HAL
open science

Le mécanisme élémentaire des actions photochimiques

Victor Henri, René Wurmser

To cite this version:

Victor Henri, René Wurmser. Le mécanisme élémentaire des actions photochimiques. Journal de Physique et le Radium, 1927, 8 (7), pp.289-310. 10.1051/jphysrad:0192700807028900 . jpa-00205300

HAL Id: jpa-00205300

https://hal.science/jpa-00205300v1

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.

SÉRIE VI. — TOME VIII. JUILLET 1927 N° 7.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE
ET
LE RADIUM

LE MÉCANISME ÉLÉMENTAIRE DES ACTIONS PHOTOCHIMIQUES

par MM. VICTOR HENRI et RENÉ WURMSER.

Sommaire. — D'après la loi d'Einstein, le nombre de molécules réagissant dans une réaction photochimique est égal au nombre de quanta absorbés dans le même temps. La plupart des réactions photochimiques ne suivent pas cette loi; le rapport de la vitesse de la réaction à la puissance absorbée n'est pas inversement proportionnel à la fréquence. Mais ces réactions sont constituées par une suite de réactions partielles dont la première, le phénomène photochimique élémentaire, obéit à la loi d Einstein. Ce phénomène élémentaire est soit une simple activation de la molécule, soit une prédissociation, soit enfin une dissociation. Jointe à l'étude de la fluorescence, des énergies de réaction, de l'influence de la température et de la concentration sur la vitesse, et de l'effet produit par l'addition de gaz étrangers, l'analyse des spectres d'absorption permet de décider auquel des 3 modes d'action possibles du rayonnement correspond, dans le cas d'une réaction gazeuse, le phénomène élémentaire. Il existe des conditions de simplicité auxquelles doit satisfaire une réaction pour que la loi d'Einstein soit vérifiée : les diverses réactions photochimiques étudiées jusqu'ici sont examinées à ce point de vue et mettent en évidence un effet photochimique de la fréquence.

1. Susceptibilité photochimique et loi d'Einstein. — Quand un rayonnement produit des transformations chimiques dans un corps ou un mélange de corps, la vitesse de ces transformations dépend, d'une part, de facteurs intrinsèques au rayonnement : puissance incidente et fréquence; d'autre part, de facteurs extrinsèques : milieu, concentration, température et structure des corps.

Certains systèmes chimiques sont très rapidement transformés par un rayonnement donné et d'autres très lentement. Si l'on veut atteindre une relation entre la constitution des molécules et leur aptitude à réagir ou, plus exactement, entre la nature d'une liaison chimique et sa sensibilité à un rayonnement déterminé, il faut, avant tout, connaître la loi suivant laquelle interviennent les facteurs extrinsèques et intrinsèques de la vitesse d'une réaction chimique.

Nous avons, en 1912, donné le nom de *susceptibilité photochimique* σ au terme qui, dans l'expression de cette vitesse, représente l'influence du rayonnement, quand le système réagissant est en couche infiniment mince.

Soit v la vitesse de la réaction; on a, P_0 étant la puissance incidente,

$$\frac{dc}{dt} = v = \sigma . P_0 f(c).$$

Pour une même substance photosensible, on trouve une relation entre la susceptibilité σ

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/jphysrad:0192700807028900

et le coefficient d'absorption K de la substance. En général, σ augmente avec K; puisque

$$P_a = P_0 (1 - e^{-Kl}) = P_0 \left(Kl - \frac{K^2 l^2}{2} + \dots\right),$$

lorsque σ est proportionnel à K, on a, pour une couche très mince :

$$v = B . P_a f(c),$$

c'est-à-dire proportionnalité de la vitesse à la puissance absorbée.

En 1912, Einstein [1] a appliqué la notion de quanta aux phénomènes photochimiques. D'après la *loi de l'équivalence photochimique*, le nombre de molécules réagissantes est égal au nombre de quanta absorbés. C'est dire que l'on devrait avoir

$$\frac{dc}{dt} = \frac{P_a}{h\nu}.$$

Soit, en exprimant dc/dt en nombre v de molécules réagissant par seconde, et h étant égal à $6,55 . 10^{-27}$,

$$\frac{v}{P_a/h\nu} = A = 1.$$

La susceptibilité σ est alors :

$$\sigma = \frac{1 - e^{-Kl}}{h\nu}$$

Le rapport σ/K de la susceptibilité au coefficient d'absorption doit donc diminuer lorsque la fréquence augmente.

Deux questions fondamentales doivent être étudiées au point de vue de la loi d'Einstein :

1° *Relation de quanta.* — Il faut examiner, pour les différentes réactions photochimiques produites par un rayonnement monochromatique, si le rapport A, que l'on peut appeler le *rendement quantique*, est égal à l'unité ; étudier s'il ne varie pas avec l'intensité de la lumière, avec la concentration et la température, et s'il n'est pas influencé par l'addition de corps étrangers.

2° *Relation de fréquence.* — Comparer, dans les mêmes conditions, l'action de radiations de fréquences différentes et étudier si la valeur de A reste invariable ou si elle dépend de la longueur d'onde.

2. **Valeurs expérimentales du rendement quantique.** — *a*) Les premières recherches expérimentales, dans lesquelles on a mesuré l'énergie du rayonnement absorbée et le nombre de molécules transformées, ont été entreprises, en 1911, par E. Warburg; elles furent continuées par lui jusqu'en 1918.

Les réactions étudiées par Warburg et les valeurs du nombre A de molécules transformées par quantum absorbé sont les suivantes :

Réaction.	Rendement quantique.
A l'état gazeux.	—
$NH^3 \rightarrow N^2 + H^2$	$A = 0,23$.
$O^3 \rightarrow O^2$	A variable ; pour $\lambda = 2530$, avec He, $A = 1,7$.
$O^2 \rightarrow O^3$	A variable ; pour $p = 47,5$ atm, $\lambda = 2090$, $A = 3,1$.
$HBr \rightarrow H^2 + Br^2$	$A = 2$; indépendant de p et de λ.
$HI \rightarrow H^2 + I^2$	$A = 2$; indépendant de p et de λ.
En solution.	
$KNO^3 \rightarrow KNO^2 + O^2$	A variable ; pour $\lambda = 2820$, $A = 0,02$.
Ac. fumarique $\rightleftharpoons$ ac. maléique...	A pour $\rightarrow$ 0,1 ; pour $\leftarrow$ 0,03.

La source lumineuse était une forte étincelle condensée entre électrodes de Zn; le

[1] Einstein [*Ann. der Phys.*, t. 37 (1912), p. 832 et t. 38 (1912), p. 881].

rayonnement était décomposé par un monochromateur en quartz; l'énergie était mesurée à l'aide d'un bolomètre étalonné avec une lampe Hefner. Les seules longueurs d'onde étudiées étaient :

$$\lambda = 2\,820,\ 2\,530 \text{ et } 2\,105 \text{ à } 2\,025 \text{ Å}.$$

b) Nous avons commencé, en 1912, l'étude quantitative de l'action des rayons monochromatiques sur différentes réactions chimiques à l'état gazeux et en solution. Ces expériences furent arrêtées par la guerre en août 1914 et reprises ensuite en 1919; elles sont encore continuées maintenant, tant à Zurich qu'à Paris. Les réactions étudiées par nous avec différents collaborateurs sont les suivantes :

Réaction.	Rendement quantique.
En solution.	—
$H^2O^2 \rightarrow H^2O + O^2$	A variable entre 130 et 4,5.
Hydrolyse de l'acétone	$A = 1360$ pour $\lambda = 2800$ à 2700.
— l'aldéhyde acétique	$A = 1,7$ pour $\lambda = 2800$; 0,3, pour $\lambda = 2300$.
— — propylique	$A = 3,5$ pour $\lambda = 2800$; 0,3, pour $\lambda = 2300$.
— — butylique	$A = 4,0$ pour $\lambda = 2800$; 0,4, pour $\lambda = 2300$.
— l'acétate d'éthyle	$A \gg 1$, λ entre 2536 et 2100.
Acide fumarique $\rightleftarrows$ ac. maléique	$A \ll 1$, λ entre 3100 et 2100.
Assimilation chlorophyllienne	A variable, environ $= 0,25$.
A l'état gazeux.	
$CO^2 \rightarrow CO + O^2$	$A < 1$, $\lambda = 2100$ à 2025.
$HCl \rightarrow H^2 + Cl^2$ (avec Schultz)	$A < 1$, $\lambda = 2100$ à 2025.
$NH^3 \rightarrow N^2 + H^2$ (avec Kuhn)	$A = 0,45$; $\lambda = 2100$ à 2025, variable avec la température.
Polymérisation de l'acroléine (avec Bourgeois)	$A \ll 1$, rayons ultra-violets.

La source lumineuse employée par nous, pour la plupart des réactions précédentes, est une forte étincelle de résonance, fournie par un transformateur de 5 kw. Le rayonnement monochromatique, obtenu avec un système optique en quartz composé de deux prismes Cornu de 6 cm et de trois lentilles de 8 cm, avait une puissance de 1 000 à 5 000 ergs : cm²-s. En changeant la nature des électrodes (Zn, Cd, Mg, Al, Hg), on obtenait des raies très puissantes ayant des longueurs d'onde égales à 3 300 (Zn), 3 082 (Al), 2 800 (Mg), 2 749 (Cd), 2 558 (Zn), 2 502 (Zn), 2 300 (Cd), 2 195 (Cd), 2 144 (Cd), 2 100 à 2 025 (Zn), 1854 (Al).

Pour certaines réactions, en particulier l'assimilation chlorophyllienne, nous avons séparé des régions du spectre au moyen d'écrans appropriés. L'énergie était toujours mesurée avec une pile thermoélectrique, étalonnée avec une lampe Hefner.

c) Vers la même époque (1912-1913), Marcel Boll étudiait l'action des différentes raies du mercure depuis $\lambda = 4\,560$ jusqu'à 2 378 Å sur l'hydrolyse des acides chloroplatiniques et sur la décomposition de l'acide oxalique en présence du nitrate d'uranyle. La première réaction donne A variable avec λ de 0,004 à 4,9 et la seconde donne $A = 50$.

d) En même temps (1912), Bodenstein entreprenait l'étude de toute une série de réactions photochimiques; ces recherches constituent une suite continue poursuivie jusqu'à maintenant. Les expériences de Bodenstein et de ses collaborateurs sont faites avec une très grande précision. Les vitesses des réactions sont mesurées dans différentes conditions de pression et de température, l'influence de l'addition de gaz étrangers et de catalyseurs différents est étudiée avec un grand soin. La source lumineuse comprend toujours une région spectrale limitée par des écrans, l'énergie incidente et l'énergie absorbée sont mesurées en unités absolues. Les réactions étudiées sont les suivantes :

Réaction.	Rendement quantique.
A l'état gazeux.	—
$H^2 + Cl^2 \rightarrow HCl$ (1).....	A variable $\gg 1$; jusqu'à 5.10^5.
$H^2 + Br^2 \rightarrow HBr$ (2).....	A variable, > 1000.
$HI \rightarrow H^2 + I^2$ (3).....	$A = 1,85$ à 2, indépendant de p et de t.
$CO + Cl^2 \rightarrow COCl^2$ (4).....	A variable, > 1000.
$Cl^2O \rightarrow Cl^2 + O^2$ (5)....	A voisin de 2.
$O^3 \rightarrow O^2$ (6).....	$A = 1,9$ pour $\lambda = 6200$ Å.
En solution.	
$H^2O^2 \rightarrow H^2O + O^2$ (7).....	A variable de 7 à 80.

e) Depuis **1913**, un grand nombre d'auteurs se sont occupés de l'étude quantitative des réactions photochimiques, ce sont plus spécialement Weigert, Cöhn, Traum, Noddack Eggert, Taylor, Chapman, Griffiths, Bonhoeffer, Baur, Büchi, Bowern, Baly, Berthoud, Rideal, Norrish, Dhar, Rudberg, etc.

La masse de données expérimentales accumulées ainsi est très grande, et il est utile d'examiner quels sont les résultats généraux qui se dégagent de ces recherches (8).

Au point de vue de la loi d'équivalence photochimique d'Einstein, on trouve que, dans la grande majorité des réactions photochimiques, la valeur du rapport A est différente de l'unité. Elle peut varier, suivant la nature des réactions, entre 10^{-3} et 10^5. De plus, pour une même réaction, la valeur de A varie très souvent avec l'intensité de la lumière incidente, avec le degré de pureté spectrale du rayonnement, avec la concentration et avec l'addition de corps étrangers. Enfin, presque toujours A augmente lorsqu'on se déplace vers l'ultraviolet.

Par conséquent : *la loi d'Einstein ne s'applique pas aux réactions photochimiques globales.*

3. Notion de phénomène photochimique élémentaire. — Doit-on déduire de l'ensemble des recherches expérimentales sur les actions photochimiques qu'il faut renoncer à la loi d'Einstein? Certainement non. La loi d'Einstein doit être considérée comme bien démontrée pour tous les processus photochimiques élémentaires, et si l'on trouve qu'elle ne s'applique pas aux réactions photochimiques *globales*, cela provient de ce que ces réactions se composent toujours d'une succession de réactions élémentaires, parmi lesquelles seulement la première est photochimique, tandis que toutes les suivantes sont des réactions d'obscurité.

Nous savons, en effet, que si l'on éclaire une vapeur métallique par des radiations de fréquences déterminées, ces radiations sont absorbées par les atomes du métal et produisent soit une *activation* de ces atomes, soit une *ionisation* (effet photoélectrique). Ainsi, par exemple, la vapeur de Na qui contient les atomes de sodium (état $1S$) absorbe les rayons

$$\left.\begin{matrix}\lambda_1 = 5889,96\ (D_1)\\ 5895,93\ (D_2)\end{matrix}\right\}\ \left.\begin{matrix}\lambda_2 = 3302,34\\ 3302,94\end{matrix}\right\}\ \left.\begin{matrix}\lambda_3 = 2852,84\\ 2853,03\end{matrix}\right\}\ \ldots\ldots\ \lambda_i = 2412,6 \text{ et } \lambda' < 2412,6.$$

(1) Bodenstein et Dux [*Zts. f. phys. Chem.*, t. **85** (1913), p. 297]. — Kornfeld et Müller [*Zts f. phys. Chem.*, t. **117** (1925), p. 242].

(2) Bodenstein et Lütkemeyer [*Zts. f. phys. Chem.*, t. **114** (1924), p. 208]

(3) Bodenstein et Lieneweg [*Zts. f. phys. Chem.*, t. **119** (1926), p. 123]

(4) Bodenstein et Plaut [*Zts. f. phys. Chem.*, t. **110** (1924), p. 399]

(5) Bodenstein et Kistiakowski [*Zts. f. phys. Chem.*, t. **116** (1925), p. 371].

(6) Kistiakowski [*Zts. f. phys. Chem.*, t. **117** (1925), p. 337].

(7) Kornfeld [*Zts. f. wiss. Phot.*, t. **21** (1920), p. 21].

(8) Un travail critique très important a été réalisé au cours de la discussion générale sur les réactions photochimiques tenue à la *Faraday Society*, à Oxford, en octobre 1925. Voir, en particulier, le rapport de A.-J. Allmand.

Par absorption d'un quantum des radiations λ_1, λ_2, λ_3..., l'atome Na est amené à un niveau d'énergie supérieure (ou état d'activation) $2p_{1,2}$ $3p_{1,2}$..., on écrira donc :

$$Na_{1s} + h\nu_1 = Na_{2p},$$
$$Na_{2s} + h\nu_2 = Na_{3p}...$$

Il est démontré que le nombre d'atomes de sodium activés est égal au nombre de quanta absorbés, conformément à la loi d'Einstein.

L'absorption des rayons $\lambda_i = 2\,412{,}6$, ainsi que des rayons de longueur d'onde plus courte, provoque une ionisation, on a :

$$Na_{1s} + h\nu_i = Na^+ + e^-.$$

Toutes les radiations de fréquence ν' supérieure à la limite ν_i sont absorbées par la vapeur de Na; elles provoquent toutes une ionisation de l'atome de sodium et l'électron expulsé a une énergie $mv^2/2$ égale à la différence $h\nu' - h\nu_i$, ce qui constitue une nouvelle preuve que l'absorption se fait par quanta.

Les expériences de Pohl, Pringsheim, Gudden, etc., sur l'effet photoélectrique des rayons ultraviolets, celles de M. de Broglie et Ellis sur le rayonnement corpusculaire provoqué par les rayons X, celles de M. de Broglie, Ellis, Meitner, Thibaud sur le rayonnement corpusculaire provoqué par les rayons γ ont montré que la relation

$$\frac{mv^2}{2} = h\nu' - h\nu_i$$

est absolument générale et qu'elle s'étend à tout le domaine des radiations.

L'effet Compton, dans lequel un rayonnement de fréquence ν_a, en rencontrant un atome, donne lieu à un rayonnement de fréquence ν_e et à l'émission sous un angle α d'un électron, dont la vitesse v peut être mesurée, a montré que l'absorption et l'émission se font bien par quanta $h\nu_a$ et $h\nu_e$ et que ces quanta et l'énergie cinétique $mv^2/2$ de l'électron sont déterminés par les lois de conservation de l'énergie et de conservation des quantités de mouvement.

Les atomes, amenés par l'absorption d'un quantum à un état d'activation, peuvent retourner à l'état normal de différentes façons : ou bien en émettant des radiations (rayonnements de résonance et de fluorescence), ou bien en cédant l'énergie d'activation à d'autres atomes ou molécules; ces dernières peuvent être soit activées (fluorescence induite, Cario et Frank), soit dissociées (par exemple, $H^2 \rightarrow H + H$ provoqué dans un mélange de vapeur de $Hg + H^2$ par illumination par λ 2 537), soit rendues chimiquement actives ($N^2 + H^2 \rightarrow NH^3$ provoqué par illumination de Hg par λ 2 537 Å, Taylor). Enfin, l'énergie d'activation peut aussi être dissipée sous forme d'énergie de translation par chocs des atomes activés avec d'autres atomes ou molécules; tel est le cas de l'inhibition de la fluorescence des vapeurs d'iode, de sodium ou de mercure produite par l'addition de gaz étrangers (Expériences de Wood, Dunoyer, Stuart, Franck, etc.).

Toutes les expériences sur ces différents effets ont toujours montré que les échanges entre l'énergie de rayonnement et les énergies chimique et électrique se font par quanta.

Inversement, l'activation d'un atome peut être produite soit par simple élévation de température, soit par chocs électroniques, soit par réaction chimique (par exemple : $Na + Cl^2 \rightarrow NaCl$ avec émission des raies D_1, D_2 du sodium) et là encore il y a une correspondance parfaite entre l'énergie mesurée en calories et l'énergie du rayonnement induit mesurée en quanta.

Par conséquent, pour analyser une réaction photochimique globale, on doit chercher à la décomposer en une suite de processus élémentaires, parmi lesquels le premier est purement photochimique et obéit à la loi d'Einstein, tandis que la nature des autres processus peut être déduite de l'étude cinétique de la réaction.

On est ainsi amené à se demander, dans chaque cas particulier, d'abord quel est le processus photochimique élémentaire, et ensuite quel est le mécanisme complet de la réaction globale.

4. Théories proposées pour le mécanisme des réactions photochimiques. — Tout au début des recherches sur les réactions photochimiques (en 1912 et en 1913), trois modes d'explication avaient été proposés.

a) Théorie de Warburg. — E. Warburg, en 1912, ayant trouvé que, pour l'ozone dilué dans l'hélium, environ deux molécules O^3 sont décomposées pour un $h\nu$ absorbé, admet le cycle suivant :

$$O^3 + h\nu \rightleftarrows O^2 + O, \quad O + O^3 \rightarrow 2O^2.$$

De même, dans le cas de la dissociation de HBr et de HI, ayant trouvé que le rapport A est égal à 2, il admet le mécanisme suivant :

$$\begin{aligned} HBr + h\nu &\rightarrow H + Br. \\ H + HBr &\rightarrow H^2 + Br. \\ Br + Br &\rightarrow Br^2. \end{aligned}$$

Le processus photochimique élémentaire serait donc une *dissociation* de la molécule en atomes.

b) Théorie de Bodenstein. — Bodenstein proposa, en 1913, une théorie générale des réactions photochimiques d'après laquelle le processus photochimique élémentaire est une *ionisation* de la molécule ; les électrons réagissent ensuite en entraînant toute une série de réactions successives. Ainsi, par exemple, pour la réaction classique de combinaison entre le chlore et l'hydrogène, il admet la série suivante :

$$\begin{aligned} Cl^2 + h\nu &\rightarrow Cl^{2+} + e^-. \\ e^- + Cl^2 &\rightarrow Cl^{2-}. \\ Cl^{2-} + H^2 &\rightarrow HCl + e^-. \\ e^- + Cl^2 &\rightarrow Cl^{2-}, \text{ etc...} \end{aligned}$$

jusqu'à ce que, par hasard, on ait la réaction :

$$Cl^{2-} + Cl^{2+} = Cl^2 + Cl^2.$$

Ce mécanisme explique comment, pour un quantum absorbé, on peut observer la combinaison d'un très grand nombre de molécules $Cl^2 + H^2$ (jusqu'à 5.10^5).

c) Théorie de V. Henri et Wurmser. — Ayant trouvé que, pour toute une série de réactions la valeur de A est beaucoup plus grande que l'unité, nous avons proposé, en 1913 [1], une théorie d'après laquelle « pour ces réactions, *la lumière met les molécules dans un état tel qu'elles réagissent ensuite d'elles-mêmes* ». Nous disons maintenant que les molécules sont *activées*. Cette notion *d'activation* des atomes et des molécules a été précisée depuis 1913 par les travaux de Bohr.

En 1916, Einstein, reprenant l'analyse de la loi d'équivalence photochimique, indique que le processus photochimique élémentaire consiste essentiellement dans la production d'un état d'activation, dans le sens de Bohr ; on écrira donc :

$$AB + h\nu \rightarrow AB^*,$$

l'astérisque représentant un état activé de la molécule. O. Stern et M. Volmer [2] ont ensuite développé la même théorie générale des réactions photochimiques, d'après laquelle la lumière amène d'abord une molécule à un « état *b* » ou état d'activation, cette molécule réagissant ensuite avec les molécules normales. Ainsi, par exemple, dans le cas de l'ozone, ils écrivent :

$$\begin{aligned} O^3 + h\nu &\rightarrow O^{3*}, \\ O^{3*} + O^3 &\rightarrow 3O^2. \end{aligned}$$

(1) V. Henri et R. Wurmser [*J. Phys.*, t. 3 (1913), p. 305].
(2) O. Stern et M. Volmer [*Zts. f. wiss. Phot.*, t. 19 (1920), p. 275].

De même, pour la dissociation de HBr ils écrivent :

$$HBr + h\nu \rightarrow HBr^*.$$
$$HBr^* + HBr = H^2 + Br^2.$$

Tels sont les trois modes d'explication qui ont été proposés.

5. Spectre d'absorption des vapeurs. Fluorescence et activité chimique. Prédissociation des molécules. — 1. **Spectre d'absorption des vapeurs.** — Lorsqu'on étudie de plus près les diverses réactions photochimiques, on trouve qu'il existe une très grande variété dans les modes d'action de la lumière sur les molécules. Non seulement la nature du processus photochimique élémentaire varie d'une réaction à une autre, mais, même pour une réaction donnée, elle varie avec la longueur d'onde de la radiation.

On doit rechercher les critères qui permettent de préciser, dans chaque cas particulier, la nature du processus photochimique élémentaire, et d'établir la succession des réactions qui composent le phénomène global. Cette analyse peut être faite par l'étude du spectre d'absorption.

Les spectres d'absorption des vapeurs de corps les plus différents (3) étudiés par l'un de nous avec de nombreux collaborateurs, présentent une série de caractères tout à fait généraux :

a) Le spectre d'absorption se compose de plusieurs régions, distribuées depuis l'infrarouge jusqu'à l'ultraviolet extrême.

b) L'intensité de l'absorption dans chacune de ces régions augmente d'une façon exponentielle, lorsqu'on se déplace de l'infrarouge vers l'ultraviolet.

c) La structure du spectre varie lorsqu'on passe des régions infrarouges aux régions de longueur d'onde de plus en plus courte. Cette variation se produit toujours de la même façon. On trouve, pour chaque corps, trois types des spectres différents :

Type A : dans ces régions, le spectre est formé de bandes très fines, distribuées en séries, chaque bande se décomposant en suites de raies fines.

Type B : le spectre de ces régions se compose de bandes étroites (de 2 à 5 Å) absolument continues, distribuées en séries.

Type C : dans ces régions, le spectre d'absorption est formé par des bandes très larges (de plus de 100 Å) absolument continues.

La signification physique de ces régions est la suivante :

Sous l'influence de rayons appartenant aux régions du type *A*, la molécule est activée et les mouvements de vibration des atomes et de rotation de la molécule sont quantifiés.

Pour les rayons des régions du type *B*, les vibrations atomiques sont seules quantifiées, les rotations ne le sont plus.

Enfin, dans les régions du type *C*, ni les vibrations ni les rotations ne sont plus quantifiées.

Une molécule présente autant de modes d'activation électronique différents qu'il y a de régions d'absorption ; à chaque état électronique de la molécule correspond toute une série d'états de vibration des atomes, et enfin, à chaque état de vibration atomique correspond une série d'états de rotation de la molécule. Ceci indique quelle multiplicité de modes d'activation d'une molécule on peut provoquer par des radiations différentes.

Si nous cherchons quelles sont les différences physiques qui distinguent l'activation d'une molécule par des rayons appartenant aux régions des types *A*, *B* et *C*, nous pouvons énoncer les règles générales suivantes :

Les rayons des *régions A* produisent seulement une activation de la molécule sans déformation ; la molécule revient à l'état normal en émettant un rayonnement de fluorescence ; ce dernier est formé de bandes très fines distribuées en séries.

(3) Nous avons étudié les spectres d'absorption des vapeurs de Cl^2, S^2, SO^2, H^2S, CS^2, COS, $COCl^2$, $CSCl^2$, HCOH, CH^3COH, C^2H^5OH, C^3H^7COH, HCO.COH, $CH^3CO.COCH^3$, $CH^2.CO$, CH^2CHCOH, $CH^3CH.CHCOH$, NH^3, CH^3NH^2, $C^2H^5NH^2$, C^6H^6, C^6H^5F, C^6H^5Cl, C^6H^5Br, C^6H^5OH, $C^6H^5NH^2$, $C^{10}H^8$, $C^{10}H^7CH^3$ α, $C^{10}H^7CH^3$ β, $C^6H^5CH^3$; $C^6H^4(CH^3)^2$ *o*, *m* et *p* ; $C^6H^4Cl^2$ *o*, *m*, *p* ; $C^6H^4Br^2$ *o*, *m*, *p* ; $C^6H^4I^2$ *o*, *m*, *p* ; $C^6H^4CH^3OH$ *o*, *m*, *p* ; $C^6H^4CH^3NH^2$ *o*, *m*, *p* ; $C^6H^4CH^3COH$ *o*, *m*, *p* ; C^6H^5CN ; $C^6H^4CH^3CN$ *o*, *m*, *p* ; C^5H^5NH, C^4H^4S, C^4H^4O.

Les rayons des régions du *type B* provoquent une activation et une dislocation de la molécule, les distances entre les atomes sont augmentées ; la molécule est amenée à un nouvel état que nous avons désigné du nom de *prédissociation*; dans cet état, la molécule est chimiquement activée; mais elle peut aussi revenir à l'état normal en émettant un rayonnement de fluorescence; cette fluorescence est formée de bandes floues.

Les rayons des régions du *type C* produisent une *dissociation* de la molécule ; les produits de cette dissociation sont soit des atomes ou groupe d'atomes neutres, soit des atomes activés, soit enfin des atomes ou molécules ionisés. Si la molécule ainsi dissociée retourne à l'état de molécule normale par recombinaison des atomes, ce retour n'est pas accompagné d'émission d'un spectre de bandes, il peut y avoir seulement une émission de certaines raies atomiques (vapeur d'iode).

Ces conclusions résultent des faits expérimentaux suivants :

A) *Analyse de la structure du spectre de bande.* — Le spectre moléculaire *normal* se compose d'un certain nombre de bandes ayant une structure fine. Chaque bande présente une ou plusieurs origines, à partir de laquelle partent des suites de raies fines.

La distribution des origines des bandes et des raies fines est représentée par une somme de trois groupes de termes

$$\frac{1}{\lambda} = (\varepsilon' - \varepsilon_0) + (\zeta' - \zeta_0) + (\rho' - \rho_0).$$

Dans cette formule, ε_0 et ε' sont les termes qui dépendent de l'état électronique de la molécule; ζ_0 et ζ' sont les termes de vibration des atomes ; ρ_0 et ρ', les termes de rotation de la molécule. L'indice «'» correspond à l'état de niveau énergétique supérieur (état *initial* dans le cas des spectres d'*émission* et état *final* dans le cas de l'*absorption*), l'indice «$_0$» correspond à l'état énergétique inférieur (dans le cas de l'absorption, il représente l'état des molécules *normales*).

L'état actuel de nos connaissances sur la structure des molécules nous amène à considérer une molécule comme un système formé : 1° d'un certain nombre de noyaux atomiques avec leurs électrons internes; 2° d'un ensemble d'électrons de liaison formant un système stable (composé de 8 ou d'un multiple de 8 électrons), et 3° d'un petit nombre d'électrons externes qui jouent dans les molécules le même rôle que les électrons de valence des atomes. La distribution spatiale de tout cet ensemble de noyaux et électrons correspond à un minimum de l'énergie potentielle. Ainsi, par exemple, la molécule CO comporte les deux noyaux C et O, 4 électrons internes (électrons K), 8 électrons de liaison et 2 électrons externes ; cette molécule est donc comparable à un atome de Mg et le spectre de bande de CO sera formé de singulets et de triplets ; on trouve, en effet, que les bandes de l'oxyde de carbone possèdent trois origines à partir desquelles partent des suites de raies fines. De même, la molécule de NO contient, en dehors des quatre électrons internes et des 8 électrons de liaison, 3 électrons externes; son spectre sera comparable à celui de l'aluminium; il devra contenir des doublets et des quadruplets. La molécule de cyanogène CN ne contient qu'un seul électron externe, son spectre de bande doit contenir des doublets, comme le spectre atomique de Na.

La théorie de l'activation électronique des molécules n'est pas encore complètement développée, mais il existe un certain nombre de faits généraux qui indiquent la voie dans laquelle on doit développer cette théorie.

a) Dans certains cas, où l'on a pu observer toute une série d'états électroniques successifs de la molécule (molécule de H^2, de He^2, etc.), on trouve que ces états se distribuent suivant la loi de Rydberg-Ritz.

b) L'énergie correspondant au premier état d'activation électronique d'une molécule est presque toujours inférieure à l'énergie d'activation électronique de chacun des constituants de la molécule. Ainsi, par exemple, l'énergie d'activation électronique de HCl est inférieure à l'énergie d'activation de H seul et à celle de Cl seul. Cette règle, pour ainsi dire générale, sera développée ailleurs par l'un de nous.

Se basant sur tout cet ensemble de données expérimentales, on doit chercher à déve-

lopper la théorie des états électroniques d'une molécule de la même façon que pour les atomes.

La partie de l'énergie d'une molécule qui dépend des électrons externes sera définie par trois nombres quantiques : n, quantum total ; k, quantum azimutal ; j, quantum interne.

Le terme électronique sera de la forme :

$$\varepsilon = \frac{Bz^2}{\left(n + \delta_1 + \frac{\delta_2}{n^2}\right)^2} = \frac{Bz^2}{n^2_{\text{eff.}}}$$

où

$$B = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3}$$

est la constante de Rydberg = 109 678 cm^{-1} ; δ_1 et δ_2, deux constantes qui dépendent de k et de j.

Aux valeurs successives du quantum azimutal $k = 1, 2, 3, 4, \ldots$, correspondront des termes que, par analogie avec les atomes, nous désignerons par $S, P, D, F \ldots$

On devra donc distinguer différentes sortes d'*ensembles* de bandes, que nous désignons par les noms de :

Bandes *principales*, correspondant aux passages $S_{n_0} \rightarrow P_{n'}$ ou $P_{n_0} \rightarrow S_{n'}$
— *secondaires*, — — $P_{n_0} \rightarrow D_{n'}$ ou $D_{n_0} \rightarrow P_{n'}$
— *tertiaires*, — — $D_{n_0} \rightarrow F_{n'}$ ou $F_{n_0} \rightarrow D_{n'}$

Dans certains spectres moléculaires (par exemple He^2, CO et O^2), on observe aussi les passages $S_{n_0} \rightarrow S_{n'}$ et $P_{n_0} \rightarrow P_{n'}$; ces passages n'existent pas dans les spectres atomiques.

Au point de vue photochimique, ces résultats sont importants puisqu'ils montrent qu'à mesure que la fréquence d'une radiation augmente, la molécule est portée à un niveau énergétique électronique de plus en plus élevé : la succession de ces états se rapproche de plus en plus d'une limite qui est l'*ionisation de la molécule*. Les expériences montrent, en effet, que si l'on soumet une molécule à des chocs avec des électrons de vitesse croissante, le premier effet produit est une ionisation de la molécule et non une dissociation.

Les atomes ou groupes d'atomes présentent des mouvements de vibration. Ces vibrations sont quantifiées ; $p, q, r, \ldots$ sont les nombres de quanta de vibration ; $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0, \ldots$, les fréquences de vibration de la molécule normale ; $\alpha', \beta', \gamma', \ldots$, celles de la molécule activée. Ces vibrations ne sont pas exactement harmoniques, comme le montre l'étude des spectres infrarouges ; l'énergie de vibration pour un mode de vibration est égale à

$$p.h.c.\alpha(1 - p.x),$$

x représentant le degré d'anharmonie des vibrations.

Le terme de vibration $\zeta' - \zeta_0$ peut s'écrire de la façon suivante, qui est commode pour l'analyse des spectres de bande :

$$\begin{aligned}\zeta' - \zeta_0 = {} & (p' - p_0)\,\alpha' + p_0\,(\alpha' - \alpha_0) + (p'^2.\alpha'.x' - p_0^2.\alpha_0.x_0) \\ & + (q' - q_0)\,\beta' + q_0\,(\beta' - \beta_0) + (q'^2.\beta'.y' - q_0^2.\beta_0.y_0) + \ldots.\end{aligned}$$

En donnant à p' et p_0, q' et $q_0, \ldots$ les valeurs successives $0, 1, 2, 3, \ldots$, on obtient les séries de bandes qui constituent un même ensemble.

Ces bandes sont distribuées par groupes successifs qui correspondent aux valeurs croissantes de la différence.

$$p' - p_0 = 0, 1, 2, 3, 4, \ldots$$

Cette différence $p' - p_0$ signifie, au point de vue physique, dans quelle proportion l'énergie de vibration des atomes est augmentée sous l'influence d'une radiation. L'étude des spectres d'absorption montre qu'il y a une limite bien déterminée au nombre d'états de vibration successifs que peut supporter une molécule sans subir de changement interne

important. C'est ainsi que, par exemple, la molécule de soufre S^2 ne présente que 14 états vibratoires successifs, la molécule d'aldéhyde formique en présente 7; la molécule d'acroléine, 3; le benzène, 8; le chlorure de benzène, 5; le bichlorure de benzène *ortho*, 3, etc.

Lorsque la différence $p'-p_0$ dépasse cette limite, on observe un changement profond du spectre d'absorption, les bandes deviennent floues; l'analyse de ce spectre montre que la molécule subit une déformation, les atomes se trouvent écartés. Si $p'-p_0$ augmente encore, on arrive à une région du spectre avec une bande large continue, la molécule est alors *dissociée*.

Ceci montre que les vibrations croissantes des atomes amènent à la limite une dissociation de la molécule; ce résultat est important pour l'étude des réactions photochimiques.

La molécule présente un mouvement de rotation. Ce mouvement est également quantifié. Si la molécule est linéaire ou parfaitement symétrique, elle ne possède qu'un seul moment d'inertie J et la quantification de la rotation ne dépend que d'un seul nombre quantique m. On observe, pour chaque état de vibration, c'est-à-dire pour chaque bande, un grand nombre de raies qui correspondent aux passages : 1° de l'état de rotation $m-1$ à l'état m, suite $R(m)$; 2° de l'état m à l'état $m-1$, suite $P(m)$, et 3° quand l'état de rotation ne change pas la suite $Q(m)$. Les expressions mathématiques de ces suites paraboliques sont :

$$R(m) = \frac{h}{8\pi^2 c}\left[m\left(\frac{1}{J'}+\frac{1}{J_0}\right)+m^2\left(\frac{1}{J'}-\frac{1}{J_0}\right)\right]$$

$$P(m) = \frac{h}{8\pi^2 c}\left[-m\left(\frac{1}{J'}+\frac{1}{J_0}\right)+m^2\left(\frac{1}{J'}-\frac{1}{J_0}\right)\right]$$

$$Q(m) = \frac{h}{8\pi^2 c}\left[m\left(\frac{1}{J'}-\frac{1}{J_0}\right)+m^2\left(\frac{1}{J'}-\frac{1}{J_0}\right)\right]$$

Le facteur numérique $h^2/8\pi^2 c$ est égal à $27{,}7\times10^{-40}$; m a les valeurs successives 1,2, 3,4,...; J_0 et J' sont les valeurs du moment d'inertie de la molécule normale et activée.

Une molécule assimilable à un ellipsoïde de révolution (par exemple, la molécule pyramidale de NH^3 ou CH^4) aura deux moments d'inertie différents J et $K = L$; son mouvement de rotation correspondra à la rotation d'un gyroscope présentant un mouvement de précession. Cette rotation sera doublement quantifiée et dépendra de deux séries de nombres quantiques $m = 1,2,3,..$ et $s = 1,2,3,...$ L'énergie de rotation d'une telle molécule est égale à :

$$W(m, s) = \frac{h^2}{8\pi^2}\left[\frac{m(m+1)}{K}+s^2\left(\frac{1}{J}-\frac{1}{K}\right)\right];$$

le spectre se composera de deux séries de suites paraboliques $R(m)$, $P(m)$, $Q(m)$, et $R(s)$, $P(s)$, $Q(s)$. L'un de nous a décrit avec M. Schou un exemple de spectre avec une rotation doublement quantifiée, c'est celui de l'aldéhyde formique, molécule en Y pour laquelle les moments K et L sont très voisins et bien différents de J. On a, en effet, $J = 1{,}45.10^{-40}$ $K = 25.10^{-40}$ et $L = K + J = 26{,}45.10^{-40}$.

Enfin, la rotation d'une molécule asymétrique dépend également de deux nombres quantiques m et s, ainsi que l'a montré récemment Witmer, mais il n'existe pas encore d'étude expérimentale correspondante.

Au point de vue photochimique, l'étude du spectre de rotation est importante, puisqu'elle donne la valeur numérique des moments d'inertie de la molécule normale et activée, ce qui permet de savoir dans quelle mesure une molécule se trouve déformée sous l'influence de radiations diverses. Donnons deux exemples numériques. La molécule de soufre S^2 possède, à l'état normal, un moment d'inertie $J_0 = 12{,}6.10^{-40}$ et, sous l'influence des rayons compris entre 3 300 et 2 794 Å, on a $J' = 13{,}8.10^{-40}$; par conséquent, la distance des atomes de soufre est, dans la molécule normale, $r_0 = 0{,}70$ Å et, dans la molécule activée, $r' = 0{,}72$ Å. Ces atomes ont une fréquence de vibration $\alpha_0 = 420$ cm^{-1} et $\alpha' = 397$ cm^{-1}.

L'étude du spectre de l'aldéhyde formique montre que, dans la molécule normale, la distance C—O est égale à 1,01 Å et celle des deux hydrogènes H—H est 1,30 Å. Sous l'in-

fluence des rayons de $\lambda = 3\,400$ Å, la molécule est activée et la distance H—H devient égale à 1,37 Å. Sous l'influence des rayons de 2 900 Å, la distance H—H augmente encore et devient égale à 1,5 Å. On peut, par l'analyse du spectre, suivre la succession des déformations progressives que subit une molécule sous l'influence de radiations de différentes longueurs d'onde.

B) *État de prédissociation des molécules.* — L'étude du spectre d'absorption d'un très grand nombre de corps différents nous a montré que la distribution des raies représentée par les formules précédentes n'a lieu que pour les régions spectrales situées du côté des grandes longueurs d'onde. Nous avons trouvé qu'une molécule ne peut présenter qu'un nombre limité d'états quantiques de vibration. Au delà de cette limite, la structure du spectre change complètement : toute structure fine disparaît et les fréquences de vibrations atomiques diminuent. Il n'y a donc plus de rotations bien quantifiées et les distances atomiques sont augmentées. La molécule est déformée, elle passe à l'état que nous avons appelé, avec M. Teves, de *prédissociation*.

Ainsi, pour la molécule S^2, le spectre d'absorption change brusquement pour $\lambda = 2\,794{,}2$; toute structure fine disparaît, on obtient des bandes étroites continues distribuées régulièrement avec une fréquence $\alpha'' = 360$ cm^{-1}.

On peut, à partir de cette nouvelle fréquence de vibration, 360 au lieu de 397, calculer approximativement le degré de déformation de la molécule de soufre.

Si l'on désigne par φ l'énergie potentielle de la molécule de soufre ; par α, la fréquence de vibration des atomes, et par η, la masse effective

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2},$$

on sait que l'on a :

$$\eta\alpha^2 = \varphi'',$$

φ'' étant la dérivée seconde par rapport à la distance r entre les atomes. Comme φ est de la forme :

$$\varphi = \frac{a}{r} + \frac{b}{r^2} + \frac{c}{r^3} + \dots$$

on a :

$$\alpha = \sqrt{\frac{f}{r^3}}$$

f étant une certaine fonction de $1/r$.

Par conséquent, en admettant, en première approximation, que f est le même pour la molécule de soufre dans les deux régions, on en déduit :

$$\frac{\alpha'}{\alpha''} = \frac{397}{360} = \sqrt{\frac{r''^3}{r'^3}}.$$

La distance r' étant égale à 0,72 Å, on calcule, pour la distance r'' des deux noyaux de soufre dans la molécule activée par les rayons compris entre λ 2 794 et λ 2 592 :

$$r'' = 0{,}77 \text{ Å};$$

sous l'influence de ces rayons, les noyaux de soufre s'écartent de 0,05 Å. C'est l'état de prédissociation de la molécule de soufre.

Des résultats absolument analogues ont été obtenus par nous pour les molécules de phosgène $COCl^2$, de thiophosgène $CSCl^2$, de SO^2, d'acroléine et des dérivés du benzène.

II. **Etude de la fluorescence.** — L'un de nous a étudié, en partie avec M. Castille, la fluorescence d'un très grand nombre de corps, tant en solution qu'à l'état de vapeur. Nous nous sommes demandés si les radiations appartenant aux différentes régions d'absorption provoquent la même fluorescence ou non.

La substance est introduite dans une cuve en quartz de 6 cm × 4 cm et de 1 mm d'épaisseur. Cette cuve est appliquée contre la gélatine d'une plaque photographique; on interpose un écran, entre la cuve et la plaque : une lamelle de verre, ou une feuille de gélatine ou d'acétate de cellulose, ou de mica, ou une lamelle de verre euphos; ces différents écrans laissent passer les rayons jusqu'à 3 000, 2 800, 2 600, 2 750 ou 4 200 Å. On place la plaque photographique ainsi recouverte de la cuve (fig. 1) dans un spectrographe et on l'expose au spectre.

La longueur d'onde des rayons de fluorescence étant plus grande que la longueur d'onde des rayons excitateurs, la lumière de fluorescence pourra traverser l'écran interposé entre la plaque et la cuve et impressionnera la plaque. On verra donc, sur la plaque développée, quels sont les rayons qui provoquent une fluorescence.

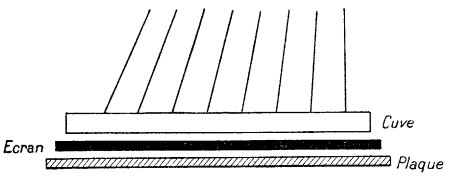

Fig 1.

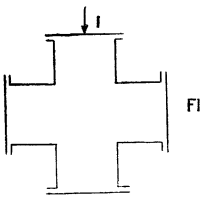

Fig. 2.

L'analyse même du spectre de fluorescence a été faite en plaçant la substance soit en solution, soit à l'état de vapeur dans une petite cuve en forme de croix (fig. 2), fermée par quatre fenêtres de quartz. On fait tomber des rayons I de longueur d'onde déterminée, provenant d'un monochromateur en quartz, et on photographie le spectre de fluorescence Fl. La lumière de fluorescence étant très faible, surtout dans le cas de vapeurs, la durée de pose doit être très longue (entre vingt-quatre heures et quatorze jours).

L'ensemble des résultats montre que les rayons correspondant aux régions d'absorption du type *A* provoquent une fluorescence intense ; les rayons des régions du type *B* provoquent une fluorescence nettement plus faible ; enfin, les rayons des régions du type *C* ne provoquent pas de fluorescence, ou si quelquefois on l'obtient, elle est très faible.

On peut dire, d'une façon générale, que *la fluorescence provoquée par une radiation est d'autant plus forte que l'action chimique de cette radiation est plus faible.* Une molécule qui est seulement activée par une radiation, sans déformation ou prédissociation, retombe très vite à l'état normal en émettant un rayonnement de fluorescence.

Une forte fluorescence est le signe d'une action chimique faible (1).

Donnons un exemple : l'aldéhyde benzoïque, étudié par l'un de nous avec M. Almazy, possède quatre régions d'absorption :

I. *Type A.* — Entre 3 800 et 3 100 Å; nombreuses raies fines distribuées en séries. Le coefficient d'absorption moyen est $\varepsilon = 30$.

II. *Type A.* — Entre 2 940 et 2 631 ; nombreuses raies fines ; $\varepsilon_{\text{moyen}} = 1\,000$.

III. *Type B.* — Entre 2 600 et 2 500, une quinzaine de bandes étroites, continues, distribuées en séries, $\varepsilon_{\text{moyen}} = 10\,000$.

IV. *Type C.* — Entre 2 500 et 2 200, bande unique, continue, ayant un maximum pour $\lambda = 2\,400$, $\varepsilon = 25\,000$.

Le coefficient d'absorption ε est défini par la relation

$$I = I_0\, 10^{-\varepsilon c d};$$

c étant la concentration en mol.-g par litre, et d, l'épaisseur en centimètres.

(1) Weigert a fait récemment des mesures de la fluorescence et de la transformation de l'anthracène en dianthracène sous l'influence de rayons divers. Il trouve que les solutions fortement fluorescentes réagissent peu et, lorsque la réaction photochimique est rapide, la fluorescence est faible (communication verbale).

L'étude de la fluorescence montre que les raies des régions I et II provoquent une fluorescence forte; celles de la région III, une fluorescence faible, et celles de la région IV ($\lambda = 2400$), pas de fluorescence.

Ce résultat concorde avec celui que Dymond [1] a obtenu pour la vapeur d'iode au laboratoire de Franck à Göttingue. Le spectre d'absorption de la vapeur d'iode se compose d'un très grand nombre de raies très fines distribuées depuis le rouge jusqu'à $\lambda = 4995$. A partir de cette limite, commence une large bande continue (type C) qui se propage dans l'ultraviolet. Lorsqu'on éclaire la vapeur d'iode par des rayons de $\lambda > 4995$ Å, on obtient un spectre de fluorescence intense. Par contre, les rayons qui tombent dans la région d'absorption continue (type *C*) ne provoquent aucune fluorescence de la vapeur d'iode. C'est ainsi que les raies fortes Cd 4800, Zn 4810, Zn 4924 sont inactives, tandis que Cd 5086 provoque une fluorescence. Dymond et Franck interprètent ce résultat en admettant que les rayons de $\lambda < 4995$ Å provoquent une dissociation de la molécule I^2 en atomes d'iode.

L'étude de la *structure du spectre de fluorescence* et de la position des bandes de fluorescence montre que ce spectre correspond très exactement aux passages de la molécule d'un certain état d'activation à un autre état, de niveau énergétique inférieur. Nous donnons comme exemple le cas du naphtalène, dont le spectre d'absorption et de fluorescence en solution et à l'état de vapeur a été étudié par l'un de nous avec M. H. de Laszlo [2].

Le spectre d'absorption du naphtalène comprend *cinq* régions :

I. *Infrarouge*, entre $\lambda = 9\,\mu$ et $3\,\mu$; 14 bandes étroites distribuées suivant la loi

$$\frac{1}{\lambda} = n.474 + p.203, \quad n = 1,2, \ldots 6; \quad p = 0 \text{ à } 5.$$

II. *Visible*, entre 7 140 et 6 060; bandes à structure fine; type *A*; la valeur moyenne de $\varepsilon = 1$.

III. *Ultraviolet*, 3 200 à 2 818; bandes fines, avec nombreuses raies (plus de 400); la loi de distribution de ces bandes et raies est :

$$\frac{1}{\lambda} = 32\,455{,}4 + n.474{,}4 + p.203{,}4 + q.62{,}7 + R(m) + P(m) + Q(m).$$

$$R(m) = \nu_0 + 2\,m.5 - 3\,m^2.$$
$$P(m) = \nu_0 - 2.5.m - 3\,m^2.$$
$$Q(m) = \nu_0 - 3\,m^2.$$

Le coefficient d'absorption moyen dans cette région du type *A* est $\varepsilon = 250$.

IV. *Ultraviolet*, 2 820 à 2 485. Une dizaine de bandes étroites, continues, distribuées régulièrement, c'est une région du type *B*.

Le coefficient d'absorption moyen est égal à 6 000.

V. *Ultraviolet*, de 2325 au delà de 1900; bande unique continue très large. Maximum $\lambda = 2209$, $\varepsilon = 98\,000$. C'est la région du type *C*.

A ces cinq régions d'absorption correspondent des énergies d'activation de la molécule $E_1 = 2\,800$ cal., $E_2 = 40\,000$ cal., $E_3 = 88\,000$ cal., $E_4 = 100\,000$ cal. et $E_5 = 130\,000$ calories par molécule-gramme.

L'étude de la fluorescence du naphtalène montre qu'il existe quatre spectres de fluorescence différents :

I.	De 6 485 à 5 425 Å;	9 bandes *fines*,	correspondant au passage	$E_3 \rightarrow E_2$.
II.	De 4 750 à 4 080;	3 bandes *floues*,	— —	$E_4 \rightarrow E_2$.
III.	De 3 654 à 3 000;	14 bandes *fines*,	— —	$E_3 \rightarrow E_1$.
IV.	De 3 000 à 2 700;	3 bandes *floues*,	— —	$E_4 \rightarrow E_1$.

(1) Dymond [*Zts. f. Phys.*, t. **34** (1925), p. 373].

(2) V. Henri et H. de Laszlo [*Proc. Roy. Soc.*, t. **105** (1924), p. 662. — *C. R.*, t. **178** (1924), p. 1 004]; H. de Laszlo [*Zts. f. phys. Chem.*, t. **118** (1925), p. 369].

On n'observe pas de fluorescence correspondant à l'activation de la molécule par les rayons de la région V (type C).

Schématiquement, la figure 3 résume ces résultats :

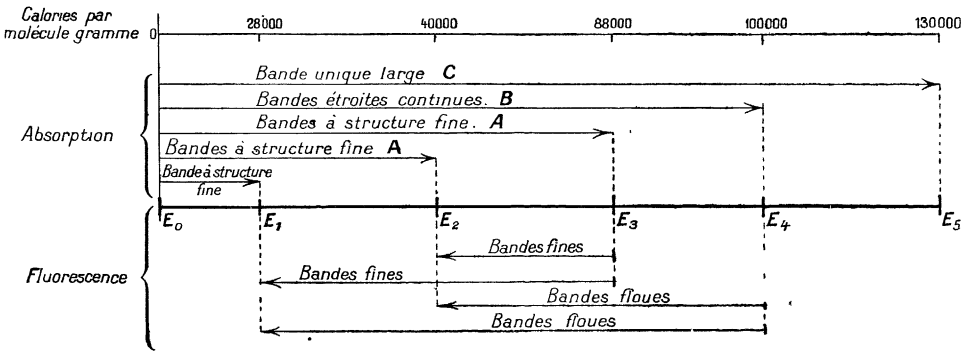

Fig. 3.

La structure du spectre de fluorescence correspond à la structure du spectre d'absorption pour les rayons qui provoquent la fluorescence. Les rayons des régions du type A provoquent une fluorescence formée de bandes fines; ceux du type B produisent une fluorescence formée de bandes floues ; enfin, ceux du type C ne provoquent pas de fluorescence.

III. **Etude de la réactivité chimique.** — La réactivité chimique d'une molécule est différente suivant qu'on l'éclaire par des rayons des régions A, B ou C. Ainsi, pour la vapeur de soufre mélangée d'hydrogène, on n'observe pas de réaction sous l'influence des rayons de la région A ($\lambda > 2794$), tandis que les rayons appartenant à la région B ($\lambda < 2794$) provoquent une réaction intense (Rideal, V. Henri et Teves).

De même, le phosgène ne réagit pas sous l'influence des rayons de $\lambda > 2700$ appartenant à la région A, tandis qu'il réagit sous l'influence des rayons de $\lambda < 2600$ Å, qui appartiennent à la région du type B.

De même encore, le mélange d'hydrogène et de chlore ne se combine pas sous l'action des rayons de $\lambda > 4800$ Å qui correspondent à la région à structure fine A ; tandis que, sous l'action des rayons de $\lambda < 4800$ Å qui tombent dans la bande large (type C), la réaction photochimique se produit (Taylor, Thon) [1].

Enfin, le permanganate, qui présente trois régions d'absorption (dans le visible, dans l'ultraviolet moyen 3100 et dans l'ultraviolet extrême 2300) (Viterbi), n'est pas décomposé par les rayons visibles de la première région ; il se décompose sous l'action des rayons ultraviolets $\lambda = 3100$ (expériences de Rideal). Pourtant, les rayons visibles exercent une certaine action d'activation sur le permanganate; en effet, l'oxydation de l'acide oxalique par le permanganate est très fortement activée sous l'action des rayons visibles absorbés par le permanganate.

IV. **Energie de dissociation et bandes continues.** — Toutes les fois où l'on a pu mesurer directement l'énergie de dissociation d'une molécule et comparer cette énergie à la position des différentes régions d'absorption, on trouve que le début de la région du type C (bande continue) correspond à une énergie égale ou supérieure à l'énergie de dissociation.

Pour le chlore, les mesures récentes de K.-L. Wolf [2], ont donné :

$$Cl^2 \rightarrow Cl + Cl - 57\,000 \text{ cal.},$$

correspondant à $\lambda = 4\,995$ Å; le spectre continu commence à $\lambda = 4\,800$ Å, correspondant à 59 300 cal.

[1] N. Thon [*Zts. f. phys. Chem.*, t. **124** (1926), p. 327].
[2] K.-L. Wolf [*Zts. f. Phys.*, t. **35** (1926), p. 490].

Pour le brôme, on a :

$$Br^2 \rightarrow Br + Br - 46\,000 \text{ cal.},$$

correspondant à $\lambda = 6\,190$ Å; le spectre continu commence à $\lambda = 5\,200$ Å.

Pour l'iode, on a :

$$I^2 \rightarrow I + I - 32\,000 \text{ cal.},$$

correspondant à $\lambda = 8\,890$ Å et le spectre continu commence à $\lambda = 4\,995$ Å.

Pour les acides halogénés, on a, pour les dissociations en atomes :

$$\begin{array}{lll} HCl \rightarrow H + Cl - 98\,000 \text{ cal.}, & \text{correspondant à } \lambda = 2910 \text{ Å}; \\ HBr \rightarrow H + Br - 79\,000 \text{ —} & \text{— } \lambda = 3610; \\ HI \rightarrow H + I - 64\,200 \text{ —} & \text{— } \lambda = 4440; \end{array}$$

et on trouve que les spectres d'absorption continus (type C) commencent :

$$\begin{array}{llll} \text{Pour } HCl, & \text{à } \lambda = 2300, & \text{correspondant à} & 124\,000 \text{ cal.}; \\ \text{— } HBr, & \text{à } \lambda = 3300, & \text{— à} & 86\,000 \text{ cal.}; \\ \text{— } HI, & \text{à } \lambda = 3800, & \text{— à} & 75\,000 \text{ cal.} \end{array}$$

Le produit de la dissociation par les rayons est, en général, un atome normal et un atome activé. Ainsi, par exemple, on obtient :

$$\begin{array}{l} Cl^2 + \lambda < 4\,800 = Cl + Cl_{2p_4} \\ Br^2 + \lambda < 5\,200 = Br + Br_{2p_4} \\ I^2 + \lambda < 4\,995 = I + I_{2p_4} \\ H^2 + \lambda < 850 = H + H_{2s}. \end{array}$$

En résumé, l'analyse du spectre d'absorption d'un corps à l'état gazeux permet de dresser le tableau de correspondance suivant :

FRÉQUENCES CROISSANTES	TYPE A	TYPE B	TYPE C
Spectres d'absorption :	bandes avec structure fine.	bandes étroites continues.	bandes larges continues.
Fluorescence :	forte; bandes fines.	moyenne; bandes floues	nulle.
Réactivité chimique :	nulle ou faible.	forte.	très forte.
Etat de la molécule :	activé,	prédissocié,	dissociée.
Structure de la molécule :	sans déformation.	molécule déformée.	molécule détruite.

Par conséquent, toutes les fois que l'on cherchera à analyser une réaction photochimique, il faudra avant tout étudier complètement le spectre d'absorption des corps réagissant à l'état gazeux. La structure du spectre indiquera à quel genre d'action photochimique on a affaire.

6. **Influence de la concentration et de l'addition de gaz étrangers sur le rendement quantique des réactions photochimiques.** — L'étude de l'influence de la concentration et de l'addition de gaz étrangers donne des indications précises sur la nature du processus photochimique élémentaire. D'après la loi d'Einstein, le nombre de molécules transformées par un rayonnement est égal au nombre de quanta absorbés. Si l'on désigne par P_0 la puissance du rayonnement incident en ergs par centimètre carré et par seconde, le nombre de quanta absorbés pendant le temps dt sera égal à

$$q = \frac{P_0 . (1 - e^{-\alpha c})}{h\nu} \, dt,$$

où $\alpha c = K$ est le coefficient d'absorption, la vitesse de la réaction photochimique pure sera :

$$\frac{dc}{dt} = \frac{P_0}{h\nu}(1 - e^{-\alpha c}) = \frac{P_0 . \alpha c}{h\nu}\left(1 - \frac{\alpha c}{2} + \frac{\alpha^2 c^2}{3} - \ldots\right).$$

Si la constante d'absorption α et la concentration c sont faibles, on a, en première approximation :

$$\frac{dc}{dt} = \frac{P_0 . \alpha . c}{h\nu}.$$

La réaction photochimique globale se compose presque toujours d'un premier processus élémentaire se produisant d'après la loi précédente, suivi d'une série de processus déclenchés par ce premier acte.

L'étude cinétique de la réaction globale permettra souvent de décider si le premier processus est une activation photochimique de la molécule ou une dissociation en atomes.

A. Activation. — Lorsque le processus élémentaire est une activation de la molécule,

$$AB + h\nu \rightarrow AB^*,$$

la molécule activée, en rencontrant d'autres molécules, provoque la réaction chimique. Il faut donc que la rencontre puisse avoir lieu avant que la molécule n'ait perdu son état d'activation.

Nous savons que la durée moyenne τ de persistance d'activation d'une molécule est de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-9} s. (H_α, $\tau = 5{,}35.10^{-7}$ s; H_β, $\tau = 4{,}35.10^{-7}$ s; O, $\tau = 6{,}55.10^{-7}$ s; N^2, $\tau = 3.10^{-7}$ s. (1); fluorescéine, $\tau = 0{,}6.10^{-8}$ s; érythrosine, $\tau = 0{,}16.10^{-8}$ s; rose bengale, $\tau = 0{,}14.10^{-8}$ s (2); rhodamine B dans la glycérine, $\tau = 0{,}42.10^{-8}$ s, dans l'eau, $\tau = 0{,}25.10^{-8}$ s; uranine dans la glycérine et l'eau, $\tau = 0{,}2.10^{-8}$ s (3), etc.).

La durée moyenne δ entre deux chocs d'une molécule de masse m_1 et de diamètre σ_1 avec une molécule m_2, σ_2, est donnée par :

$$\frac{1}{\delta} = 2n\left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}\right)\sqrt{2\pi RT\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}},$$

où n est le nombre de molécules par centimètre cube,

$$n = \frac{N}{1000}.c = 6{,}06.10^{20}.c,$$

c étant la concentration en molécules-grammes par litre.

Ainsi, on trouve, pour $\sigma = 2.10^{-8}$ à 3.10^{-8} cm et $T = 300°$, à la pression atmosphérique, $\delta = 10^{-9}$ s environ; à la pression de 1 mm, $\delta = 10^{-7}$ à 10^{-6} s. Les durées entre les chocs sont du même ordre de grandeur que les durées de vie des molécules activées.

La probabilité de rencontre d'une molécule encore activée avec une molécule normale est égale à :

$$\beta = \int_0 e^{-t/\tau}.e^{-t/\delta}.\frac{dt}{\delta} = \frac{\tau}{\tau + \delta} = \frac{1}{1 + \frac{\delta}{\tau}} = \frac{c}{c + K}.$$

Cette valeur de β indique quelle est la proportion de molécules activées qui pourra entrer en réaction chimique avec des molécules normales.

On trouve ainsi, pour $\tau = 100\,\delta$, $\beta = 0{,}99$; $\tau = 0{,}1\,\delta$, $\beta = 0{,}091$.
$\tau = 10\,\delta$, $\beta = 0{,}91$; $\tau = 0{,}01\,\delta$, $\beta = 0{,}01$.
$\tau = \delta$, $\beta = 0{,}50$; $\tau = 0{,}001\,\delta$, $\beta = 0{,}001$.

(1) Wien [*Ann. der Phys.*, t. **76** (1925), p. 109].

(2) Fr. Perrin [*C. R.*, t. **182** (janvier 1926), p. 219]. — P. Auger et F. Perrin [*J. Phys.*, t. **8** (février 1927), p. 93].

(3) E. Gaviola [*Zts. f. Phys.*, t. **35** (1926), p. 748].

Considérons deux réactions du type :

$$A + h\nu \rightarrow A^*.$$
$$A^* + A \rightarrow B.$$

La première se produit avec la vitesse

$$\frac{dc}{dt} = \frac{P_0 \alpha c}{h\nu}$$

(lorsque αc est petit). Si chaque choc est efficace, la vitesse de formation de B sera :

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{P_0 \alpha c}{h\nu} \cdot \beta = \frac{K_1 c^2 P_0}{c + K}.$$

Lorsque la concentration est forte, δ est beaucoup plus petit que τ, donc, par absorption d'un quantum, deux molécules du corps A réagiront, le *rendement quantique*

$$A = (\text{molécules décomposées/quanta absorbés}) = 2.$$

Si la concentration c diminue, ce rendement diminue également, il ne sera plus égal qu'à 2β.

Lorsque la concentration du corps B augmente, une certaine fraction de molécules activées A^* perdra son activation, par suite de chocs avec les molécules B; il faut donc ajouter une troisième réaction

$$A^* + B \rightarrow A + B.$$

On peut de même rendre compte de l'influence des solvants qui rendent inactifs sur le corps dissous les rayonnements actifs sur le corps pur [ainsi, NH^3 est décomposé à l'état de vapeur et ne l'est pas en solution (Kuhn)]. Par un mécanisme analogue à celui auquel Jean Perrin (1) fait appel dans le cas de la fluorescence, on peut se représenter que les chocs des molécules du solvant avec les molécules activées font retomber celles-ci à l'état normal et diminuent d'autant le nombre des chocs chimiquement *utiles* des molécules activées.

Enfin, si l'on ajoute un gaz étranger C, il produira aussi une désactivation partielle des molécules A^*; la vitesse de la réaction sera, dans ce cas :

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{KP_0 c^2}{c + K_1 [B] + K_2 [C]},$$

K, K_1 et K_2 étant trois constantes.

Le rendement quantique A diminue donc lorsque B s'accumule et lorsqu'on ajoute un gaz étranger C.

Comme exemple typique, on peut citer la décomposition photochimique de l'ozone, étudiée par E. Warburg pour les rayons ultraviolets de $\lambda = 2\,530$ Å et par Kistiakowski (2) pour les rayons rouges de $\lambda = 6\,200$ Å.

E. Warburg trouve, pour de faibles concentrations en ozone, mélangé d'oxygène, d'azote ou d'hélium, à la pression atmosphérique, que

pour	$O^3 + O^2$,	un $h\nu$	décompose	0,28	molécule d'ozone	;
—	$O^3 + N^2$,	—	—	0,07	—	— ;
—	$O^3 + He$,	—	—	1,7	—	— ;

de plus, la vitesse de décomposition augmente avec la pression en ozone.

Kistiakowski trouve que la vitesse est proportionnelle à la puissance du rayonnement incident; elle dépend d'une façon complexe de la pression en ozone et est diminuée par l'addition de gaz étrangers, conformément à la formule indiquée plus haut :

$$\frac{d[O^3]}{dt} = \frac{KP_0 c^2}{c + K_1 [O^2] + K_2 [C]};$$

(1) J. Perrin [*C. R.*, t. **177** (1923), p. 612].
(2) Kistiakowski [*Zts. f. phys. Chem.*, t. **117** (1925), p. 337].

le coefficient K_2, qui caractérise l'action inhibitrice du gaz étranger, est égal : pour l'oxygène, à 1; pour l'azote, à 0,28; pour l'argon, à 0,22, et pour l'hélium, à 0,13. Ces nombres concordent remarquablement bien avec les actions inhibitrices exercées par ces gaz sur la fluorescence des vapeurs de Na, de Hg et d'iode. Cette inhibition de la fluorescence est produite par la désactivation des atomes de Na, Hg et I^2 par suite des chocs avec les gaz étrangers.

Enfin, la valeur limite du nombre de molécules d'ozone décomposées par l'absorption d'un quantum est égale à 1,9.

On est ainsi amené à écrire, pour l'action de la lumière sur l'ozone, la réaction sous la forme suivante :

$$O^3 + h\nu \rightarrow O^{3*},$$
$$O^{3*} + O^3 \rightarrow 3O^2.$$

Les considérations énergétiques conduisent à la même conclusion ; en effet, on a les chaleurs de réaction suivantes :

$$O^3 \rightarrow 1{,}5\ O^2 + 34\,000 \text{ calories},$$
$$O^2 \rightarrow O + O - 250\,000 \text{ calories},$$
$$O^3 \rightarrow O^2 + O - 91\,000 \text{ calories}.$$

donc la réaction de dissociation $O^3 + h\nu \rightarrow O^2 + O$ n'aurait pu être produite que par des rayons de longueur d'onde inférieure à

$$\lambda = \frac{2{,}846}{91\,000} . 10^8 = 3127 \text{ Å}.$$

Or, les rayons rouges de 6 200 Å provoquent la transformation de l'ozone en oxygène; leur énergie, égale à 46 000 cal., ne suffit pas pour provoquer la dissociation de la molécule.

Enfin, le spectre d'absorption de l'ozone pour les rayons rouges se compose de bandes décomposées en raies fines, et dans l'ultraviolet moyen, on trouve un spectre d'absorption appartenant au type *B*; ces rayons ne produisent donc pas la dissociation de la molécule d'ozone.

B. Dissociation. — Le deuxième mode d'action de la lumière est une dissociation de la molécule en atomes, ces derniers provoquant ensuite la série des réactions qui aboutissent aux produits terminaux. Dans les cas de dissociation en deux atomes normaux, l'addition de corps étrangers inertes ne doit pas modifier la vitesse de la réaction ; l'influence de la concentration sera déterminée seulement par la nature des réactions successives qui se produisent après la première réaction photochimique.

Un exemple de ce type de réaction est la dissociation de l'acide iodhydrique par les rayons ultraviolets de $\lambda = 3\,600$ et 3 000 Å, étudiée par Bodenstein et Lieneweg [1].

La vitesse de réaction n'est pas modifiée, lorsqu'on ajoute de l'azote, même à une pression de deux atmosphères; elle est la même, indépendamment de la pression de HI ; elle est la même pour l'action des rayons sur HI gazeux et liquide ; elle est indépendante de la température ; pour un quantum absorbé, on trouve, en moyenne, 1,85 molécules dissociées. L'énergie de la dissociation de HI en H et I est égale à — 64 200 cal., ce qui correspond aux rayons de $\lambda = 4\,440$ Å ; les rayons agisssant (3 600 Å) ont une énergie de 79 000 cal. suffisante pour produire la dissociation ; enfin, le spectre d'absorption de la vapeur de HI commence vers 3 800 Å et il se présente sous forme d'une bande très large continue (type C). On écrira donc, dans ce cas, pour la réaction globale :

$$HI + h\nu \rightarrow H + I,$$
$$H + HI \rightarrow H^2 + I,$$
$$I + I \rightarrow I^2.$$

D'après ce schéma, deux molécules doivent être décomposées par l'absorption d'un $h\nu$, ce qui correspond bien aux résultats de E. Warburg pour $\lambda = 2\,830$, 2 530 et 2 070 Å, et de

[1] Bodenstein et Lieneweg [*Zts. f. phys. Chem.*, t. **119** (1926), p. 123].

Bodenstein et Lieneweg pour $\lambda = 3\,600$ et $3\,000$ Å. Tous ces rayons produisent la même réaction de dissociation de la molécule en atomes.

En résumé, pour la plupart des réactions photochimiques connues, on arrive à décomposer la réaction globale en une succession de réactions partielles, dont la première est un processus photochimique élémentaire obéissant à la loi d'Einstein, c'est-à-dire pour lequel le nombre de molécules réagissantes est égal au nombre de quanta absorbés. La nature de ce processus photochimique peut être soit une simple activation de la molécule, soit une activation avec production d'un état de prédissociation, soit enfin une dissociation en atomes neutres, en atomes activés, ou même en atomes ionisés. Nous pouvons écrire ces différents modes de la façon suivante :

activation simple	$AB + h\nu \rightarrow (AB)^*$
activation avec prédissociation	$AB + h\nu \rightarrow (A - B)^*$
dissociation en atomes neutres	$AB + h\nu \rightarrow A + B$
dissociation en atomes activés	$AB + h\nu \rightarrow A^* + B^*$
dissociation en atomes ionisés	$AB + h\nu \rightarrow A^+ + B^-$
ionisation de la molécule	$AB + h\nu \rightarrow (AB)^+ + e^-$.

Les critères que nous avons indiqués plus haut permettront, dans chaque cas particulier, de décider quel est le mode d'action de la lumière dans le processus élémentaire. Ces critères sont : le type du spectre d'absorption pour la fréquence considérée, l'étude de la fluorescence, la détermination de l'énergie du processus élémentaire, l'influence de la concentration sur la vitesse de réaction, l'influence de l'addition de gaz étrangers, l'influence de la température, loi de la cinétique de la réaction globale.

7. **Influence de la longueur d'onde sur les réactions photochimiques. Loi de fréquence.** — « Faites tomber sur le plancher les rayons du soleil décomposés par un prisme placé à la fenêtre, et mettez dans cette lumière colorée un papier sur lequel on aura dispersé de la lune cornée (chlorure d'argent) : vous observerez qu'exposée aux rayons violets, elle noircira bien plus promptement que dans les autres rayons ». C'est ainsi que Scheele [1] montrait déjà, en 1777, que les rayons violets sont chimiquement plus actifs que les rayons moins réfrangibles.

Cette notion que les rayons ont une action chimique d'autant plus forte que la longueur d'onde est plus courte est devenue absolument classique. Or, la loi de l'équivalence photochimique d'Einstein, prise globalement, est en contradiction directe avec cette notion.

Nous venons de montrer que la nature du processus photochimique élémentaire produit par une radiation monochromatique peut présenter un très grand nombre de variétés. Il en résulte que toutes les fois que l'on cherche à comparer le rendement quantique d'une réaction photochimique pour des radiations différentes, on doit se demander si le processus photochimique élémentaire est le même ou non dans ces différents cas.

Les conditions nécessaires pour qu'apparaisse la relation de fréquence prévue par la loi d'Einstein sont les suivantes :

1. *Conditions de simplicité de la réaction.* — La constance du rendement quantique quand la fréquence varie ne peut être observée que lorsque le phénomène photochimique élémentaire ne porte que sur une seule sorte de molécules.

2. *Conditions de simplicité des spectres d'absorption.* — Quand un spectre d'absorption est constitué par plusieurs bandes, on peut, le plus souvent, rattacher chacune de ces bandes à un groupement constitutif de la molécule. Si la réaction chimique produite par le rayonnement porte sur un seul de ces groupements, on doit s'attendre à trouver que les radiations absorbées dans le domaine spectral correspondant à ce groupement sont seules actives, ou sont plus actives que les radiations absorbés dans le domaine spectral correspondant à un groupement inerte. Par exemple, l'acroléine $CH^2 = CH.COH$ contient deux chromophores qui sont le carbonyle $C = O$ et le groupe éthylénique $C = C$.

[1] Scheele, Traité chimique de l'air et du feu (1777).

Dans une molécule qui contient ainsi deux ou un plus grand nombre de groupes chromophores, les différentes radiations agiront sur des groupes atomiques différents et produiront des activations différentes de ces groupes. Comme exemple, nous citerons nos expériences sur la décomposition des aldéhydes par les rayons de $\lambda = 2\,800$ et $\lambda = 2\,300$ Å, dont les résultats ont été cités au début.

3. *Conditions énergétiques.* — Pour qu'une molécule puisse réagir, le quantum doit être suffisant pour fournir à cette molécule l'énergie E correspondant, soit à l'énergie de la réaction si celle-ci n'est pas spontanément possible, soit à l'énergie d'activation. Pour des valeurs inférieures du quantum, la réaction n'aura pas lieu, le seuil permettant, comme l'ont montré A. Job et Emschwiller [1], de déterminer, par exemple, l'énergie de liaison entre deux atomes dans une molécule. Si la réaction a tout de même lieu, une même molécule devra absorber plusieurs quanta et nous aurons à envisager comment ces absorptions successives se traduisent dans la variation du rendement quantique en fonction de la fréquence.

a) Considérons d'abord le cas où le quantum $h\nu$ est supérieur à l'énergie E, correspondant à la réaction, et où les deux premières conditions de simplicité sont remplies. Le rendement quantique doit être indépendant de la fréquence. Lorsque, par exemple, le processus élémentaire produit par l'absorption d'un quantum est une dissociation d'une molécule en atomes

$$AB + h\nu \rightarrow A + B$$

qui ensuite réagissent avec les molécules, la loi de l'équivalent photochimique sera vérifiée. C'est le cas des décompositions de HBr et HI étudiées par Warburg [2].

Pour la réaction

$$HBr \rightarrow H^2 + Br^2,$$

Warburg obtient :

$\lambda =$	2070	2530 Å
$A =$	2	2

et pour la réaction :

$$HI \rightarrow H^2 + I^2$$

$\lambda =$	2070	2530	2820 Å
$A =$	2	2	2

Ainsi, dans ces deux réactions le rendement quantique reste bien constant dans le domaine de longueurs d'onde étudié. Le spectre d'absorption de ces acides est, comme nous l'avons vu, continu pour les longueurs d'onde en question. Le rayonnement dissocie donc la molécule et l'on pouvait s'attendre effectivement à vérifier, dans ce cas, la loi d'Einstein.

b) Lorsque l'action du rayonnement consiste en une activation de la molécule, ce qui, pour les gaz, a lieu quand la fréquence est trop petite pour produire la dissociation ou quand la réaction ne porte pas sur les produits de dissociation de la molécule, mais sur les molécules elle-mêmes, l'activation variera avec la fréquence de la radiation ; le rendement quantique de la réaction photochimique globale augmentera dans ce cas, en général, avec la fréquence. Il y aura un effet photochimique de la fréquence.

Le processus photochimique élémentaire variera lorsque la fréquence augmentera. Pour chaque fréquence, le nombre de molécules activées pourra être égal au nombre de quanta absorbés, conformément à la loi d'Einstein, mais les phénomènes d'activation seront différents suivant les fréquences. On peut écrire schématiquement

$$AB + h\nu_1 \rightarrow AB^*$$
$$AB + h\nu_2 \rightarrow AB^{**}$$
$$AB + h\nu_3 \rightarrow AB^{***}, \text{ etc.}$$

Ces différents états d'activation correspondent à des états énergétiques différents des électrons, à des mouvements de vibration des atomes de plus en plus intenses et à des rotations différentes de la molécule.

(1) A. Job et G. Emschwiller [*C. R.*, t. **179** (1924), p. 697].
(2) E. Warburg [*Sitzber. Preuss. Akad. Wiss.*, (1916 et 1918)].

La plupart des réactions photochimiques étudiées jusqu'ici appartiennent à cette classe de réactions où le phénomène élémentaire est une activation et non la dissociation immédiate de la molécule.

On observe, en effet, l'accroissement du rendement quantique A :

1° Dans la décomposition des solutions de H^2O^2 par les radiations ultraviolettes (1). On a :

$\lambda =$	2800	2553	2300	2070
$A =$	4,3	4,9	5,7	5,9

2° Dans la transformation, sensibilisée par le brome, de l'éther maléique en éther fumarique (2) :

$\lambda =$	5570	4360	3650
$A =$	429	565	684,5

3° Dans la décoloration des matières colorantes (3), où l'on a observé la proportionnalité de la vitesse de réaction à la puissance absorbée, puisque l'on a :

$$\frac{V}{P_a} = \text{constante.}$$

$$\frac{V}{P_a/h\nu} = A = \text{C}^{\text{te}} \times h\nu.$$

4° Dans l'ozonisation de l'oxygène (4).

$\lambda =$	2530	2070
$A =$	0,5 à 0,3	0,91

5° Dans l'hydrolyse des acides chloroplatiniques (5).

$\lambda =$	5460	3100	2940	2380
$A =$	0,0037	0,1	2	4,2

6° Dans la décomposition des solutions aqueuses de KNO^3 (6).

$\lambda =$	2820	2530	2070
$A =$	0,02	0,16	0,25

7° Dans la décomposition de $K^3Co(C^2O^4)^3$ (7).

$\lambda =$	4360	4050	3660
$A =$	0,55	0,91	1,4

La variation du rendement quantique avec la fréquence peut être compliquée par tous les facteurs qui interviennent sur la durée de vie des molécules activées. On peut ainsi rendre compte du maximum de rendement observé dans certains cas — aldéhyde acétique, acétone (8) — pour les fréquences correspondant à un maximum d'absorption. En effet, au voisinage du maximum d'absorption, il existe un accroissement de la densité en molécules actives Si celles-ci doivent, pour réagir, rencontrer d'autres molécules (O^2, par exemple, dans le cas de l'oxydation des aldéhydes et des cétones), la probabilité de rencontre est accrue dans les régions de grandes absorptions.

c) Lorsque le quantum absorbé est inférieur à l'énergie nécessaire pour permettre la

(1) V. Henri et R. Wurmser [*C R*, t. **157** (1913), p. 126].
(2) Eggert et Borinski [*Physik. Zts.*, t. **24** (1923), p. 504].
(3) Lazareff [*Ann. der Phys*, t. **24** (1907), p. 661].
(4) E. Warburg [*Ber. Akad. Berlin*, (1913)].
(5) Boll [*Ann. de Phys.*, t. **2** (1914), p. 185]
(6) E. Warburg [*Sitz. ber. Preuss Akad. Wiss*, (1917)].
(7) Vranek [*Zts. f. Elektroch.*, t. **23** (1917), p. 336].
(8) V. Henri et R. Wurmser [*J. Phys.*, t. **3** (1913), p. 305].

réaction, ou celle-ci n'a pas lieu, ou plusieurs quanta devront être successivement absorbés. Deux cas peuvent alors être considérés :

1° Plusieurs sortes de molécules différentes sont activées; la condition de simplicité chimique de la réaction n'est alors plus remplie et le rendement quantique peut varier avec la fréquence de façon quelconque.

2° Il existe une seule sorte de molécules photosensibles. La molécule, pour réagir, doit absorber d'abord un quantum de fréquence ν, puis un autre quantum de fréquence ν' plus ou moins voisine de ν pour passer à un nouvel état énergétique, etc... Un mécanisme de ce genre est rendu vraisemblable par les expériences de Kuhn [1] sur l'influence du degré de dispersion du rayonnement agissant dans la décomposition de NH^3. Le nombre de quanta absorbés par molécule décomposée augmente quand on emploie 2 prismes au lieu d'un seul pour l'obtention de la radiation monochromatique.

On peut prévoir alors des fréquences privilégiées. Car si les fréquences ν et ν' sont, par exemple, très voisines et que l'absorption de deux quanta permette à la réaction de s'effectuer, le rendement pourra présenter un maximum au voisinage de cette fréquence. D'une manière générale, les fréquences dont les quanta sont des sous-multiples de l'énergie de la réaction seraient privilégiées.

8. **Conclusions.** — L'étude des réactions produites par la lumière montre que le phénomène photochimique élémentaire (activation, prédissociation ou dissociation de la molécule). obéit à la loi d'Einstein, mais qu'il n'en est presque jamais de même pour le phénomène total mesuré expérimentalement. Ce phénomène est constitué par une série de réactions successives. Pour que la loi apparaisse dans l'effet résultant accessible aux mesures, il faut que la réaction satisfasse à certaines conditions de simplicité. Dans le cas des gaz et des vapeurs, on peut prévoir, par l'étude du spectre d'absorption, si, dans un domaine spectral déterminé, la relation d'Einstein sera vérifiée. Dans de nombreux cas, au contraire, le rendement quantique d'une réaction photochimique sera très différent de l'unité. Pour une même réaction, ce rendement quantique augmente très souvent avec la fréquence, ce qui est dû à des modes d'activation différents produits par des radiations de fréquences croissantes.

Deux lois dominent toute la photochimie :

1° *La loi d'équivalence d'Einstein*, pour les phénomènes photochimiques élémentaires.

2° *La loi de fréquence*, pour les phénomènes photochimiques globaux.

(1) Kuhn [*J. Chim. phys.*, t. 23 (1926), p. 521].

Manuscrit reçu le 4 décembre 1926.