



HAL
open science

Les spectres continus de l'atome et de la molécule d'hydrogène

D. Chalonge, Ny Tsi Zé

► **To cite this version:**

D. Chalonge, Ny Tsi Zé. Les spectres continus de l'atome et de la molécule d'hydrogène. Journal de Physique et le Radium, 1930, 1 (12), pp.416-425. 10.1051/jphysrad:01930001012041600 . jpa-00233043

HAL Id: jpa-00233043

<https://hal.science/jpa-00233043>

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.

LES SPECTRES CONTINUS DE L'ATOME ET DE LA MOLÉCULE D'HYDROGÈNE.

par MM. D. CHALONGE et NY TSI ZÉ (*).
(Laboratoire d'Enseignement de Physique de la Sorbonne).

Sommaire. — Lorsqu'on fait traverser de l'hydrogène sous quelques millimètres de pression par des décharges non condensées, on observe l'émission du spectre secondaire et d'un spectre continu d'origine moléculaire dont la courbe d'énergie présente un maximum vers 2 350 Å. Lorsque les décharges sont assez condensées pour que le spectre secondaire s'efface, les raies de Balmer prennent une grande intensité et le spectre continu change et devient purement atomique: il est alors constitué par les deux spectres liés aux séries de Balmer et de Paschen; pour chacun d'eux, l'énergie paraît répartie à peu près uniformément entre les diverses longueurs d'onde, le premier étant plus intense que le second.

L'hydrogène peut émettre deux spectres de raies bien distincts: le premier, d'origine atomique, comprend les séries de Lyman, Balmer, Paschen, etc.; le second, le spectre secondaire, est constitué par deux ensembles très complexes de raies situés, l'un dans la région visible, le proche infrarouge et le proche ultra-violet, l'autre dans la région de Schumann: c'est un spectre d'origine moléculaire; les nombreux travaux dont il a été l'objet au cours de ces dernières années ont permis de le débrouiller en partie⁽¹⁾. Mais, à ces deux spectres, sont étroitement associées deux émissions continues bien différentes, attribuables l'une à l'atome, l'autre à la molécule. Le spectre continu de la molécule a été observé depuis longtemps⁽²⁾ et a probablement constitué le premier exemple connu de spectre continu de gaz. Celui de l'atome semble, au contraire, n'avoir été produit au laboratoire que très récemment⁽³⁾, mais, à l'inverse du spectre continu moléculaire dont la cause est restée longtemps mystérieuse, il a reçu une explication, au moins qualitative, bien avant d'avoir été étudié expérimentalement⁽⁴⁾.

Le spectre continu de la molécule couvre un très grand domaine de longueur d'onde, depuis le proche infrarouge jusque dans le début de la région de Schumann; celui de l'atome est constitué par un ensemble de fonds continus; chacun d'eux est lié à l'une des séries atomiques et s'étend depuis la limite de cette série vers les longueurs d'onde plus courtes; le plus important, et le seul connu jusqu'ici, est celui qui accompagne la série de Balmer⁽⁵⁾. Ce dernier spectre occupe, au-dessous de 3640 Å, limite de la série de Balmer, une large région spectrale qui peut appartenir aussi, comme nous venons de le voir, au spectre continu de la molécule. Aussi ces deux spectres ont-ils été, à plusieurs reprises,

(*) Research Fellow of the China Foundation.

(1) Une bibliographie importante sur ce sujet accompagne un article de Richardson dans: *Molecular Spectra and Molecular Structure, Faraday Society*, sept. 1929.

(2) DOVE, *Pogg. Ann.*, **104** (1858), p. 186.

(3) HERZBERG, *Ann. der Phys.*, **84** (1927), p. 365.

(4) BOHR, *Phil. Mag.*, **26** (1913), p. 17.

(5) Ce spectre a été observé pour la première fois en absorption dans les spectres stellaires par Huggins (*An Atlas of representative Stellar Spectra*, Londres, 1899), puis par Hartmann (*Phys. Z.*, **18** (1917), p. 429), et par Ch'ing Sung Yu (*Lick. Obs. Bull.*, **12** (1926), p. 104), puis signalé en émission dans le spectre de la chromosphère et des protubérances solaires par Evershed (éclipse du 21 janvier 1898, *Phil. Trans.*, **197 A** (1901), p. 389), et dans celui des nébuleuses planétaires par Wright (*Nature*, **109** (1922), p. 810).

pris l'un pour l'autre. Il nous a paru intéressant de les caractériser nettement en précisant leurs conditions de production et la forme de leurs courbes d'énergie.

Spectre continu moléculaire et spectre continu lié à la série de Balmer ⁽¹⁾.

— Lorsqu'on excite l'hydrogène contenu dans un tube sous une pression de quelques millimètres de mercure par des décharges peu intenses et non condensées, en reliant les électrodes aux bornes du secondaire d'un transformateur, on observe l'émission du spectre secondaire et des premières raies de la série de Balmer; celles-ci sont peu nombreuses, et leur intensité décroît très vite lorsqu'on s'éloigne de H_{α} . Il y a tout lieu de penser que le spectre continu atomique ne peut prendre naissance avec une intensité appréciable tant que l'émission des raies atomiques reste aussi peu importante: le spectre continu que l'on observe dans ce mode de décharge doit donc être uniquement d'origine moléculaire.

La présence des premières raies de la série de Balmer montre que la décharge dissocie en atomes un certain nombre de molécules. Ces atomes ont une vie moyenne assez longue, de l'ordre de la seconde ⁽²⁾, mais sous l'influence catalytique du métal des électrodes et même des parois du tube ⁽³⁾, ils se recombinent en molécules si bien que le nombre d'atomes libres reste très faible. Si l'on fait croître l'intensité du courant, le nombre des molécules dissociées croît, et, en même temps, l'intensité et le nombre des raies atomiques observables augmentent: ceci conduit donc, pour produire le spectre de l'atome, à exciter le tube par des décharges fortement condensées, équivalentes à une série de courants très intenses mais de courte durée.

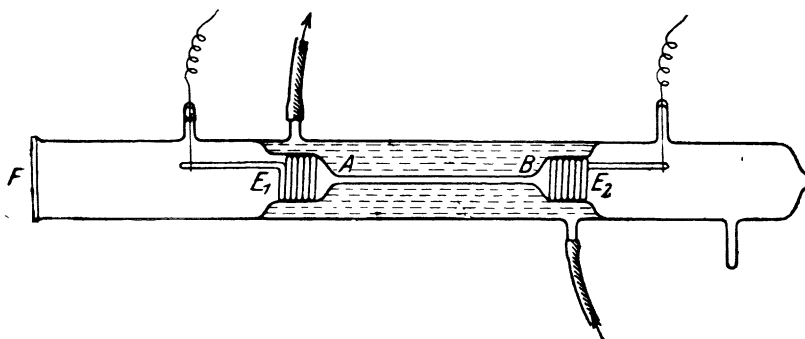


Fig. 1.

Nous avons utilisé, pour ces recherches, le tube représenté sur la figure 1 ⁽⁴⁾: il est construit en verre Sibor et se compose essentiellement d'un tube AB, de 3 mm de diamètre intérieur et de 10 cm de longueur, prolongé par deux parties plus larges contenant des électrodes de grande surface E_1 , E_2 constituées par un gros fil d'aluminium enroulé en hélice. Une fenêtre de quartz F, mastiquée à la picéine, permet d'observer la décharge en bout. Une circulation d'eau refroidit à la fois le tube AB et les parois contre lesquelles reposent les électrodes. Le tube est rempli d'hydrogène pur sous quelques millimètres de pression au moyen d'un osmo-régulateur en platine. Ce tube peut être traversé, sans inconvénient, pendant plusieurs heures, par un courant de 200 à 300 milliampères sous 1200 volts, ou par de violentes décharges condensées ⁽⁵⁾.

⁽¹⁾ Trois notes préliminaires ont été publiées sur ces recherches: Chalonge et Ny Tsi Ze, *Comptes Rendus*, **189** (1929), p. 243 et **190** (1930), p. 425; et *Bull. Soc. Phys.* **1** (1930), p. 72 S.

⁽²⁾ BAY et STEINER, *Z. f. Phys. Chem.*, **2** (1929), p. 146.

⁽³⁾ WOOD, *Proc. roy. Soc.*, **102** (1922), p. 1.

⁽⁴⁾ Construit par la S. C. A. D. La description en a déjà été donnée par CHALONGE et LAMBREY, *Revue d'optique*, **8** (1929), p. 332.

⁽⁵⁾ Lorsque la pression atteint 10 cm, le courant peut être maintenu à 50 mA sous 10 000 volts, et dépasser 200 mA sous 6 000 volts.

Pour l'excitation du tube en décharges condensées, on reliait aux deux pôles d'un transformateur Gaiffe-Gallot et Pilon, d'une part les deux armatures d'un condensateur de capacité variable, d'autre part, les deux extrémités d'un circuit comprenant le tube en série avec une coupure réglable. Le spectre était analysé par un petit spectrographe Hilger E 31 à optique de quartz.

Si l'on excite ainsi un tube contenant 3 mm d'hydrogène, en faisant varier la capacité de 0 à 0,01 μ F, le courant traversant le primaire étant de 4 ampères, on observe, comme il était prévu, le développement des raies de Balmer, et, simultanément, la disparition progressive et, finalement, presque complète du spectre secondaire. On peut conduire l'expérience autrement : si, après avoir vidé le tube, on le remplit lentement au moyen d'un osmo-régulateur, en le laissant soumis à l'excitation maximum (0,01 μ F, primaire 4 amp.), une transformation analogue se produit dans le spectre : presque uniquement moléculaire aux basses pressions il devient graduellement purement atomique lorsque la pression croît. Sous 20 mm, aucune raie du spectre secondaire n'est plus visible.

Mais un changement très grand dans le fond continu accompagne la transformation du spectre de raies. Lorsque la capacité est nulle (pression constante), ou la pression faible (excitation constante), on observe le fond continu moléculaire caractérisé par un noircissement presque constant de la plaque, entre 2500 et 4000 Å. Puis quand les raies de Balmer deviennent intenses, le spectre continu s'atténue dans la région des raies et se renforce au voisinage des dernières d'entre elles. Les enregistrements au microphotomètre ⁽¹⁾ de plusieurs de ces spectres, que reproduit la fig. 2, mettent bien en évidence ce phénomène : les courbes *a* et *c* représentent respectivement le spectre produit en décharge non condensée (spectre moléculaire), et en décharge condensée, lorsque toutes les raies secondaires ont disparu. On voit combien le spectre continu qui apparaît dans ce dernier cas (vraisemblablement celui de l'atome) diffère du premier ⁽²⁾. Sur la courbe *b*, qui correspond à une excitation intermédiaire entre celles de *a* et de *c*, plusieurs groupes de raies intenses (et non résolues) du spectre secondaire sont encore visibles entre H₃ et H₂ et le fond continu, quoique ressemblant beaucoup à celui de *c*, semble tendre, du côté des courtes longueurs d'onde, vers celui de la molécule : il est très probablement la superposition d'un spectre du type *c* (atomique) et d'un spectre beaucoup moins intense du type *a* (moléculaire).

Si l'absence des raies secondaires et la présence d'un maximum d'intensité du fond continu au voisinage de la dernière raie visible de la série de Balmer poussent à considérer ce spectre continu comme étant celui qui accompagne cette série, il reste à expliquer pourquoi, au lieu de posséder une frontière nette à 3640 Å, limite de la série, il s'étend bien au delà vers le rouge. La raison de ce déplacement est la suivante : il règne dans le tube un champ électrique interatomique intense, d'autant plus intense que le nombre des ions et des électrons libres est plus grand, c'est-à-dire que la capacité et la pression du gaz sont plus grandes. L'existence de ce champ se traduit par plusieurs effets : 1) les raies de Balmer s'élargissent par effet Stark ; 2) les orbites quantifiées périphériques de l'atome disparaissent progressivement quand le champ croît : ceci explique que le nombre des raies diminue au fur et à mesure qu'elles s'élargissent, fait bien visible sur les courbes *b* et *c* de la figure 2 ; 3) une suite continue d'orbites non quantifiées remplace les orbites quantifiées devenues impossibles ; elle se prolonge jusque dans la région des dernières orbites quantifiées, si bien qu'il peut exister dans ce domaine des orbites de même énergie, les unes quantifiées, les autres appartenant à l'ensemble non quantifié ⁽³⁾. Ce troisième fait explique bien que le spectre continu se prolonge au delà de la limite de la série vers

⁽¹⁾ Microphotomètre enregistreur de LAMBERT et CHALONGE, *Revue d'optique*, 6 (1926), p. 404.

⁽²⁾ CREW et HULBERT ont signalé une différence analogue entre les spectres émis, l'un par un tube à hydrogène ordinaire, l'autre par des décharges violemment condensées dans de l'hydrogène sous forte pression, mais sans l'expliquer par une différence d'origine (*Phys. Rev.*, 28 (1926), p. 943).

⁽³⁾ Pour l'étude théorique de l'action d'un champ électrique sur le spectre continu, voir : ROBERTSON et DREWY, *Phys. Rev.*, 31 (1928), p. 973.

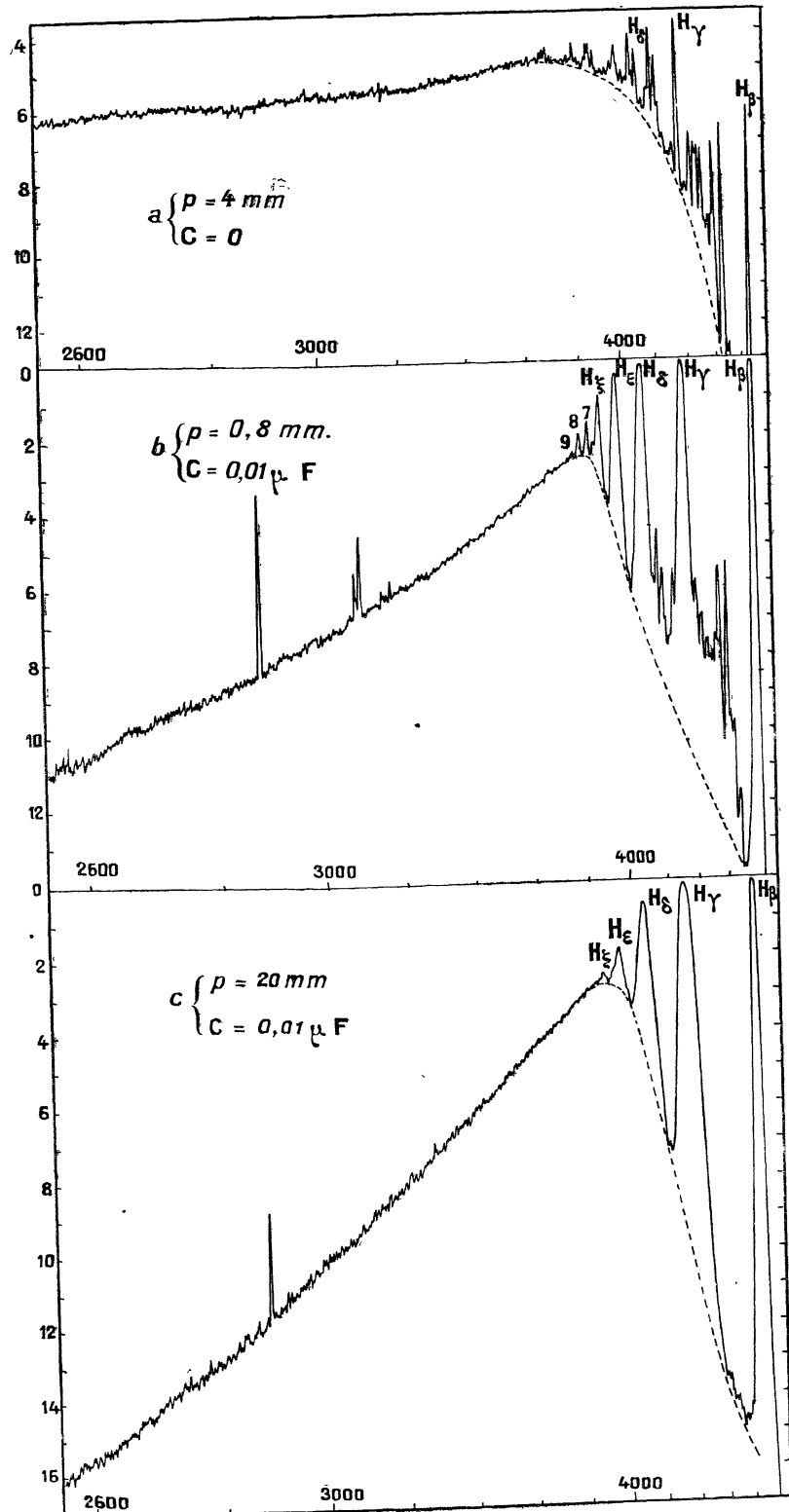


Fig. 2 — Enregistrements au microphotomètre de 3 spectres de l'hydrogène. — En abscisses sont marquées les longueurs d'onde, en ordonnées les déviations du spot : la division 0 correspond à une opacité infinie. Les courbes que donneraient les spectres continus seuls, sont marquées en traits interrompus.

le rouge et empiète sur la région spectrale où se trouvent les raies (1). Il semble donc tout à fait légitime d'admettre que le spectre continu que l'on provoque par l'excitation par étincelles condensées est purement atomique : c'est celui qui accompagne la série de Balmer.

Spectre continu lié à la série de Paschen. — Mais, au-dessus de 4500 Å, et jusqu'à la limite de visibilité de l'œil, au delà de H_α, s'étend un fond continu moins intense mais cependant très important. On ne peut plus l'attribuer au spectre de Balmer. Pensant qu'il s'agissait du spectre lié à la série de Paschen nous avons essayé de le photographier aussi loin que possible dans l'infrarouge au moyen d'un spectrographe Hilger à déviation constante. Grâce à trois types de plaques spéciales préparées par M. Calzavara, nous avons pu pousser cette étude jusqu'à 9200 Å (2). Les trois types de plaques étaient sensibles à trois domaines spectraux différents mais empiétant les uns sur les autres : plaques panchromatiques sensibilisées à l'heptachrome (sensibilité constante jusque vers 7000 Å), plaques Calzavara type A pour la région 6500-7500 Å (maximum de sensibilité à 7450 Å) (3), plaques à la néocyanine hypersensibilisées à l'ammoniaque pour le commencement de l'infrarouge (4).

Le spectre continu s'est révélé intense jusqu'à 9200 Å et se prolonge certainement au delà. Si l'on passe aux décharges non condensées, il fait place aux raies du spectre moléculaire. Ce spectre est donc bien émis par l'atome et il y a de grandes chances pour que ce soit celui qui accompagne la série de Paschen.

La limite de cette série est voisine de 8200 Å, mais il est facile de voir que celle du fond continu doit être reportée bien au delà de 9200 Å. En effet, dans les conditions d'excitation employées (les mêmes que pour la prise du spectre c de la figure 2), on n'observe que les six premières raies de la série de Balmer, et le spectre continu de Balmer s'étend au delà de la sixième du côté du rouge : la dernière orbite quantifiée de l'atome doit donc être celle de quantum total 8. Par suite, les cinq premières raies de la série de Paschen doivent seules exister et le spectre continu doit vraisemblablement s'étendre jusqu'au voisinage de la cinquième

$$\lambda = \frac{1}{R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{8^2} \right)} = 9\,546\text{ Å},$$

c'est-à-dire au delà de la zone de grande sensibilité des plaques employées (5).

Nous avons donc admis que nous nous trouvions en présence du spectre continu lié à la série de Paschen : l'analogie de répartition énergétique que nous allons trouver entre ce spectre et celui qui accompagne la série de Balmer, constituera un argument de plus en faveur de cette façon de voir.

(1) Un déplacement de la limite du spectre continu vers le rouge a été signalé par tous ceux qui ont déjà observé ce spectre, mais il était beaucoup plus faible, en raison de la plus faible pression du gaz. C'est seulement dans des conditions de raréfaction extrême de l'hydrogène (spectre de l'étoile géante α du Cygne, ou de la nébuleuse NGC 1499) que le spectre continu commence presque à la limite du spectre de Balmer. D'autre part, dans un travail récent (*Phys. Rev.*, 35 (1930), p. 1420), Hulburt a observé le cas limite où le champ devient assez grand pour que toutes les raies disparaissent; elles sont alors remplacées par un fond continu qui paraît assez uniforme.

(2) Ces recherches ont été effectuées dans le laboratoire de M. Calzavara. Nous sommes heureux de lui exprimer ici notre reconnaissance pour l'aide précieuse qu'il nous a donnée.

(3) Ces plaques présentent deux autres maxima de sensibilité, l'un dans le vert, l'autre dans le bleu. Elles seront bientôt dans le commerce.

(4) Grâce à un traitement spécial, qui a d'ailleurs comme première conséquence de diminuer leur sensibilité générale, ces plaques ne présentent, après développement, aucune inégalité de noircissement, ni aucune trace de voile, et sont très bien adaptées aux mesures photométriques.

(5) On peut atteindre à l'aide de ces plaques une limite beaucoup plus lointaine dans l'infrarouge, mais des poses très longues sont alors nécessaires, et le voile de diffusion qui est alors à craindre rendrait, ici, l'interprétation des résultats plus difficile.

Répartition de l'énergie dans les divers spectres continus de l'hydrogène. —

La forme de la courbe de répartition de l'énergie dans le spectre de la molécule a déjà été déterminée par Chalonge et Lambrey ⁽¹⁾. Mais on a montré depuis qu'elle pouvait se modifier beaucoup selon les conditions d'excitation ⁽²⁾ (différences de pression du gaz, d'intensité du courant, etc.) Aussi avons-nous repris cette détermination sur le tube même (pression 20 mm) que nous utilisons pour produire le spectre continu atomique.

Nous avons employé la même méthode que Chalonge et Lambrey : comparaison, par photométrie photographique, des spectres continus étudiés à ceux de corps noirs à température connue. Ne possédant pas de corps noir à température assez élevée pour produire un spectre continu intense vers 2500 Å, nous avons admis que l'on pouvait continuer à assimiler le cratère positif de l'arc au charbon à un corps noir à 3780° K ⁽³⁾ jusque dans ce domaine de courte longueur d'onde. Mais comme l'arc constitue une source peu pratique en raison de son instabilité, nous lui avons préféré, au-dessus de 4500 Å, la flamme d'un étalon Féry à acétylène dont la loi de répartition énergétique est pratiquement la même, entre 4500 et 8000 Å, que celle d'un corps noir à 2460° K, ⁽⁴⁾ et qui s'en écarte peu jusqu'à 9000 Å : cette source est très stable et très pratique.

Une difficulté d'ordre photographique restait à résoudre : a-t-on le droit d'appliquer les méthodes ordinaires de photométrie photographique à la comparaison de deux sources, dont l'une est constante (flamme d'acétylène ou arc), et l'autre intermittente (tube à hydrogène excité par des décharges alternatives) ? Dans un travail publié autre part, nous avons justifié l'emploi de ces méthodes ⁽⁵⁾.

La courbe de la figure 3 représente le résultat brut de la comparaison des courbes d'énergie de l'arc et du tube. On passe très facilement de cette courbe à celle d'énergie ⁽⁶⁾ (fig. 4). La régularité de la courbe de la figure 3 permet de l'extrapoler avec quelque sûreté jusque vers 2200 Å. On peut ainsi fixer approximativement la position du maximum de la courbe d'énergie (fig. 4) : il est voisin de 2350 Å ⁽⁷⁾.

Pour le spectre atomique (excité toujours dans les mêmes conditions : courant primaire 4 amp., capacité 0,04 µ F, pression 20 mm) l'étude fut faite en plusieurs parties : une première série de clichés fournit les éléments nécessaires à la comparaison à l'arc de la partie ultra-violette et violette, et trois autres à la comparaison à la flamme d'acétylène des trois régions spectrales indiquées plus haut ⁽⁸⁾. La courbe déduite de l'étude de ces clichés est représentée sur la figure 5. Le palier le plus élevé correspond nettement au

⁽¹⁾ CHALONGE et LAMBREY, *loc. cit.* Une étude analogue a été faite depuis, tout à fait indépendamment par HUKUMOTO : *Sc. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, **18** (1929), p. 585.

⁽²⁾ CHALONGE et NY TSI ZÉ, *C. R.*, **190** (1930), p. 632; CHALONGE, *C. R.*, **191** (1930), p. 128.

⁽³⁾ PRIEST, *Sc. Pap. Bur. St.*, **18** (1922), 23, p. 221.

⁽⁴⁾ COBLENTZ, *Sc. Pap. Bur. St.*, **15** (1920), p. 639.

⁽⁵⁾ CHALONGE et NY TSI ZÉ, *Revue d'optique*, **9** (1930), p. 145.

⁽⁶⁾ Dans un prochain article, l'étude énergétique de ce spectre continu moléculaire et les comparaisons entre les données expérimentales et la théorie de Winans et Stueckelberg seront exposées en détail.

⁽⁷⁾ Cette méthode ne nous semble pas moins sûre que la comparaison directe à l'arc qu'avaient faite CHALONGE et LAMBREY (*loc. cit.*) en raison de l'absorption notable que les gaz de la flamme de l'arc pouvaient exercer sur les radiations de courtes longueurs d'onde.

⁽⁸⁾ Les grandes variations de brillance des sources comparées dans ce grand domaine spectral, 2500-9200 Å, ne nous permirent pas toujours d'employer la méthode classique, à temps de pose constant. Nous eûmes recours à une méthode qui repose sur l'observation suivante (cette étude sera publiée prochainement dans la *Revue d'optique*) : lorsque les temps de pose ne sont pas trop différents, les courbes de noircissement (densité, fonction du logarithme de l'intensité) sont superposables par une translation parallèle à l'axe des intensités. Ceci permet d'employer des temps de pose différents, un pour chacune des deux sources utilisées, et de compenser ainsi, très simplement, leurs trop grandes inégalités de brillance. Cette méthode est très bonne lorsque l'on veut comparer la forme des courbes d'énergie des deux sources sans rechercher la valeur précise du rapport des intensités d'une même radiation dans les deux spectres : pour déterminer ce rapport, il faudrait, en effet, avoir recours à la loi de Schwartzchild. Mais ceci fait que les ordonnées des quatre tronçons de courbe que nous fournirent les quatre groupes de clichés n'étaient connues qu'à un facteur constant près, variable de l'un à l'autre. Mais comme les quatre intervalles de longueur d'onde avaient des parties communes, il fut possible, sans trop d'arbitraire, de déterminer des facteurs permettant d'amener ces quatre portions de courbe à se placer bout à bout. La précision de ces déterminations est difficile à évaluer : elle ne semble pas dépasser 10 pour 100.

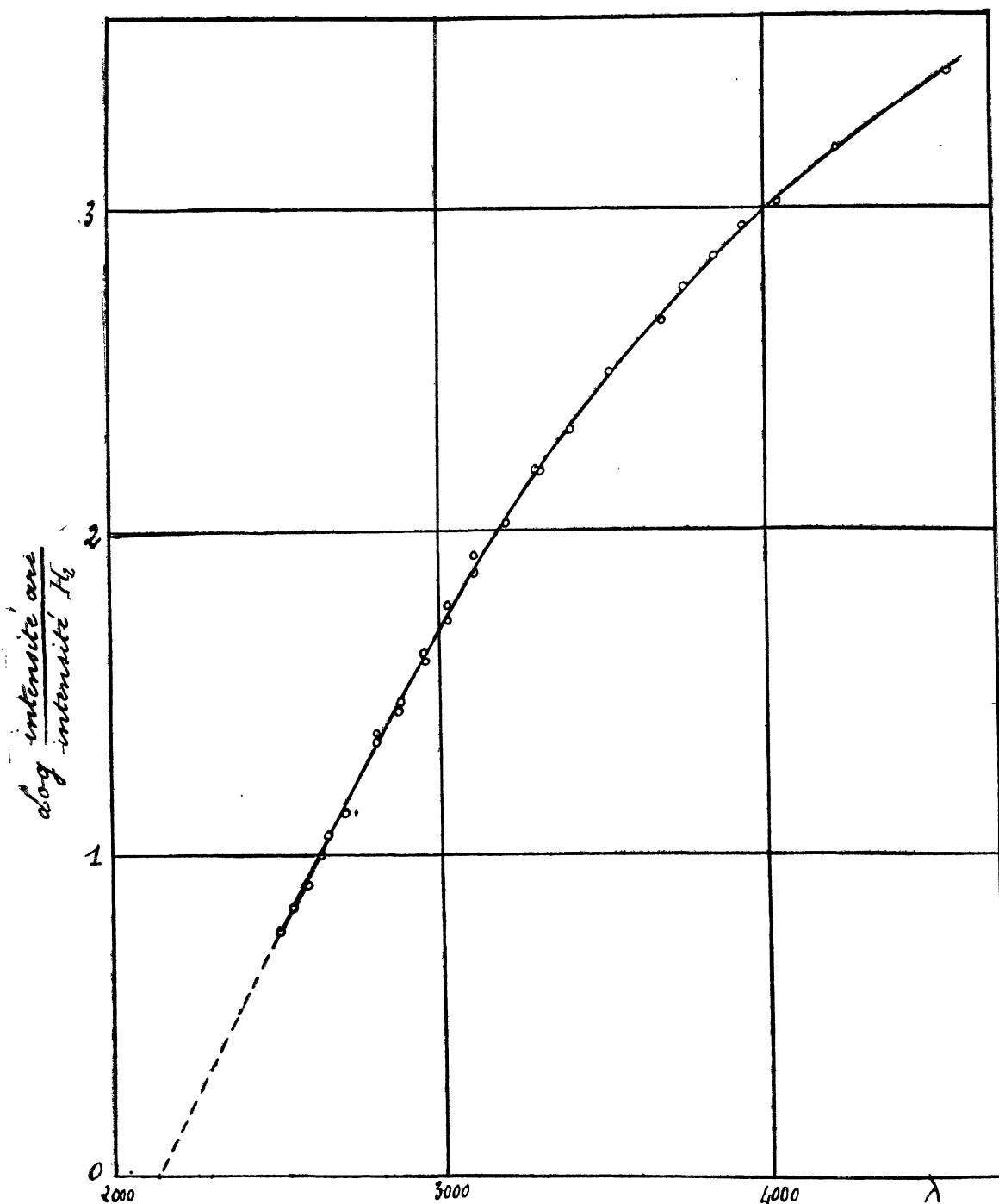


Fig. 3. — Courbe donnant la variation en fonction de la longueur d'onde du logarithme du rapport de l'intensité de chaque radiation du cratère positif de l'arc à la radiation correspondante du spectre continu de la molécule d'hydrogène.

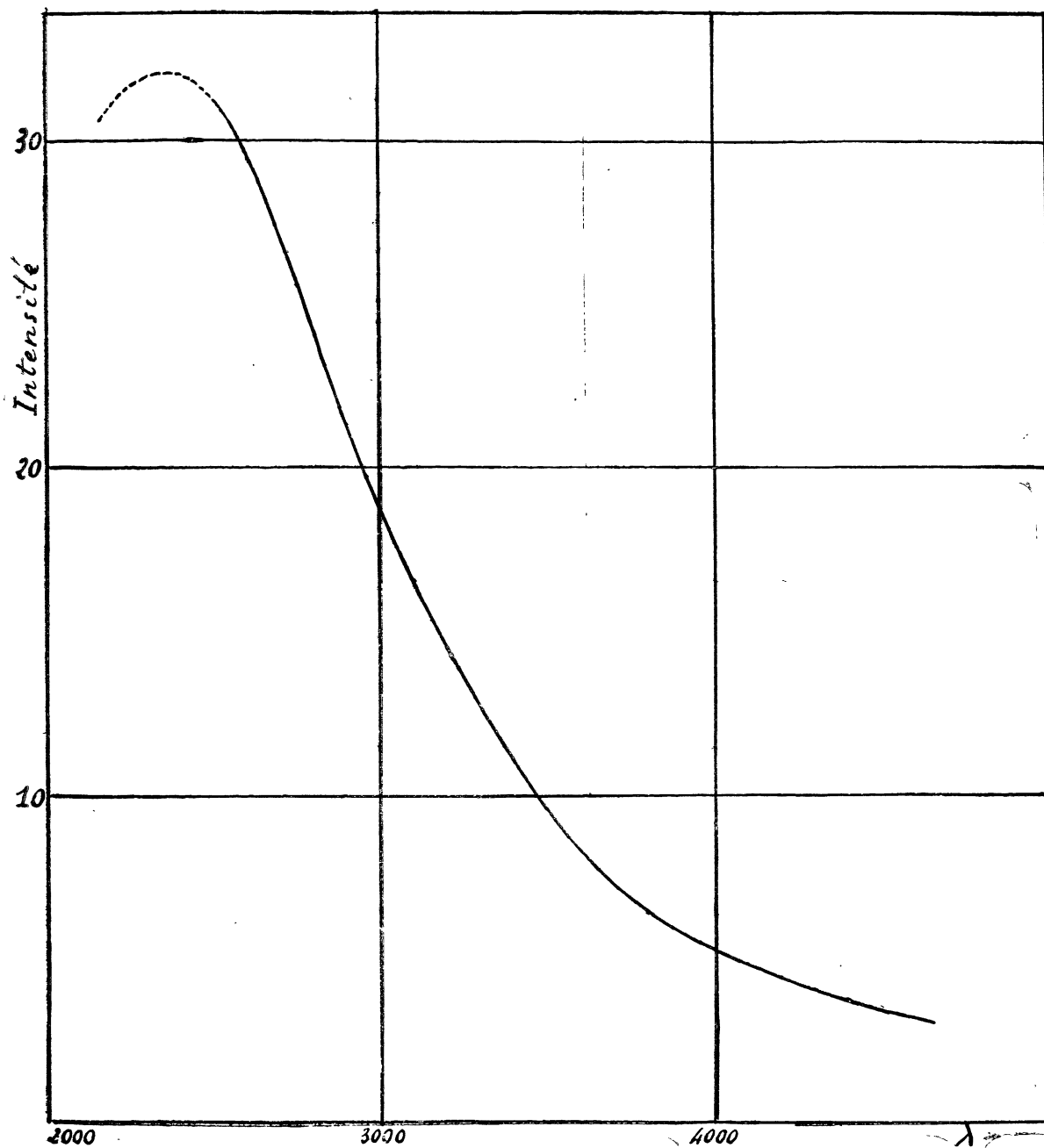


Fig. 4. — Répartition de l'énergie dans le spectre continu de la molécule d'hydrogène. — Pression, 20 mm de mercure. Tension aux bornes, 2 400 volts. Intensité du courant, 30 mA.

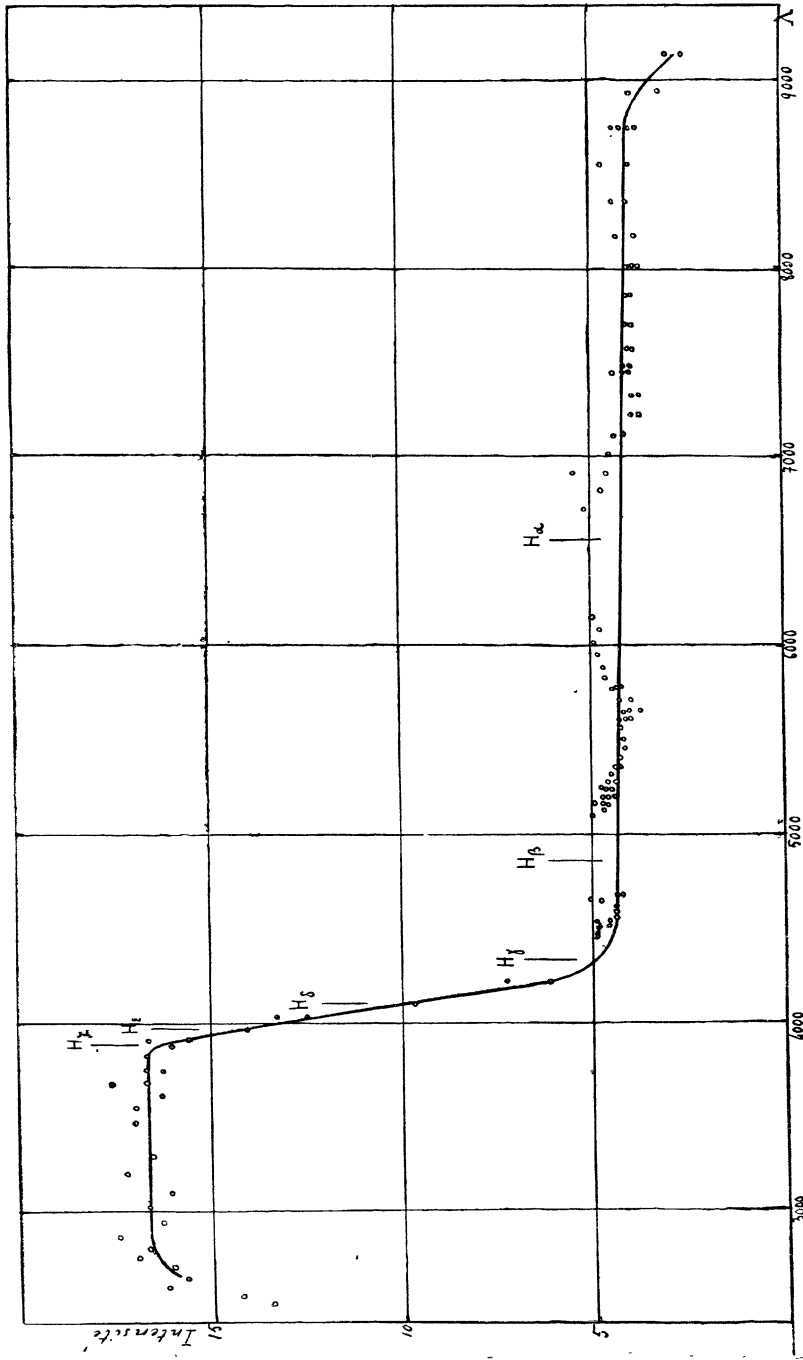


Fig. 5. — Répartition de l'énergie dans le spectre continu de l'atome d'hydrogène. — La dispersion des points expérimentaux au voisinage de H_α et de H_β tient en partie au halo qui entoure ces raies.

spectre lié à la série de Balmer ; la constance de l'intensité est à rapprocher de la constance du coefficient d'absorption trouvée par Ch'ing Sung Yü ⁽¹⁾ dans son étude du spectre des étoiles du type A. Quant à l'autre partie de cette courbe, elle constitue un second palier et cette analogie de répartition énergétique avec la première est un fait à l'appui de l'hypothèse qu'elle représente le spectre lié à la série de Paschen.

La courbe garde sensiblement la même forme lorsque la pression ou la capacité varient au voisinage des valeurs précédentes, sauf que lorsque le champ augmente, le spectre continu de Balmer progresse vers les grandes longueurs d'onde.

Conclusion. — Il résulte de cette étude que les spectres continus qui accompagnent les deux types de décharge sont profondément différents comme répartition énergétique et peuvent être attribués l'un à la molécule, l'autre à l'atome (spectres liés aux séries de Balmer et de Paschen).

⁽¹⁾ Ch'ing Sung Yü, *loc. cit.*

