



Spectre d'absorption visible et ultraviolet de l'oxygène comprimé jusqu'à 1 500 atmosphères

J. Robin, S. Robin

► To cite this version:

J. Robin, S. Robin. Spectre d'absorption visible et ultraviolet de l'oxygène comprimé jusqu'à 1 500 atmosphères. *Journal de Physique et le Radium*, 1954, 15 (4), pp.331-334. 10.1051/jphys-rad:01954001504033100 . jpa-00234927

HAL Id: jpa-00234927

<https://hal.science/jpa-00234927>

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.

SPECTRE D'ABSORPTION VISIBLE ET ULTRAVIOLET DE L'OXYGÈNE COMPRIMÉ JUSQU'A 1 500 ATMOSPÈRES

Par J. ROBIN et S. ROBIN,

Laboratoire des Hautes Pressions (Bellevue)
et Laboratoire de Physique-Enseignement (Sorbonne) Paris, (France).

On sait que le spectre de l'oxygène comprimé [1], [2], [3] et liquide [4] présente d'une part une série de bandes diffuses dans le proche infrarouge, le visible et l'ultraviolet proche, et, d'autre part, un spectre de bandes triples dans l'ultraviolet moyen (entre 2 400 et 3 000 Å) dont l'intensité croît considérablement avec la fréquence et qui remplace le spectre de bandes interdites ${}^1\Sigma_u^+ - {}^3\Sigma_g^-$ de Herzberg au delà de quelques atmosphères.

On sait également qu'une étude à basse pression de ces bandes, pour l'oxygène comprimé pur et mélangé à divers gaz étrangers, a permis de les classer en trois catégories :

1° Celles dont le coefficient d'extinction maximum ε_m (défini par

$$\varepsilon_m = \frac{1}{l} \log_{10} \frac{I_0}{I},$$

l étant l'épaisseur de gaz absorbant) varie proportionnellement à la pression partielle de l'oxygène (loi de Beer) et reste indépendant de la pression partielle d'un gaz étranger. Ces bandes sont attribuées à des transitions interdites dans les molécules O_2 (${}^1\Delta - {}^3\Sigma$ et ${}^1\Sigma - {}^3\Sigma$); les longueurs d'onde des plus intenses sont comprises entre 6 500 et 13 000 Å.

2° Les bandes pour lesquelles ε_m varie proportionnellement au carré de la pression partielle d'oxygène et reste indépendant de la pression partielle d'un gaz étranger. Ces bandes, dont les longueurs d'onde observées sont comprises entre 3 000 et 6 500 Å, sont attribuées à des transitions électroniques doubles simultanées dans les molécules $(O_2)_2$ formées au moment du choc de deux molécules O_2 ; ces transitions interdites étant les mêmes que dans le cas précédent.

3° Les bandes pour lesquelles ε_m varie proportionnellement au carré de la pression partielle d'oxygène et proportionnellement à la pression partielle d'un gaz étranger. Elles comprennent le spectre de bandes triples compris entre 2 400 et 3 000 Å que l'on a attribué à des transitions interdites (${}^1\Delta_u - {}^3\Sigma_g^-$) induites par choc dans les molécules O_2 ([1] et [5]). Cette interprétation est confirmée par le fait que la limite de convergence de ce spectre est la même que celle des bandes de Herzberg (2 425 Å) et correspond à une dissociation des molécules O_2 en deux atomes normaux (1P). A haute température (1100°, 80 atm) on observe une disparition des triplets [6] avec apparition des bandes de Schuman-Runge dues à des transitions permises (${}^1\Sigma_u^- - {}^3\Sigma_g^-$) dans des molécules O_2

et dont la limite de convergence se situe plus loin dans l'ultraviolet (1759 Å) et correspond à une dissociation de la molécule O_2 en un atome normal (1P) et un atome excité (1D).

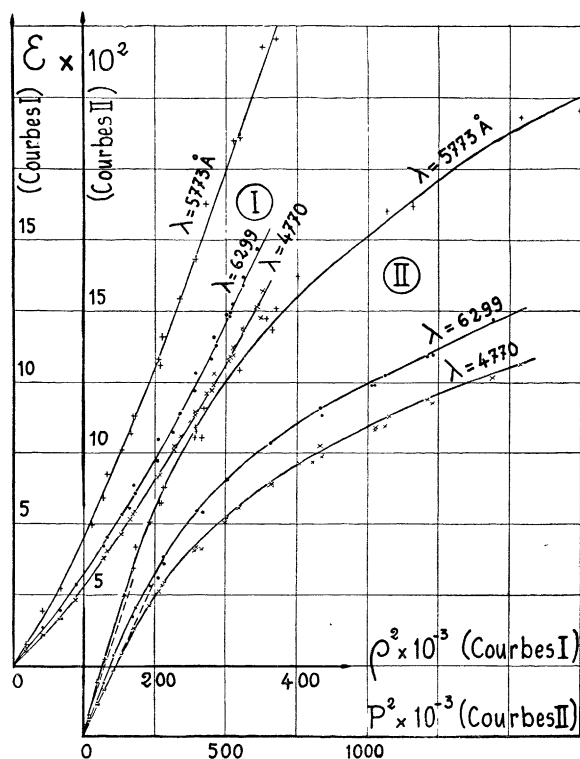


Fig. 1.

Nous avons jugé utile de poursuivre à des pressions plus élevées les mesures déjà faites à basse pression; il nous semblait en effet peu probable que les lois de variation de ε_m proportionnellement à P^2 restent valables aux pressions élevées (une étude de la bande induite 1556 cm^{-1} de l'oxygène comprimé [7] nous avait montré que les ε de cette bande ne sont plus proportionnels à P^2 , ni au carré ρ^2 de la densité pour quelques centaines d'atmosphères) et, d'autre part, il paraissait intéressant de vérifier si la position du maximum et la forme des bandes qui varient peu à basse pression restent encore les mêmes aux pressions élevées.

Dans ce qui suit nous exposons nos premiers résultats; ceux-ci portent seulement sur l'étude des deuxième et troisième groupes précédemment envisagés, avec l'oxygène pur comprimé jusqu'à 1500 atm

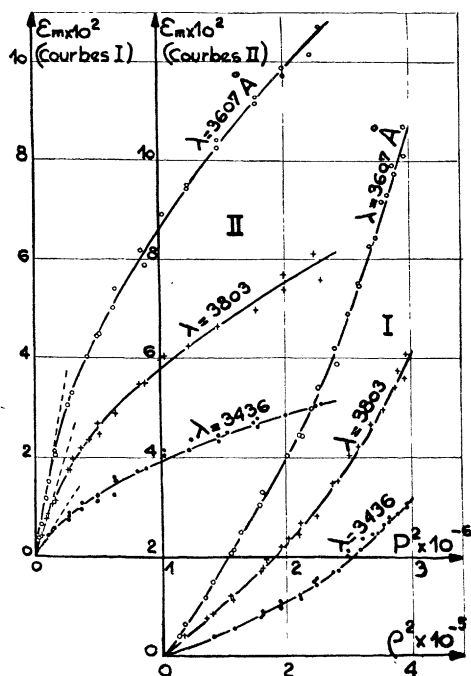


Fig. 2.

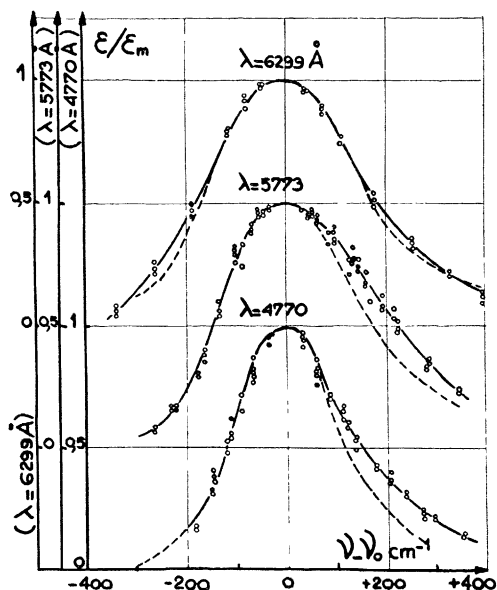


Fig. 3.

à la température ordinaire [8]. L'étude du premier groupe et l'influence des gaz étrangers et de la température sont actuellement en cours. L'appareillage de compression a été déjà décrit [9]; on procède par détente du gaz préalablement liquéfié dans un réservoir

en acier plongé dans l'air liquide. Les épaisseurs de gaz étudiées varient de 0,2 à 50 cm; plusieurs échantillons d'oxygène commercial de diverses puretés nous ont donné des résultats comparables.

Sur la figure 1 on représente les variations de ε_m en fonction de P^2 (courbes II) et de ρ^2 (courbes I) pour les bandes visibles 4 770, 5 773 et 6 299 Å; sur la figure 2 on représente des courbes analogues pour les bandes ultraviolettes 3 436, 3 607 et 3 803 Å (en pointillé: extrapolation des résultats obtenus par Salow et Steiner [2] pour $10^{-1} P^2 < 35$). On voit que ε_m croît moins vite que P^2 mais légèrement plus vite que ρ^2 . Les figures 3 et 4 représentent les profils des différentes bandes obtenues en portant le rapport $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_m}$ en fonction du nombre d'ondes ν mesuré

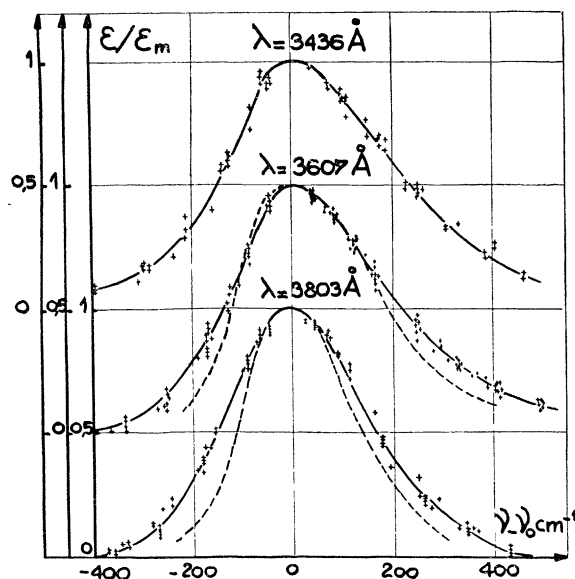


Fig. 4.

à partir du sommet de chacune d'elles, pour diverses pressions comprises entre 800 et 1300 atm pour les bandes visibles (fig. 3) et entre 500 et 1500 atm pour les bandes ultraviolettes (fig. 4); nous avons représenté en pointillé les profils obtenus par Salow et Steiner pour des pressions inférieures à 150 atm. La position des maxima et la forme de ces profils varie peu sous l'influence de la pression; un léger élargissement est possible mais n'a pu être mis en évidence avec certitude dans l'intervalle de nos mesures; cependant la comparaison de nos profils obtenus aux environs de 1000 atm avec ceux obtenus par Salow et Steiner aux environs de 100 atm et par Herman [11] aux environs de 10 atm met en évidence une légère déformation sous l'influence de la pression.

Les résultats obtenus avec les bandes triples montrent que celles-ci perdent leur structure aux pressions élevées (fig. 5); les courbes II et III de la figure 5 montrent en outre qu'elles perdent de leur netteté lorsque la pression croît, et tendent à se fondre dans

(¹) Les densités ρ en amagats ont été calculées d'après les mesures de E. H. Amagat [9].

une absorption continue. Nous n'avons pu mettre en évidence aucun déplacement des maxima centraux de ces triplets dont la position a été comparée à la raie $2537 \text{ \AA}$ du mercure superposée aux spectres d'absorption. Les variations des coefficients d'absorption de quelques maxima sont représentés sur la figure 6 en fonction de P^2 et sur la figure 7 en fonction de ρ^2 . On voit que les ε_m varient encore légèrement plus vite que ρ^2 mais moins vite que P^2 (les variations se rapprocheraient plutôt d'une loi linéaire en P au delà de 300 atm , comme d'ailleurs pour les bandes diffuses). Nous n'avons pas pu comparer quantitativement nos résultats à ceux de Finkelburg et Steiner [1], leurs données ne permettant pas de calculer ε .

Toutes les bandes étudiées ici (2° et 3° groupe) sont attribuées à des transitions interdites induites

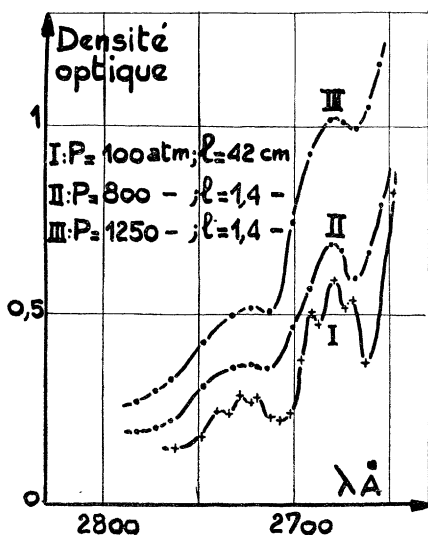


Fig. 5.

par les chocs de deux molécules; aux fortes densités on devrait donc s'attendre à une variation de ε_m proportionnellement à ρ^2 ; cependant il est possible que les chocs simultanés entre plusieurs molécules O_2 renforcent la probabilité de ces transitions, ce qui pourrait expliquer une variation de ε_m plus rapide que celle de ρ^2 ; il est possible aussi qu'aux fortes densités se produise une influence du covolume ou des perturbations dues aux forces intermoléculaires bien que celles-ci semblent peu importantes pour les niveaux d'énergie correspondant aux bandes diffuses dont la position et le profil varient peu avec la pression. Il est intéressant de comparer les résultats exposés ici avec ceux obtenus pour la bande 1556 cm^{-1} de l'oxygène également induite par chocs et pour laquelle nous avons aussi trouvé une variation peu importante du profil; pour cette bande, ε_m croît moins vite que ρ^2 aux pressions élevées; cependant il s'agit là d'une bande de vibration tandis que les bandes étudiées ici sont toutes attribuées à des transitions électroniques; il est probable d'ailleurs que le mécanisme de l'effet de la pression n'est pas le même dans les deux cas. En ce qui concerne les bandes

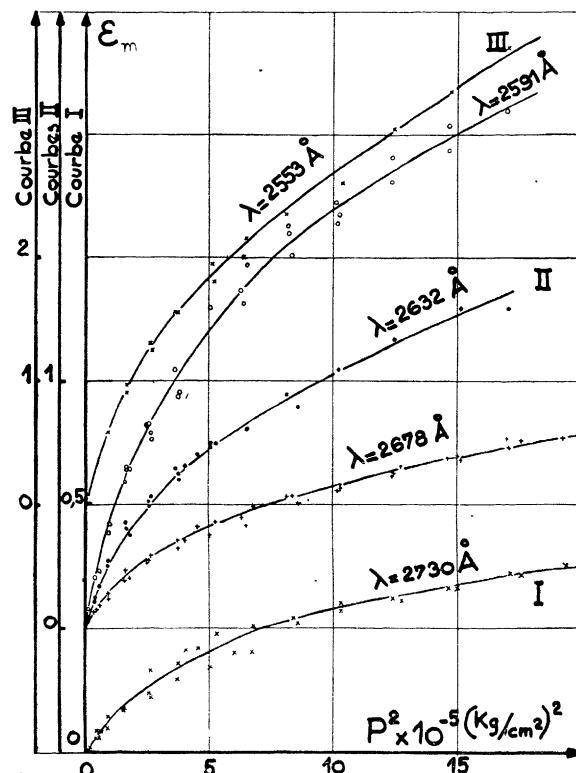


Fig. 6.

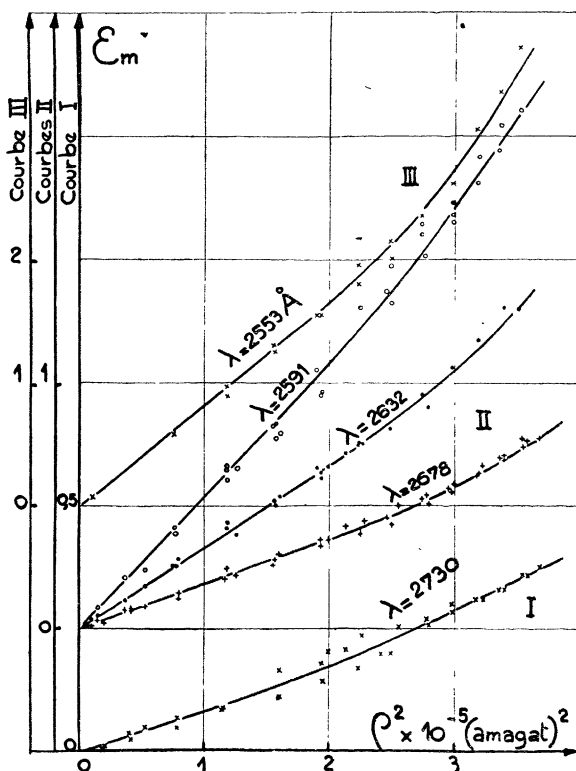


Fig. 7.

triples, la disparition de leur structure aux pressions élevées à la température ordinaire, alors qu'elles ont été observées avec l'oxygène liquide [12], laisse prévoir un effet important de la température conformément aux récentes observations de Herzog et Wieland [6] (?). Une discussion plus complète pourra

être faite seulement lorsque les études actuellement en cours (effet de température et des gaz étrangers, étude des bandes du premier groupe et de l'absorption continue qui s'étend dans l'ultraviolet de Schuman) seront suffisamment avancées.

(*) Ceci est conforme aux observations effectuées sur les

bandes induites dans CO_2 au laboratoire du Professeur Ketelaar et qui ont fait l'objet d'une Communication à ce Congrès.

BIBLIOGRAPHIE.

- | | |
|--|---|
| [1] FINKELNBURG W. et STEINER W. — <i>Z. Physik</i> , 1932, 79 , 69. | [7] COULON R., OKSENGORN B., ROBIN S. et VODAR B. — <i>J. Physique Rad.</i> , 1953, 14 , 63. |
| [2] SALOW H. et STEINER. — <i>Z. Physik</i> , 1936, 99 , 137. | [8] ROBIN J. et ROBIN S. — <i>C. R. Acad. Sc.</i> , 1953, 236 , 793. |
| [3] SALOW H. — <i>Thèse</i> , Berlin, 1935. | [9] ROBIN S. — <i>Thèse</i> , Paris, 1951; <i>J. Chim. Phys.</i> , 1951, 48 , 145. |
| [4] GUILLIEN R. — <i>Thèse</i> , Paris, 1937. | [10] AMAGAT E. H. — <i>Ann. Chim. Phys.</i> , 1893, 29 , 68. |
| [5] HERZBERG G. — <i>Canad. J. Phys.</i> , 1953, 31 , 657. | [11] HERMAN L. — <i>Ann. Phys.</i> , 1939, 11 , 548. |
| [6] HERZOG A. et WIELAND K. — <i>Helv. Phys. Acta</i> , 1950, 23 , 432. | [12] CIECHOMSKI L. — <i>Thèse</i> , Fribourg, 1910. |
-
-