Sur le spectre d'absorption de la vapeur d'eau dans l'ultraviolet de Schumann

Andrée Johannin-Gilles, Boris Vodar

▶ **To cite this version:**

Andrée Johannin-Gilles, Boris Vodar. Sur le spectre d'absorption de la vapeur d'eau dans l'ultraviolet de Schumann. Journal de Physique et le Radium, 1954, 15 (3), pp.223-224. 10.1051/jphys-rad:01954001503022300 . jpa-00234898

HAL Id: jpa-00234898
https://hal.science/jpa-00234898

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

SUR LE SPECTRE D'ABSORPTION DE LA VAPEUR D'EAU DANS L'ULTRAVIOLET DE SCHUMANN

Par Mme ANDRÉE JOHANNIN-GILLES et M. BORIS VODAR,
Laboratoire de Physique-Enseignement, Sorbonne, Paris (France).

Il existe encore actuellement une certaine confusion dans les données sur la bande d'absorption de la vapeur d'eau située dans l'ultraviolet de Schumann aux environs de 1 700 Å. Pourtant cette bande présente un intérêt à la fois théorique et pratique : c'est la première bande d'absorption électronique de H_2O, celle de plus faible énergie et elle joue probablement un rôle dans l'absorption et la photochimie de la haute atmosphère.

Des études qualitatives de l'absorption ont été faites par plusieurs auteurs. Certains, comme Leifson [1] et Hopfield [2] mentionnent uniquement la présence d'un fond continu. D'autres signalent l'apparition de bandes diffuses. Ainsi Rathenau [3] observe un fond continu aux plus faibles pressions et voit apparaître une série de bandes larges et diffuses lorsque la pression augmente. Price [4] qui, cependant, annonce l'existence d'une structure aux environs de 1 600 Å, comme prolongement d'une série de Rydberg voisine, n'observe rien de tel avec une dispersion de 2,3 Å/mm, bien supérieure à celle de Rathenau (16,9 Å/mm). Les seuls auteurs qui aient fait une étude quantitative de la question sont Wilkinson et Johnston [5]. Ils indiquent la présence de trois bandes diffuses superposées à un fond continu.

Il apparaît donc que la situation était loin d'être claire. Nous avons repris l'étude de cette bande en étendant en outre les mesures aux températures élevées.

Cette étude a été effectuée sur un spectrographe à vide déjà décrit [6].

Les cuves d'absorption, de longueurs 20; 6,2 et 1 cm sont à fenêtres de quartz. Nous avons utilisé également des fenêtres de FLi, mais elles ont été vite dépolies par l'eau. L'eau bidistillée utilisée est distillée une troisième fois sous vide dans l'appareil. La pression dans la cuve d'absorption est définie par la température du liquide en présence dans un appendice. Cet appendice est placé dans un cryostat qui permet de stabiliser la température à 1/10e près. Pour chaque cuve, nous avons fait une vingtaine de spectres en faisant varier la pression.

A une température plus élevée, nous avons placé les cuves dans des fours dans le vide à l'intérieur de la tourelle centrale d'absorption. La température est réglée à ± 3° à l'aide d'un régulateur à thermocouple.

Les seules cuves utilisables à une température plus élevée sont naturellement des cuves soudées à fenêtres de quartz homosil ou de quartz soufflé. Nous avons été gênés par la diminution de la transparence de quartz aux températures élevées. En effet, nous avons constaté une augmentation rapide de l'absorption avec la température aux courtes longueurs d'onde. Nous avons étudié des échantillons de quartz placés dans les fours déjà cités et nous avons obtenu les résultats résumés par la figure 1. Les courbes représentent le logarithme du coefficient d'extinction du quartz homosil à des températures allant de 20 à 900°. Bien que le quartz soit le seul matériau utilisable en cuves soudées, nous avons étudié,

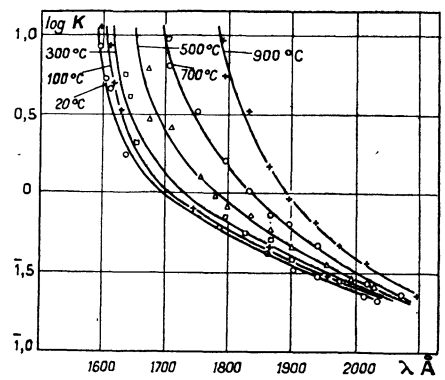

Fig. 1.

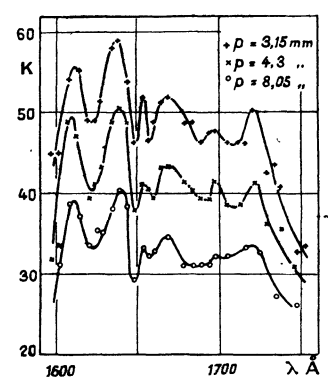

Fig. 2.

à cette occasion, l'absorption à haute température d'autres matériaux. L'absorption du corindon augmente de la même façon que celle du quartz. Celles de la fluorine du fluorure de lithium et du fluorure de baryum restent invariables dans notre région jusqu'à des températures limites de 800, 600 et 700°, où ils sont dépolis. Il n'est évidemment pas question d'utiliser ces derniers corps en présence de vapeur d'eau.

L'absorption de la vapeur d'eau, aux environs de 1 700 Å, se présente sous la forme d'une bande, apparemment continue avec plusieurs maxima. Les résultats sont à peu près en accord avec les résultats de Rathenau, mais ne concordent pas avec ceux de Wilkinson et Johnston qui trouvent trois bandes

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/jphysrad:01954001503022300

et avec les mesures par spectrophotométrie photoélectrique de Watanabe et Murray Zelikoff [7] qui ne trouvent qu'une seule bande large. De plus nous avons constaté que la loi de Beer-Lambert n'est pas vérifiée, ce qui n'avait pas été signalé par Wilkinson et Johnston. La figure 2 représente le coefficient d'extinction :

$$K = \frac{1}{l} \log_{10} \frac{I_0}{I} \frac{T}{273} \frac{760}{r}.$$

I_0 et I sont les intensités incidente et transmise, T la température en degrés absolus. La longueur de la cuve était 1 cm; les pressions 3,15; 4,3 et 8,05 mmHg.

Le désaccord avec la loi de Beer-Lambert semble indiquer qu'il s'agit d'une bande non résolue. En effet, les résultats obtenus ne sauraient être dus à des réactions photochimiques car, en faisant varier dans un rapport de 1 à 5 l'intensité de l'irradiation, on ne peut déceler, dans la région qui nous concerne, aucun changement, ce qui éliminerait l'absorption par OH ou H_2O_2.

Rathenau, en présence de bandes diffuses, avait déjà parlé de prédissociation. La probabilité de non résolution qu'indique l'écart à la loi de Beer-Lambert apporte un argument de plus à cette hypothèse.

L'absorption commence du côté des grandes longueurs d'onde vers 1 880 Å environ, ce qui fournit une valeur limite de l'énergie de dissociation de 6,6 V. Rathenau considérait une valeur de 6,9 V. La valeur de 6,6 V coïncide mieux que celle de Rathenau avec le potentiel critique de Lozier qui est un potentiel de dissociation par impact d'électron, suivant le processus :

$$H_2O + e \rightarrow H_2O^- \rightarrow H^- + OH.$$

En ce qui concerne la question des produits de dissociation, deux hypothèses sont en présence. Il a été fait allusion à une prédissociation en

$$O(p^4, {}^1D) + H_2({}^1\Sigma_+^g).$$

Pour d'autres auteurs tels que Rathenau, l'absorption continue correspondrait à une dissociation

$$H_2O \rightarrow OH + H.$$

Avec les données actuelles empruntées à Herzberg, ces deux états correspondent à des énergies respectives de 7 et 5,1 V. L'hypothèse OH + H paraît la plus probable. En effet, l'énergie de $O(^1D) + H_2(7\ V)$ est supérieure à l'énergie limite obtenue spectroscopiquement (6,6 V). D'autre part, selon Herzberg, les atomes H n'étant pas liés directement dans la molécule H_2O, il semble difficile de croire que la molécule H_2 puisse être séparée de l'ensemble par un simple processus d'absorption de la lumière. Enfin, les expériences de Terenin et Neujmin [8] qui ont étudié l'émission fournie en fluorescence par de la vapeur d'eau soumise à une irradiation ultraviolette et qui ont constaté l'émission de bandes OH, par irradiation dans l'intervalle compris entre les limites de transparence du quartz et du fluorure de lithium, mettent en évidence la présence de OH* dans la bande d'absorption correspondante de H_2O. Il semblerait donc vraisemblable que le palier précédent OH* + H, c'est-à-dire celui correspondant à la bande de 1 700 Å, conduise à OH non excité + H.

Lorsque la température croît, le fait nouveau est une augmentation de l'absorption. Étant donné la complexité des bandes diffuses du spectre d'absorption de la vapeur d'eau dans cette région, et les difficultés d'étude de ce spectre, nous avons jugé délicat de donner des valeurs numériques précises de l'absorption. A 300° l'absorption est à peu près multipliée par un facteur 2. L'hypothèse la plus vraisemblable pour expliquer cet effet semble être la suivante : l'absorption apparente augmente parce que la structure devient plus diffuse du fait de la réduction de la durée de vie de l'état prédissocié par suite de l'augmentation de la température. D'autres mécanismes, qui pourraient être aussi en principe responsables de cet effet, semblent moins probables.

Comme à température élevée, de même qu'à température normale, les effets sont réversibles, l'absorption accrue à température élevée, ne doit pas être due à la formation de H_2O_2 par exemple.

On sait qu'en solution, les radicaux OH sont très absorbants, mais à 573° la décomposition thermique seule ne donnerait qu'une très faible teneur en OH libre. Il faudrait admettre une action catalytique de la paroi de quartz.

Pour terminer, signalons quelques recherches actuellement en cours en collaboration avec Mlle Astoin, sur l'étude quantitative de la vapeur d'eau dans la région de 200 à 1 200 Å, sur un spectrographe à réseau tangent.

Les mesures de Henning [9], Price et Hopfield ne descendent pas au-dessous de 600 Å et Rathenau, bien que sa source permette de descendre jusqu'aux environs de 300 Å, ne décrit pas non plus l'absorption au-dessous de 600 Å.

Sans pouvoir décrire la courbe d'absorption de H_2O dans toute la région 200-1200 Å, nous pouvons dire que nous trouvons dans la région 300 Å, une série de bandes diffuses superposées à une absorption continue croissante débutant vers 340 Å [10], ce qui pourrait correspondre au quatrième potentiel d'ionisation de 32 V calculé par Mulliken [11].

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Leifson S. X. — *Astr. J.*, 1926, **63**, 73.
[2] Hopfield J. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 560.
[3] Rathenau G. — *Z. Physik*, 1934, **87**, 32.
[4] Price W. C. — *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 146.
[5] Wilkinson et Johnston. — *J. Chem. Phy*, 1950, **18**, 190.
[6] Gilles A. et Vodard B. — *J. Physique Rad.*, 1950, **11**, 513.
[7] Watanabe et Murray Zelikoff. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1953, **43**, 329.
[8] Terenin A. et Neujmin H. — *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 436.
[9] Henning. — *Ann. Physik.*, 1932, **13**, 599.
[10] Astoin N., Johannin-Gilles A. et Vodar B. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **237**, 558.
[11] Mulliken. — *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 506.

Le Gérant : Maurice Blondin. 145093 Imp. Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins, Paris. — 1954.