correspondant à cette disparition, à cause de la faible amplitude de la bande d'absorption. Les mesures de R.P.E. montrent que l'on a un processus du second ordre dont l'énergie d'activation  $E_m = 0.45 \text{ eV} \pm 0.08 \text{ eV}$ .

Nous attribuons cette bande d'absorption à une transition électronique liée aux centres paramagnétiques. Pour tenir compte de l'interaction entre les centres et le milieu, HUANG et RHYS<sup>8)</sup> montrent (dans le cas des centres F), que la transition électronique est déplacée vers le pied de la courbe d'absorption, du côté des faibles énergies. Nous donnons par analogie,  $\Delta E$  de la transition électronique =  $1.9 \pm 0.2 \text{ eV}$ .

Si nous admettons un modèle<sup>7)</sup> qui admet une délocalisation de l'électron non pairé sur 2 atomes de soufre en bout de chaîne, nous pouvons attribuer cette transition au passage d'un électron de l'orbitale liante de type p, à l'orbitale anti-liante de type p. Les mesures de R.P.E. montrent qu'il existe environ un centre paramagnétique pour 1000 atomes à 90°K. Tenant compte de cette valeur, on vérifie que l'intégrale de la bande d'absorption est du bon ordre de grandeur.

Nous remercions Monsieur le Professeur J.-P. BOREL du soutien qu'il nous a accordé et Monsieur CHATELAIN des renseignements qu'il nous a communiqués.

### Bibliographie

- 1) F. O. RICE et C. N. SPARROW, Journ. Am. Chem. Soc. 75, 848 (1953).
- 2) H. E. RADFORD et F. O. RICE, Journ. of Chem. Phys. 33, 774 (1960).
- 3) J. BUTTET et A. CHATELAIN, Proceedings of the XIIth Colloque Ampère p. 150 (1963).
- 4) B. MEYER, Thèse Zurich (1960).
- 5) G. GEE, Sci. Progress 170, 193 (1955).
- 6) F. O. RICE et C. N. SPARROW, Journ. Am. Chem. Soc. 81, 1856 (1959).
- 7) Elemental sulfur JOHN WILEY & Sons, Inc. (1965), «EPR studies of unstable forms in sulfur». Chap. XI
- 8) K. HUANG et A. RHYS, Proc. Roy. Soc. A 204, 409 (1950).