Mesures d'intensité et de largeur de raies d'absorption dans l'infrarouge. Application à l' oxyde de carbone

J. Vincent-Geisse

MESURES D'INTENSITÉ ET DE LARGEUR DE RAIES D'ABSORPTION DANS L'INFRAROUGE. APPLICATION A L'OXYDE DE CARBONE

Par Mme J. VINCENT-GEISSE,
Laboratoire de Recherches Physiques à la Sorbonne, Paris (France).

1. Nous nous étions proposé de mesurer l'intensité de raies d'absorption infrarouge d'un gaz obtenues au moyen d'un appareil à prisme assez peu dispersif. Dans ces conditions, la largeur de fente spectrale est beaucoup plus grande que la largeur de la raie, déterminée, on le sait, à la pression ordinaire par les chocs moléculaires, et à basse pression par l'effet Doppler. Nous avons étudié théoriquement la relation qui existe entre l'absorption et l'intensité réelle de la raie et nous avons obtenu l'expression

$$z^2 = \frac{\pi\,\Delta x}{2}\left[1 - e^{-\frac{2\,x}{\pi\Delta}}\right], \qquad (1)$$

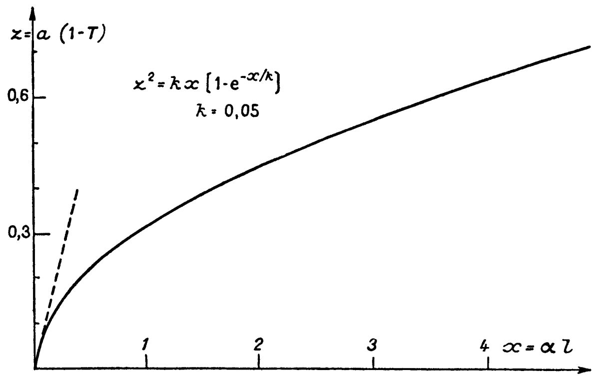

Fig. 1.

où $z = a(1 - T)$, a étant la largeur de fente dans le spectre, T la transmission au centre de la raie, Δ est la largeur de raie et $x = \alpha l$ (α représentant l'intensité de la raie et l la longueur absorbante). La figure 1, montre la courbe $z(x)$. La tangente à l'origine est la droite $z = x$. Pour x pas trop petit, la courbe se confond très vite avec la parabole

$$z^2 = \frac{\pi\Delta}{2}\,x.$$

Nos expériences nous ont permis de vérifier cette formule avec une très bonne approximation.

Nous allons voir maintenant que l'expression (1) constitue le point de départ de mesures d'intensité absolues et relatives dont nous discuterons la validité.

2.*a*. Quand x est petit, un développement en série de la formule (1) donne

$$z = \alpha l - \frac{1}{2}\,\frac{\alpha^2 l^2}{\pi\Delta} + \frac{5}{24}\,\frac{\alpha^3 l^3}{(\pi\Delta)^2} - \dots \qquad (2)$$

ou

$$\frac{z}{l} = \alpha - \frac{1}{2}\,\alpha^2\,\frac{l}{\pi\Delta} + \frac{5}{24}\,\alpha^3\,\frac{l^2}{(\pi\Delta)^2} - \dots \qquad (3)$$

Quand $l \to 0$, $\frac{z}{l} \to \alpha$, puisque α et Δ sont des constantes. On possède ainsi une méthode de mesure des intensités absolues à condition de connaître la valeur de a. Nous l'avons déterminée, avec précision, par une nouvelle méthode expérimentale.

b. Nous allons seulement insister ici sur la validité de ces mesures.

Pour conduire à une bonne valeur de α, l'équation (3) doit être linéaire pour la plus petite valeur de l utilisée, ce qui suppose le troisième terme négligeable par rapport au deuxième. Le rapport de ces deux termes s'écrit

$$R = \frac{5}{12}\,\frac{\alpha l}{\pi\Delta}. \qquad (4)$$

L'expérience nous a montré que Δ était très sensiblement proportionnel à P, pression totale à l'intérieur de la cuve d'absorption

$$\Delta = \Delta_0 P, \qquad (5)$$

(4) s'écrit

$$R = \frac{5}{12}\,\frac{\alpha l}{\pi\Delta_0 P}. \qquad (4')$$

Toutes choses égales d'ailleurs, on voit que l'on arrive à une extrapolation d'autant meilleure que P est plus grand. α étant déterminé et P choisi, la longueur l doit donc : 1° descendre au-dessous de la limite donnée par la formule (4'); 2° d'autre part, aussi rester suffisamment grande pour que l'absorption soit encore visible. La théorie prévoit et l'expérience confirme que si P est trop petit, les deux conditions peuvent devenir incompatibles. Ceci se produit aux environs de $P = 0{,}3$ atm, dans le cas de la bande fondamentale de CO. En deçà, toute extrapolation à longueur nulle devient illusoire. La figure 2 montre la variation de $\frac{z}{l}$ en fonction de l, et permet de comprendre la difficulté rencontrée. La courbe présente une variation brusque de pente au voisinage de $l = 0$, et l'on ne sait jamais, *a priori*, dans quelle partie de la courbe on se trouve. Si les points expérimentaux se situent tous à droite du point à rayon de courbure minimum, on fera une extrapolation complètement erronée. C'est ce qui se produit à basse pression.

Remarquons que, pour un liquide, Δ est beaucoup plus grand. Donc l'extrapolation apparaîtra plus facile et il suffira d'atteindre des longueurs beaucoup plus grandes que pour un gaz, pour avoir une extrapolation linéaire.

c. Cherchons maintenant les conditions d'une extrapolation à pression nulle. L'expérience, conformément à la théorie, montre que α est proportionnel à p pression du gaz absorbant

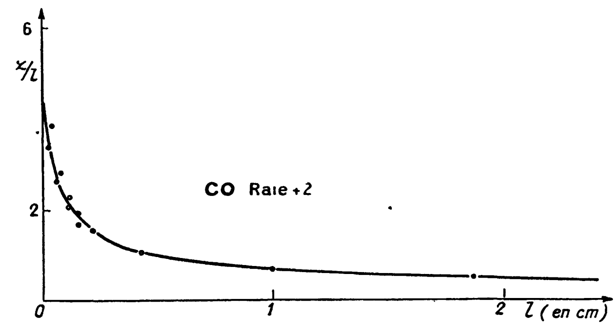

Fig. 2.

$$\alpha = pI, \tag{6}$$

d'où

$$\frac{z}{pl} = I - \frac{1}{2} I^2 \frac{pl}{\pi\Delta} + \ldots, \tag{7}$$

$\frac{pl}{z} \to I$, quand $p \to 0$, à condition que Δ ne devienne pas nul.

Dans le cas d'un gaz pur, $P = p$ et Δ tend vers une limite non nulle mais très petite Δ_d. Le calcul détaillé montre, qu'en général, l'extrapolation n'est pas possible. On ne peut donc pas mesurer une intensité absolue avec un gaz pur, par extrapolation à pression nulle. On devra nécessairement ajouter à ce gaz un autre gaz non absorbant, de manière à maintenir la pression totale et, par conséquent Δ, constants.

3. Revenons à la formule (1) et supposons que x n'est pas trop petit. Dans ces conditions, le deuxième terme reste peu différent de 1. (Pratiquement, à la pression atmosphérique, on doit avoir $x > 0{,}5$.) On écrit alors

$$z^2 = \frac{\pi\Delta\alpha l}{2}. \tag{8}$$

a. La largeur Δ est la même pour toutes les raies. Donc z apparaît proportionnel à α. Cette remarque permet une mesure des intensités relatives

$$\frac{z^2}{z'^2} = \frac{\alpha}{\alpha'}. \tag{9}$$

b. Supposons que α soit mesuré comme il a été dit précédemment. La formule (8) permet alors de calculer Δ. Ce résultat est intéressant, car on ne peut pas mesurer Δ directement.

4. Nous allons rapidement passer en revue les résultats que nous avons obtenus pour l'oxyde de carbone.

Ce corps était intéressant à étudier car, d'une part, Matheson, Crawford et Dinsmore trouvent une valeur voisine de $400\ \text{cm}^{-2}.\text{atm}^{-1}$ pour la bande globale et, d'autre part, Penner et Weber, $237\ \text{cm}^{-2}.\text{atm}^{-1}$.

Nous avons obtenu

$$I_0 = 241\ \text{cm}^{-2}.\text{atm}^{-1},$$

en bon accord avec Penner et Weber, et pour Δ la valeur $0{,}064\ \text{cm}^{-1}.\text{atm}^{-1}$, satisfaisante, elle aussi. La figure 3 montre la variation de Δ avec p. Pour des pressions assez grandes, Δ est sensiblement proportionnel à p.

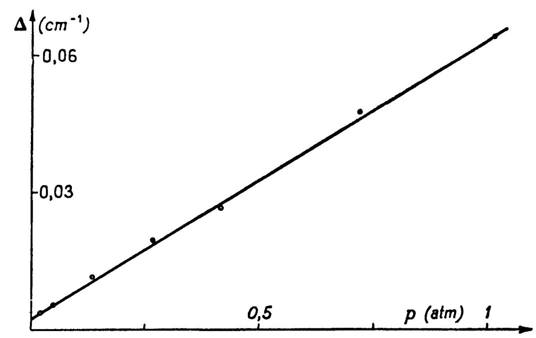

Fig. 3.

Conclusion. — Notre formule conduit donc à des résultats intéressants en ce qui concerne les mesures d'intensité et de largeur de raie. Sa validité nous a été prouvée par de nombreux spectres faits sur la bande fondamentale de CO, avec CO pur ou mélangé d'air, avec des valeurs de l, p et P différentes :

Dans le cas de p et P constants, elle prévoit z proportionnel à $\sqrt{l}$;

Pour l et P constants, elle prévoit z proportionnel à $\sqrt{p}$;

Pour l constant et $P = p$, elle prévoit z proportionnel à p.

Toutes ces conclusions ont été vérifiées avec une approximation supérieure aux erreurs d'expérience, de même que l'existence d'une limite inférieure pour P et l'impossibilité de mesurer α par extrapolation a pression nulle pour CO pur.