

<b>Zeitschrift:</b>	Helvetica Physica Acta
<b>Band:</b>	38 (1965)
<b>Heft:</b>	IV
<b>Artikel:</b>	Mesures d'absorption dans le visible et l'U.V. du soufre condensé à basse température
<b>Autor:</b>	Gorlé, D. / Buttet, J.
<b>DOI:</b>	<a href="https://doi.org/10.5169/seals-113603">https://doi.org/10.5169/seals-113603</a>

### Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

### Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

### Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 22.02.2026

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

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

par D. Gorlé 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 S2<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 S8<sup>5)</sup>. Le dépôt doit donc consister principalement en S8.

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 inexpliquée; 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 μ).

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.

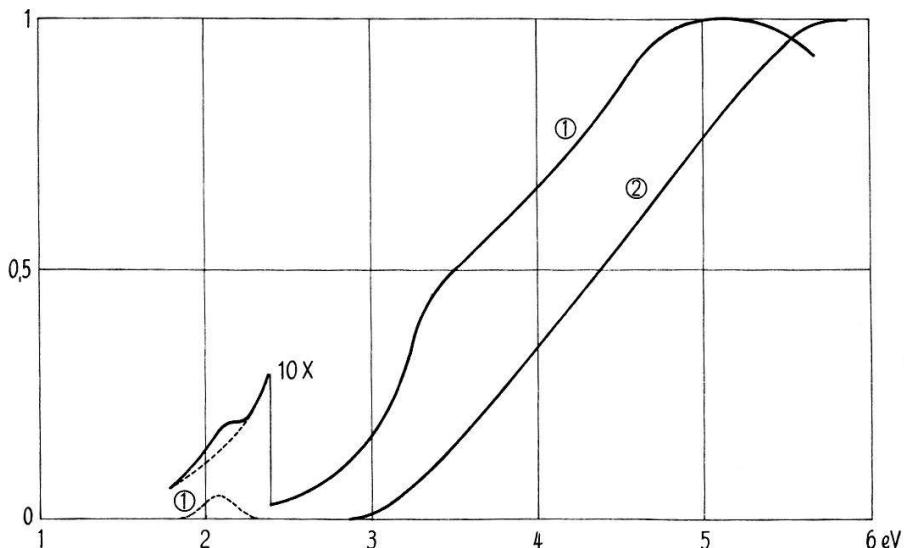


Fig. 1

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 paire 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

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