



**HAL**  
open science

## Sur le spectre Raman de l'eau liquide - Première partie

M. Magat

► **To cite this version:**

M. Magat. Sur le spectre Raman de l'eau liquide - Première partie. Journal de Physique et le Radium, 1934, 5 (7), pp.347-356. 10.1051/jphysrad:0193400507034700 . jpa-00233246

**HAL Id: jpa-00233246**

**<https://hal.science/jpa-00233246>**

Submitted on 4 Feb 2008

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

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

# SUR LE SPECTRE RAMAN DE L'EAU LIQUIDE

## PREMIÈRE PARTIE

Par M. MAGAT,

Laboratoire de Physique expérimentale du Collège de France.

### Etude expérimentale et analyse du spectre Raman de l'eau.

**1. Introduction.** — Ce travail, commencé en octobre 1932, prolonge les recherches de A. da Silveira. Ce dernier a montré l'importance d'une étude approfondie de l'eau pure en signalant une bande fondamentale de l'eau, située à  $1650\text{ cm}^{-1}$ , qui avait échappé jusque là aux chercheurs <sup>(1)</sup>. Plusieurs auteurs ayant mis en doute certains résultats publiés par Hulubei <sup>(2)</sup>, nous avons entrepris de les vérifier, aussi bien en ce qui concerne les raies lointaines, que la large bande voisine de  $3\ 400\text{ cm}^{-1}$ .

Dès le début nous avons été frappés par la complexité du spectre Raman de l'eau, obtenu par une excitation rigoureusement monochromatique mais avec des temps de pose très prolongés. En particulier, nous avons observé des raies et des bandes très voisines de la raie excitatrice. Mais nous avons tenu à établir une distinction nette entre le spectre de l'eau et certaines raies satellites du mercure, dont il sera question plus loin. Notre publication en fut retardée quelque temps jusqu'en juin 1933 <sup>(3)</sup>, sans que nous eussions pris connaissance d'un travail un peu antérieur et très soigné de Bolla <sup>(4)</sup> sur la même question. Comme on le verra nos résultats expérimentaux s'accordent généralement bien avec ceux de Bolla, sauf en ce qui concerne la bande  $3\ 630\text{ cm}^{-1}$ .

MM. Cabannes et de Riols <sup>(5)</sup>, dans une note récente, ont mis en doute l'existence de la bande  $152\text{-}225\text{ cm}^{-1}$ . Leurs objections, qui s'adressent au travail de Bolla aussi bien qu'au nôtre, nous paraissent dénuées de fondement, car ils supposent que nous n'avons pas fait entre les spectres du mercure et de l'eau la distinction nécessaire.

En conclusion de nos recherches, nous croyons pouvoir établir une analyse théorique détaillée du spectre de diffusion de l'eau liquide, qui n'a pas encore été donnée jusqu'à présent.

On verra que nous arrivons à classer toutes les raies observées. Il reste néanmoins un mystère; la bande  $3\ 630\text{ cm}^{-1}$ . Celle-ci n'a pas pu être observée ni par Hulubei, ni par nous-mêmes, quelle que soit la durée du temps de pose. Elle fut obtenue au contraire par Bolla d'une part et d'autre part par Cabannes et de Riols. Nous nous proposons de chercher plus tard la raison de cette divergence.

**2. Dispositif expérimental.** — 1. Nous avons étudié le spectre de l'eau très pure, bidistillée sur le permanganate de potassium et ultra-filtrée ensuite directement à travers un filtre de collodion <sup>(1)</sup> dans le tube servant à l'expérience. Silveira <sup>(2)</sup> avait déjà indiqué les avantages de ce procédé, qui permet d'éliminer toute trace de poussière, c'est-à-dire de rendre le liquide optiquement vide. Le fond continu, souvent si gênant, est réduit au minimum.

2. Le dispositif expérimental était le dispositif habituel de Wood. Dans le domaine visible, nous avons employé un spectrographe de Bouty-Cojean, qui est assez lumineux et possède dans la région étudiée, une dispersion suffisante ( $32,2\text{ Å/mm}$  vers  $4\ 550\text{ Å}$ ;  $46,5\text{ Å/mm}$  vers  $4\ 950\text{ Å}$ ). Pour monochromatiser la lumière excitatrice, nous avons utilisé comme filtre unique une solution alcoolique de bleu Victoria B ( $0,6\text{ g/litre}$ ) qui possède l'avantage d'absorber toutes les radiations à l'exception du triplet bleu du mercure. Le fond continu du mercure se trouve complètement éliminé, ce qui permet des mesures d'intensité relative avec une assez bonne précision. D'autre part, on a la garantie que toutes les raies Raman qu'on observe sont bien excitées par le triplet  $4\ 358$ ;  $4\ 347$  et  $4\ 337\text{ Å}$ , ce qui exclut toute erreur d'attribution aux différentes raies excitatrices. Le défaut du bleu Victoria B est une absorption assez considérable de la raie excitatrice elle-même, ce qui conduit à des temps de pose excessivement longs. Cette absorption augmente encore assez rapidement au cours de l'exposition et force à renouveler la solution-filtre toutes les douze heures.

3. Nous nous sommes servis de plaques Ilford Golden Iso-Zenith (H et D 4 400). M. Arnulf, de l'Institut

<sup>(1)</sup> A. DA SILVEIRA et E. BAUER, *C. R.* 1932, **195**, p. 416; A. DA SILVEIRA, *C. R.* 1932, **195**, p. 523.

<sup>(2)</sup> HULUBEI et CAUGHOIS, *C. R.*, 1930, **192**, p. 4640; HULUBEI, *Ibid.*, 1932, **194**, p. 4475.

<sup>(3)</sup> M. MAGAT, *C. R.*, 1933, **196**, p. 4984.

<sup>(4)</sup> BOLLA, *Nuovo Cimento*, 1932, **9**, p. 290; 1933, **10**, p. 101.

<sup>(5)</sup> CABANNES et DE RIOLS, *C. R.*, 1934, **198**, p. 30.

<sup>(1)</sup> MALFITANO, *C. R.*, 1904, **138**, p. 1224; *J. Ch. Phys.*, 1921, **19**, p. 32.

<sup>(2)</sup> SILVEIRA, *C. R.*, 1932, **194**, p. 4336.

d'Optique, a bien voulu établir pour nous la courbe de sensibilité de ces plaques, ce qui était nécessaire pour discuter de l'existence de la bande 3 630 (situé à 5180 Å). On voit sur la courbe ci-jointe (fig. 1) que

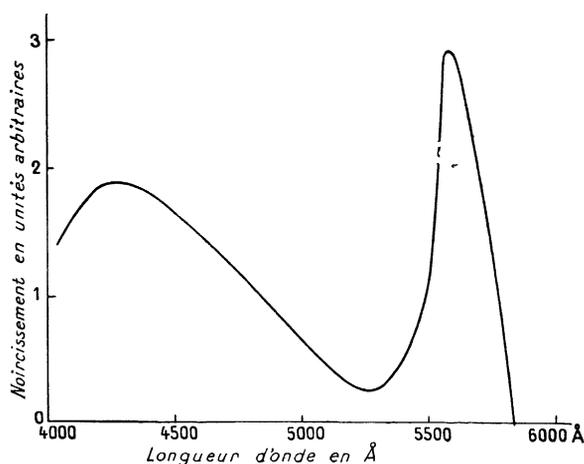


Fig. 1.

cette bande se trouve presque au minimum de sensibilité, mais que la diminution de sensibilité par rapport à 5 128 Å (bande 3 435) est minime. Néanmoins ce fait

nous a obligés à rechercher la bande 3630 dans l'ultraviolet.

4. Pour l'ultraviolet, nous avons utilisé un spectrographe Hilger E<sub>2</sub>. Le tube, contenant l'eau étudiée, entouré d'un filtre optique de chlore sous pression, et la lampe à mercure étaient plongés dans un bassin rempli d'eau distillée (1), qui servait de thermostat. Ce dernier pouvait être refroidi par un serpentin dans lequel circulait l'eau du robinet, ou bien chauffé électriquement. Le temps de pose, plus court que dans le visible, atteignait néanmoins 120 heures.

**3. Résultats expérimentaux.** — 1. Nous rassemblons dans le tableau suivant (tableau I) les résultats de nos expériences dans le visible et l'ultraviolet, ainsi que ceux de quelques autres recherches récentes. Dans la première et la troisième colonnes se trouvent exprimées en cm<sup>-1</sup> les fréquences Raman que nous avons observées dans le visible et l'ultraviolet, dans la seconde et la quatrième leurs intensités relatives, corrigées d'après la courbe de sensibilité des plaques. La cinquième et la sixième colonnes contiennent les résultats de Bolla (2) (fréquences et intensité) la septième les fréquences observées par Cabannes et de Riols (3), la huitième les fréquences obtenues par Hulubei (4), enfin la neuvième les résultats de divers auteurs dans la mesure où ils correspondent à des fréquences observées par Bolla ou par nous-mêmes.

TABLEAU I.

AUTEUR .....	MAGAT				BOLLA		C. et DE R.	HULUBEI	DIVERS
	4 358		2 537		2 537		2 537	2 537	
	Fréq.	Int.	Fréq.	Int.	Fréq.	Int.	Fréq.	Fréq.	Fréq.
	—	—	—	—	60	f	—	—	—
	152-225	Ff	175	20	172	F	—	—	—
	600	ff	500	20	510	f	550	—	600 (6)
			740	14	780	f	700	—	
Fréquences Raman .....	1 659	f	1 659	25	1 645	f	1 643	1 654 (1)	2 190 (8)
	—	—	2 135	17	2 150	ff	—	—	
	3 221	F	3 200 (5)	85	3 200	F	3 224	3 233	—
	3 435	FF	3 400 (3)	100	3 435	F	3 436	3 443	—
	—	—	—	—	3 630	fF	3 625	—	—
	—	—	4 023	57	3 990	fF	—	—	—
	5 090	fF	5 100	30	—	—	—	—	5 076 (9)

FF = très forte,    F = forte,    fF = moyenne,    f = faible,    ff = très faible

Il faut ajouter que Hulubei a observé en outre les bandes 6747, 7246, 7757, 8200, 8660, 9175, 10151 et

11264 cm<sup>-1</sup>, que nous n'avons pas pu retrouver. En ce qui concerne les bandes 3220 et 3435 cm<sup>-1</sup>, tous les

(1) On est forcé de prendre cette précaution parce que, dans l'eau du robinet, le brûleur et le tube se couvrent bientôt d'une couche assez épaisse de CaCO<sub>3</sub> et deviennent opaques à l'ultraviolet.

(2) BOLLA *loc. cit.*

(3) CABANNES et DE RIOLS, *loc. cit.*

(4) HULUBEI et CAUCHOIS, *C. R.*, 1930, 192, p. 1640; HULUBEI, *Ibid.*, 1932, 194, p. 1475.

(5) Mesure imprécise.

(6) SEGRÉ, *Rendiconti Lincei* (1931), 13, 959.

(7) SILVEIRA, *C. R.*, (1932), 195, 523.

(8) BRUNETTI et OLLANO, *Rendiconti Lincei* (1930), 12, 522.

(9) SPREGHIA, *Nuovo Cimento* (1929), 9, 389.

chercheurs qui ont étudié le spectre Raman de l'eau sont d'accord aussi bien sur leur existence que sur leur position. Comme on le voit, nos expériences nous ont montré presque toutes les bandes signalées par Bolla et même une de plus ( $5090\text{ cm}^{-1}$ ) (1). Il n'en est que plus étonnant que nous n'ayons pu retrouver, sur aucun de nos clichés, ni dans le visible, ni dans l'ultra-violet, aucune trace de la bande  $3630\text{ cm}^{-1}$  désignée par Bolla comme assez forte.

La présence d'une série de bandes plus faibles exclut la possibilité d'une sous-exposition. On trouvera ci-contre les microphotogrammes (planches 1 et 2) de deux de nos plaques obtenus avec un microphotomètre de Lambert-Chalonge (à déviations proportionnelles). On voit que la présence de la bande  $3630\text{ cm}^{-1}$  — du moins à la température de l'expérience, comprise entre  $12^\circ$  et  $18^\circ$  — est absolument exclue. Ce résultat est en accord avec celui des recherches de Hulubei.

2. Pour répondre à l'objection déjà signalée de Cabannes et de Riols (l.c.) au sujet de la réalité de la bande  $452\text{-}225\text{ cm}^{-1}$  ( $172\text{ cm}^{-1}$  chez Bolla), nous tenons à en parler avec plus de détails. L'étude de l'effet Raman très près de la raie excitatrice est rendue difficile par la présence dans le spectre du mercure de raies satellites très faibles, situées dans la région comprise entre  $30$  et  $250\text{ cm}^{-1}$  dont fait partie la raie de  $148\text{ cm}^{-1}$ , déjà signalée par Kohlrausch comme appartenant au spectre du mercure (1). Ce groupe de satellites est très peu connu. Hulubei (2) a été le premier, à notre connaissance, à signaler leur présence autour de la raie  $2537\text{ \AA}$ . Nous les avons retrouvés en très grand nombre près de la raie excitatrice  $4358\text{ \AA}$ , et moins nombreux au voisinage de  $4046$  et  $5461\text{ \AA}$ . Le tableau suivant (tableau II) contient les raies mesurées par Hulubei, par nous-mêmes et par Matuyama (3), qui en a observé plusieurs dans des décharges sans électrodes, avec des courants de haute

TABLEAU II. — Raies stellites de mercure.  
Différence de fréquence en  $\text{cm}^{-1}$  entre la raie satellite et la raie principale.

HULUBEI		MAGAT				MATUYAMA				HgA	HgKr	HgX
2 537		4 358		4 046	5 461	4 046		4 358	5 461	2 537	2 337	2 537
s	a	s	a	a	s	s	a	s	s	s	s	s
12	10	—	—	—	—	15	—	—	—	—	—	—
17	18	20	—	—	—	23	—	22	23	—	—	—
29	—	29	30	30	—	—	—	33	—	—	—	—
37	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
45	—	43	43	43	—	40	—	—	42	—	—	—
52	—	51	53	53	—	—	—	—	—	—	54	54
59	—	59	61	—	—	—	—	—	—	—	—	—
65	—	64	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
74	—	72	70	73	—	—	—	—	76	—	—	70
85	—	85	—	83	—	86	—	—	—	80	—	—
101	—	101	—	—	—	—	—	400	—	—	100	—
—	—	104	106	—	—	106	—	—	106	—	—	—
110	—	110	—	—	—	—	—	—	—	109	—	—
116	—	116	116	—	—	—	—	—	—	—	—	117
122	—	121	—	—	121	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	131	—
—	—	144	—	—	—	—	140	—	—	139	—	—
—	—	150	152	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	163	—	—	169	—	—	—	—	—	159	—
—	—	177	177	—	—	—	—	—	—	174	—	—
—	—	189(?)	—	—	—	—	—	—	—	193	185	—
—	—	199	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	209	—	—	—	—	—	—	—	210	—	—
—	—	218	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

fréquence. Nous les avons caractérisées par leur différence  $\Delta\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) avec la raie intense du mercure qu'elles entourent. Nous avons choisi cette forme de présenta-

tion, parce que elle fait ressortir deux propriétés caractéristiques de ces raies :

a) Elles sont situées symétriquement de part et

(1) BOLLA signale une bande  $5\ 130$ , mais l'attribue à la bande  $3\ 400$  excitée par le groupe  $2\ 622\text{ \AA}$  du mercure. Comme nous la retrouvons dans le visible il semble bien qu'il s'agisse d'une raie Raman réelle.

(2) KOHLRAUSCH, *Spektral Raman Effekt*, p. 49.

(3) HULUBEI, *C. R.*, 1931, 493, 155; LORD RAYLEIGH, *Nature*, 1931, 127, p. 125.

(4) MATUYAMA, *Nature*, 1933, 130, p. 58.

d'autre de la raie intense. Nous les distinguerons par les lettres *s* (stokes) et *a* (antistokes).

*b) On retrouve les mêmes différences de fréquences à partir de toutes les raies principales de diffusion.*

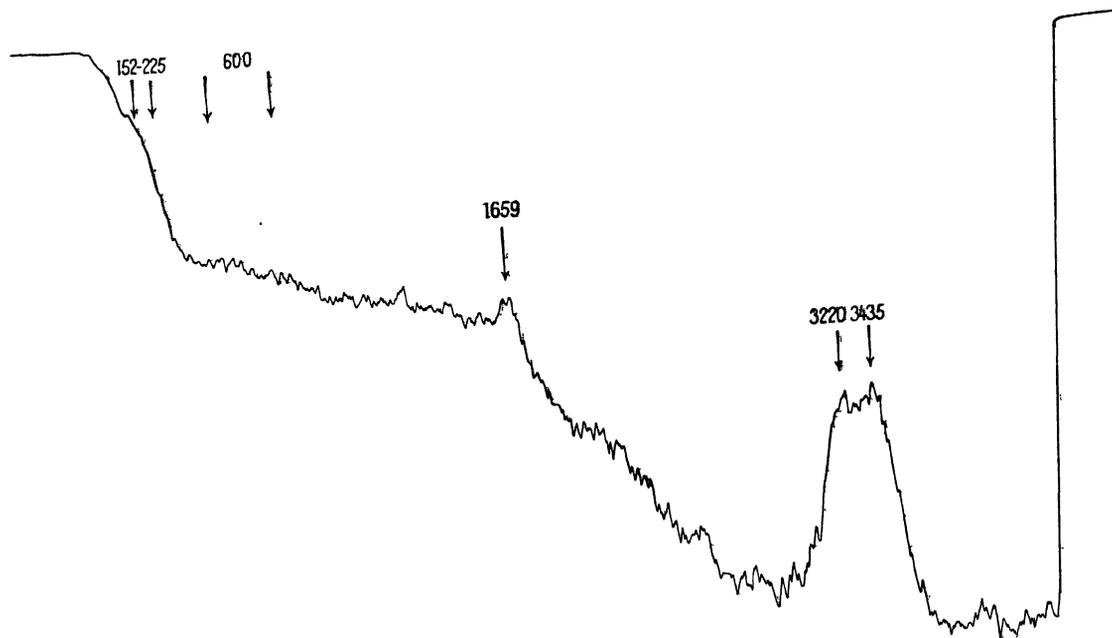


Planche 1.

Dans la première colonne se trouvent les raies observées par Hulubei à proximité de la raie 2537 (les raies observées autour du triplet 2650 sont difficiles à classer); dans la seconde, nos observations autour de la raie 4358 Å dans la région stokes; dans la troisième, les raies

correspondantes dans l'antistokes; dans la quatrième, les raies qui se rattachent à la raie 4046; dans la cinquième, celles qui se rattachent à 5461. Les colonnes 6-8 donnent les mesures correspondantes de Matuyama. On trouvera dans les trois dernières colonnes les raies

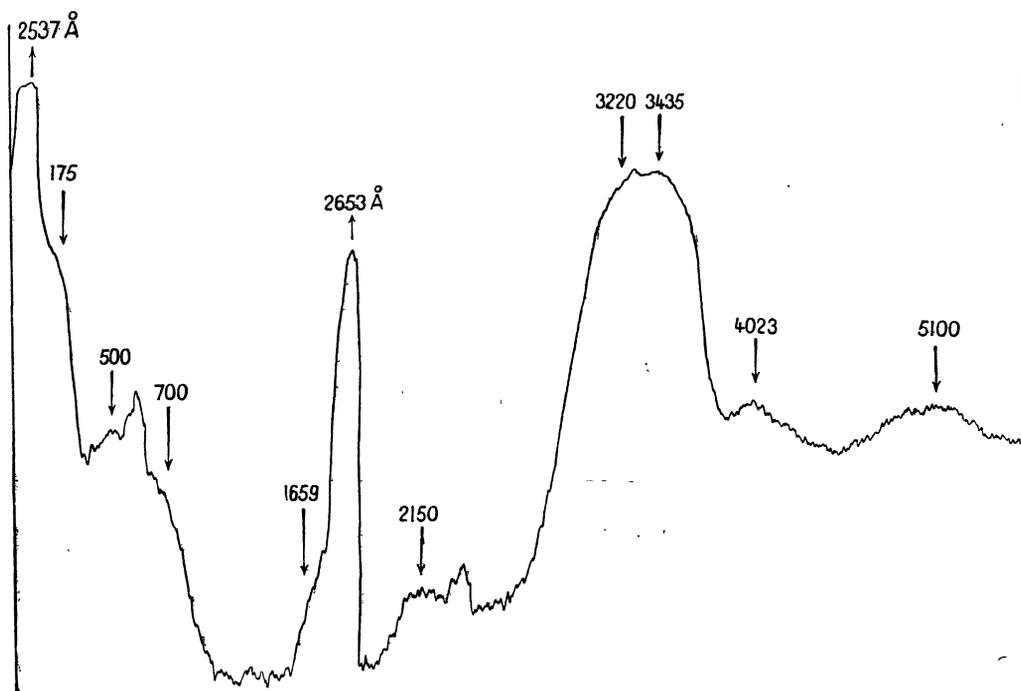


Planche 2.

provenant des molécules HgA, HgKr et HgX observées par O. Oldenberg (1).

On voit que la coïncidence entre les raies observées par Hulubei et par nous est parfaite, quoique nous n'ayons pas utilisé les mêmes spectrographes ni les mêmes plaques (Spectrographe Féry pour Hulubei, Bouty-Cojean pour nous). Nous avons fait varier la largeur de la fente pour éliminer une diffraction possible. De même, les conditions dans lesquelles travaillaient les brûleurs ont été différentes : celui de Hulubei était plongé dans l'eau, le nôtre n'était pas refroidi. Matuyama, enfin, a fait ses observations sur des décharges sans électrodes.

Les trois dernières colonnes du tableau II, contiennent les données qu'on possède sur les molécules à énergie de liaison très faibles (molécules de van der Waals) formées par un atome de mercure et un atome de gaz rare. On voit qu'aucune de ces molécules, ni même leur ensemble ne permet d'expliquer toutes les raies observées ici. A ma connaissance, on n'a pas encore observé dans cette région directement de raies de la molécule de van der Waals Hg<sup>2</sup>, mais on peut déduire de certaines de nos raies un quantum de vibration d'environ 20 cm<sup>-1</sup>, qui s'accorde bien avec la fréquence de cette molécule (2) (cf. tableau III) :

TABLEAU III.

$\Delta\nu =$	17	37	59	(80)	101	121	144	163	177	199	218
$\Delta(\Delta\nu) =$		20	22	(21)	21	21	23	19	14	22	21

On trouvera sur la planche 3 un microphotogramme de ces raies faibles, avec une sensibilité et une dispersion très fortes. Un second microphotogramme (planche 4), dont la dispersion et la sensibilité sont du même ordre que pour le premier, analyse la bande de l'eau 152-225 cm<sup>-1</sup>.

On voit immédiatement que cette bande ne peut pas être confondue avec les raies de mercure, d'autant plus qu'on ne l'observe jamais dans les spectres directs du brûleur.

Bolla signale une bande de faible intensité située vers 60 cm<sup>-1</sup> qui, d'après ses microphotogrammes, ne paraît pas appartenir au mercure. Nous n'avons pas pu l'observer, car elle se trouve trop près de la raie 2 537A que nous n'avons pas absorbés par la vapeur de mercure après sa diffusion par l'eau.

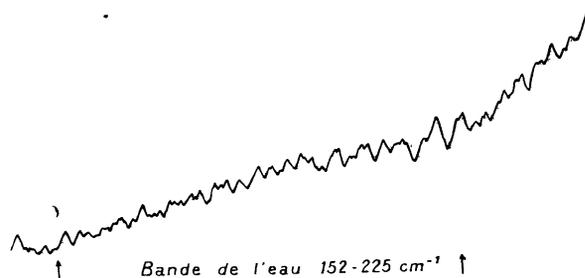
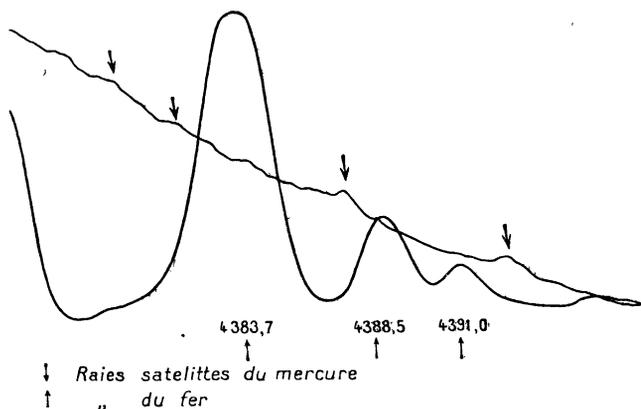
4. Discussion des résultats expérimentaux. —

A. Bandes intramoléculaires. - On sait, d'après Denisson (3), que les molécules triatomiques non linéaires, comme l'eau, possèdent trois modes fondamentaux de vibration : un mode de vibration symétrique, désigné par l'indice  $\pi$ , dans lequel les deux hydrogènes se rapprochent et s'éloignent en même temps de l'atome d'oxygène; un mode de vibration antisymétrique, désigné par l'indice  $\sigma$ , dans lequel il y a un écart d'une demi-période entre les mouvements des deux atomes d'hydrogène; enfin, un troisième mode (indice  $\delta$ ) que nous appellerons vibration en ciseaux, et qui est une variation de l'angle des deux valences HOH (fig. 2).

A l'aide des fréquences de ces vibrations fondamentales que nous désignerons par  $\omega_\pi$ ,  $\omega_\sigma$  et  $\omega^\circ$ , on peut représenter en première approximation tout le spectre de vibration de la molécule d'eau. Soit  $\nu$  une fréquence quelconque du spectre de vibration. On a toujours pour un système à trois fréquences fondamentales,

$$\nu = v_\pi \omega_\pi^\circ + v_\sigma \omega_\sigma^\circ + v_\delta \omega_\delta^\circ \quad (1)$$

où  $v_\pi$ ,  $v_\sigma$ ,  $v_\delta$  sont des nombres entiers (0, 1, 2...) indiquant l'ordre des harmoniques des fréquences fondamentales.



Planches 3 et 4.

Cette formule classique doit être modifiée dans le cas des molécules, car les forces de valence ne sont pas simplement élastiques, d'où des vibrations anharmoniques. D'autre part, il existe, en seconde approximation, un couplage entre les différents modes de

(1) O. OLDENBERG, Z. Physik, 1929, 55, p. 1.

(2) H. KUHN, Z. Phys., 1931, 72, p. 462.

(3) DENNISSON, Rev. of Modern. Phys., 1931, 3, p. 280.

vibration. On obtient une représentation plus correcte à l'aide d'une forme bilinéaire :

$$\nu = \sum_i v_i \omega_i^0 + \sum_{ik} v_i v_k a_{ik} \quad \text{avec} \quad a_{ik} = a_{ki} \quad (2a)$$

c'est-à-dire 
$$\nu = \sum_i v_i \left( \omega_i^0 + \sum_k v_k a_{ik} \right). \quad (2b)$$

ou enfin 
$$\nu = \sum_i v_i \omega_i.$$

Les  $a_{ik}$  sont des coefficients numériques mesurant l'anharmonicité; les  $\omega_i$  sont définis par

$$\omega_i = \omega_i^0 + \sum_k v_k a_{ik}. \quad (3)$$

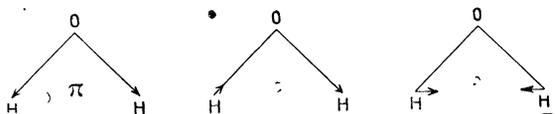


Fig. 2.

Dans une série de travaux remarquables, Mecke et ses collaborateurs (1) ont analysé le spectre infrarouge de la vapeur d'eau, et ont montré que les trois fréquences fondamentales de ce spectre sont données par les formules suivantes :

$$\left. \begin{aligned} \omega_\pi &= 3\,795 - 39(v_\sigma + v_\pi) & \omega_\sigma &= 3\,670 - 70(v_\sigma + v_\pi) \\ \omega_\delta &= 1\,615 - 20(v_\sigma + v_\pi + v_\delta) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Cette représentation, quoique reproduisant assez bien les fréquences observées, ne satisfait pas à la condition de symétrie  $a_{ik} = a_{ki}$ .

C'est pourquoi nous avons légèrement modifié les formules de Mecke en écrivant (2)

$$\left. \begin{aligned} \omega_\pi &= 3\,795 - 40v_\sigma - 50v_\pi - 10v_\delta \\ \omega_\sigma &= 3\,670 - 50v_\sigma - 71v_\pi - 10v_\delta \\ \omega_\delta &= 1\,615 - 10v_\sigma - 10v_\pi - 19,5v_\delta \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Comme nous disposons de trois constantes de plus que Mecke, l'accord avec l'expérience est meilleur (3).

On peut confirmer les formules de Mecke en calculant, à l'aide de la fréquence symétrique, la chaleur de dissociation de l'eau en atomes : on obtient une valeur très satisfaisante et en bon accord avec les résultats d'autres auteurs et d'autres méthodes et en particulier avec les résultats généraux de V. Henri (4) sur la dissociation des oxydes (La fréquence antisymétrique donne une chaleur de dissociation absurde, l'extrapolation de Morse n'étant applicable qu'à des fréquences symétriques.) Le seul point faible de l'analyse de Mecke

était le fait que la fréquence  $\omega_\pi$  ne se retrouve pas dans le spectre infrarouge de l'eau et doit être déduit des combinaisons. Mais Cabannes et de Riols (l. c.) ont trouvé dans le spectre Raman de la vapeur d'eau une bande à  $3\,630 \text{ cm}^{-1}$  et d'autre part Weizel a montré que si l'on pousse l'approximation au second ordre, on trouve que cette fréquence est inactive dans l'infrarouge (1).

On connaît donc maintenant avec certitude les fréquences fondamentales et leurs combinaisons dans la molécule d'eau à l'état gazeux.

Collins (2) et B. Stansfeld (3) ont établi une correspondance univoque entre les différentes bandes infrarouges de l'eau liquide et celles de la vapeur d'eau. Nous connaissons donc les valeurs des coefficients  $v_i$  des formules 1-4 représentant les diverses bandes de l'eau liquide; les  $\nu$  sont donnés par l'expérience; en appliquant la formule 1 à trois bandes différentes, nous obtenons trois équations linéaires indépendantes pour les  $\omega_i$ , d'où nous déduisons (avec une légère incertitude résultant de l'étalement des bandes et du fait qu'on repère le maximum de la bande et non l'emplacement de la branche Q) les valeurs  $\omega_\pi = 3\,400$ ,  $\omega_\sigma = 3\,200$  et  $\omega_\delta = 1\,600 \text{ cm}^{-1}$ . Le spectre Raman montre les trois fréquences  $1\,659$ ,  $3\,221$  et  $3\,435$ . On voit donc que l'accord est très bon. Plazcek a montré récemment que les trois fréquences fondamentales doivent être observables dans l'effet Raman (4).

Une série de détails confirme l'attribution de  $3\,221$  à la fréquence  $\pi$  et de  $3\,435$  à la vibration  $\sigma$ . (La correspondance entre  $1\,659 \text{ cm}^{-1}$  dans le liquide et  $1\,645$  dans le gaz (5) est hors de doute.)

1. Comme nous l'avons indiqué plus haut, la bande  $\omega_\pi = 3\,600 \text{ cm}^{-1}$  n'apparaît pas dans le spectre infrarouge de la vapeur d'eau. Par contre, la bande  $\omega_\sigma = 3\,756 \text{ cm}^{-1}$  est très intense. De même, dans le spectre infrarouge de l'eau liquide, une seule bande est observable, située vers  $3\,390 \text{ cm}^{-1}$  (3) : elle s'identifie avec notre bande  $3\,435 \text{ cm}^{-1}$  qui est par conséquent la bande  $\omega_\sigma$  de l'eau liquide.

2. Cabannes et Rousset (6), puis Cabannes et de Riols (7) ont indiqué que le degré de dépolarisation n'est pas le même pour la bande  $3\,200$  que pour la bande  $3\,435 \text{ cm}^{-1}$ . Ils ont trouvé  $\rho = 0,3$  pour  $3\,435$  et montré que  $\rho$  est encore plus petit pour  $3\,200$ . Il en résulte que les deux bandes ne peuvent pas être les deux branches  $P$  et  $R$  d'une même bande de rotation-vibration, comme l'avait pensé Kastler (8), mais correspondent à deux modes de vibration différents. Comme, d'après la

(1) WEIZEL, *Z. Physik*, 1934, **88**, p. 214.

(2) COLLINS, *Phys. Rev.*, 1925, **26**, p. 771 et 1930, **36**, p. 305.

(3) R. STANSFELD, *Z. Phys.*, 1932, **74**, p. 460.

(4) PLAZCEK, *Handbuch der Radiologie*, VI, 2<sup>e</sup> édition, 1934, p. 271. Comme le montre le tableau I, Plazcek n'a que partiellement raison, car  $1\,650$  est beaucoup plus faible que les deux autres bandes fondamentales.

(5) B. STANSFELD, *loc. cit.*

(6) CABANNES et ROUSSET, *Annales de Physique*, 1933, **49**, p. 271.

(7) CABANNE et DE RIOLS, *loc. cit.*

(8) KASTLER, *Comptes rendus*, 1931, **192**, p. 103.

(1) MECKE, *Z. Physik*, 1933, **81**, p. 313; MECKE et BAUMANN, *ibid.*, p. 445; FREUDENBERG et MECKE, *ibid.*, p. 465.

(2) MAGAT, *Comptes Rendus*, 1933, **197**, p. 1216.

(3) Le tableau donné dans cette note contenant une certaine quantité de fautes typographiques, nous le publierons bientôt à nouveau.

(4) V. HENRI, *Conférences à l'Institut Henri Poincaré*, 1933.

théorie (1), la vibration la plus symétrique possède le degré de dépolarisation le plus faible, ceci confirme notre hypothèse que 3 435 correspond à la vibration  $\sigma$  et 3 220 à une vibration  $\pi$ .

3. Stansfeld (2) et Freyman (3) ont observé que si la température s'abaisse, (ce qui correspond à un accroissement du champ moléculaire environnant), les fréquences de toutes les bandes infra-rouges appartenant à

des groupements OH diminuent. Le même phénomène se produit lors du passage de l'état gazeux à l'état liquide. Les valeurs de fréquences que nous trouvons pour les vibrations fondamentales confirment cette loi générale.

Nous donnons dans le tableau suivant (tableau IV), l'analyse des bandes de combinaison des trois fréquences fondamentales :

TABLEAU IV.

FRÉQUENCES de la vapeur d'eau en $\text{cm}^{-1}$ (obs.).	COMPOSITION de ces fréquences $v_\sigma, v_\pi, v_\delta$	FRÉQUENCES de l'eau liquide en $\text{cm}^{-1}$ (obs.).	MÉTHODE d'observation.	FRÉQUENCES de l'eau liquide en $\text{cm}^{-1}$ (calc.).	$\Delta_{\text{calc.}} - \text{obs.}$
1 595 (I)	0 0 1	1 659	R	1 659	
1 643 (R)					
(3 600) (I)	0 1 0	3 221	R	3 221	
3 630 (R)					
3 756 (I)	1 0 0	3 435	R	3 435	
		3 388	I		
		5 118 $\pm$ 100 (1)	I		
5 332 (I)	1 0 1	5 090	R	5 091	— 4
7 253 (I)	1 1 0	6 780 $\pm$ 220	I	6 656	— 114
8 807 (I)	1 1 1	8 330 $\pm$ 330	I	8 315	— 15
10 612 (I)	1 2 0			(9 877)	
11 032 (I)	3 0 0	10 204 $\pm$ 220	I	10 305	101
12 151 (I)	1 2 1		I	(11 536)	
12 565 (I)	3 0 1	11 830 $\pm$ 140	I	11 964	134
13 831 (I)	1 3 0		I	(13 098)	
14 319 (I)	3 1 0	13 020 $\pm$ 200	I	13 526	526

(1) Limites de précision indiquées par SUHRMANN et BREYER, *Z. Phys. Chem. A.* 1933, 20, 17.

Dans la première colonne se trouvent les fréquences infra-rouges et Raman des bandes de la vapeur d'eau, dans la seconde, les coefficients  $v_\sigma, v_\pi, v_\delta$  d'après Mecke (l. c.); dans la troisième, les fréquences  $\nu_{\text{liq.}}$  observées; dans la quatrième, la méthode avec laquelle on les a observées (I-infrarouge. R-Raman), la cinquième donne les valeurs des fréquences calculées par nous pour l'eau liquide.

Remarquons que dans le spectre infra-rouge de l'eau liquide, pour  $v_\sigma + v_\pi = n$ , les bandes avec  $v_\sigma = 1$  sont les moins intenses, contrairement à ce que Mecke (l. c.) avait observé pour le gaz. Les grandes valeurs positives de  $\Delta$  pour les harmoniques supérieures sont dus à l'emploi de la formule (1), qui ne tient pas compte de l'anharmonicité.

**B. Bandes intermoléculaires.** — On peut remarquer qu'un certain nombre des bandes observées qui se trouvent dans le tableau I ne trouvent pas leur place

dans le tableau IV. Ce sont les bandes 60, 175, 500, 740, 2150, 4000  $\text{cm}^{-1}$ , auxquelles il faut encore ajouter les bandes observées par Ellis (1) dans l'infrarouge 5590 et 5750  $\text{cm}^{-1}$  (2). Nous pensons que ces bandes sont dues à l'association des molécules d'eau entre elles : ce sont des fréquences extérieures ou intermoléculaires, ou encore des combinaisons de ces bandes intermoléculaires avec les bandes intramoléculaires. Nous allons examiner cette question de plus près.

**I. Bande 152-225  $\text{cm}^{-1}$ .** Plusieurs auteurs ont admis à maintes reprises (3) que la fréquence d'association de l'eau est située vers 600 ou même 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Une fréquence si élevée nous paraît a priori peu probable. Quoi qu'il soit impossible de tirer des conclusions quantitatives sur les fréquences de molécules ou quasi-molécules, en considérant leur énergie de dissociation, on peut dire néanmoins, qu'il est fort improbable qu'elles possèdent un premier quantum de vibration dont l'énergie soit un cinquième ou un tiers de

(1) Le degré de dépolarisation  $\rho = 0,3$  est très faible, on s'attendrait plutôt pour une fréquence asymétrique à un  $\rho$  voisin de 6/7. La petitesse de la valeur observée est due probablement à une structure quasi cristalline locale de l'eau.

(2) STANSFELD, *Z. Physik*, 1932, 74, p. 466.

(3) FREYMAN, *Annales de Physique*, 1933, 20, p. 243.

(1) ELLIS, *Phys. Rev.*, 1931, 38, p. 582.

(2) ELLIS indique que l'intensité des deux bandes est à peu près la même; par contre SUHRMANN et BREYER, *Z. phys. Chemie*, A. 1933, 20, 17 ont pu retrouver la bande 5590 mais pas la bande 5750, qui est donc probablement plus faible.

(3) Par exemple SUHRMANN et BREYER, *loc. cit.*

l'énergie de dissociation. Or l'énergie d'évaporation de l'eau qui est de 10Kcal est l'énergie d'arrachement d'une molécule à tout le complexe des molécules environnantes; à une fréquence de  $600 \text{ cm}^{-1}$  correspond une énergie de 1,7Kcal, à  $1000 \text{ cm}^{-1}$  2,9Kcal., ce qui paraît impossible.

Si nous admettons d'autre part que la vibration de deux ou plusieurs molécules, formant un complexe ou une quasi-molécule, est qualitativement analogue à une vibration intra-moléculaire, nous pouvons appliquer la formule empirique de Morse (1) qui relie la distance des centres des atomes  $r_0$  et la fréquence  $\omega$ .

$$\omega r_0^3 = 3\,000 \text{ cm}^{-1} \quad (6)$$

En posant  $r_0 = 2,72 \text{ \AA}$ , on trouve  $\omega = 150 \text{ cm}^{-1}$ .

Nous avons essayé de calculer la fréquence de vibration relative de deux molécules d'eau  $\omega_A$  en nous fondant sur le modèle de Bernal et Fowler (2). Nous donnerons les détails de ce calcul dans la seconde partie de ce travail. Indiquons ici que, d'après ce modèle, chaque molécule d'eau liquide est entourée de quatre molécules occupant les coins d'un tétraèdre. (fig. 3)

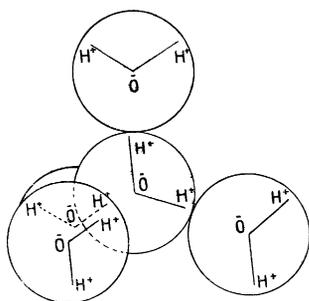


Fig. 3.

Le potentiel mutuel total de deux molécules peut alors s'écrire en première approximation

$$U = -F(r) - \frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^n} \quad (7)$$

avec  $\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r_0} = 0$  pour  $r_0 = 2,72 \text{ \AA}$

d'où l'on déduit

$$\frac{nB}{r^{n+1}} = \frac{6A}{r^7} + F'(r)$$

$F(r)$  est une fonction des charges réparties sur les molécules que nous avons essayé de calculer.  $A$  est la constante de l'attraction van der Waals que Slater et Kirkwood (3), London et Eizenschitz (4) ont calculé par la théorie quantique.  $n$  a été évalué approximativement par deux méthodes différentes.

Connaissant les forces et la masse de la molécule

(1) MORSE, *Phys. Rev.*, 1929, **34**, p. 57.

(2) BERNAL and FOWLER, *J. Chem. Phys.*, 1933, **1**, p. 515.

(3) SLATER and KIRKWOOD, *Phys. Rev.* (2), 1931, **37**, p. 682.

(4) LONDON and EISENSCHITZ, *Z. Phys.*, 1930, **60**, p. 431; LONDON, *Z. phys. Chem.* (B), 1930, **11**, p. 222; *Z. Physik*, 1930, **63**, p. 245.

d'eau nous avons trouvé  $\omega_A = 200 \text{ cm}^{-1}$ . Si l'on change  $n$  ainsi que le modèle électrostatique entre d'assez larges limites. l'ordre de grandeur de  $\omega_A$  ne change pas.

Il reste à discuter la présence d'une pareille bande dans l'effet Raman.

On sait que l'intensité de la raie Raman dépend de la grandeur  $\frac{\partial \alpha_{ik}}{\partial q_k}$  où  $\alpha_{ik}$  est une composante du tenseur

de polarisabilité et  $q_k$  la coordonnée variable pendant l'oscillation. Dans notre cas,  $q_k$  est la distance des deux molécules. Il s'agit donc de savoir si  $\alpha$  est fonction des champs moléculaires électriques environnants ou non.

Trois faits expérimentaux semblent démontrer que,  $\alpha$  est réellement fonction du champ moléculaire environnant, c'est-à-dire de la distance entre molécules voisines :

1. Le déplacement des bandes d'absorption ultraviolettes quand on passe de l'état gazeux à l'état liquide, ou de la solution dans un solvant inactif (sans moment électrique) à la solution dans un solvant possédant un moment électrique élevé. Ainsi, le maximum de la bande d'absorption de l'acétone, située dans le gaz entre  $2820$  et  $2720 \text{ \AA}$ , (1) se trouve, en solution dans l'hexane à  $2790 \text{ \AA}$  (2), dans l'acétone liquide à  $2745 \text{ \AA}$ , dans l'eau à  $2645 \text{ \AA}$  (3). Ce déplacement entraîne naturellement une variation de  $\alpha$ .

2. La variation de la réfraction moléculaire de l'eau et d'autres molécules polaires quand on passe de l'état gazeux à l'état liquide, variation qui est beaucoup moindre pour les corps ne possédant pas de moment électrique permanent.

Dans la première colonne du tableau V on trouve les substances en question ; dans la seconde colonne leur état physique ; dans la troisième l'indice de réfraction ; dans la quatrième les densités. La cinquième colonne contient la réfraction moléculaire ; la sixième la différence, en pour 100, entre sa valeur pour le gaz et pour le liquide ; la septième contient la longueur d'onde utilisée et la huitième enfin la température.

3. Une troisième manière d'établir l'influence du champ moléculaire sur la polarisabilité est l'étude de l'action de la pression sur la réfraction moléculaire. Là aussi, on peut déduire des expériences de Mascart (4), de Röntgen et Zehnder (5), et d'autres, que, pour l'eau, la réfraction moléculaire décroît de  $3,7123$  à  $3,7119$  quand la pression passe de  $1 \text{ atm.}$  à  $10 \text{ atm.}$  et la densité de  $0,998823$ , à  $0,99872$  (extrapolation) Par contre, Poulter, Ritchey et Benz (6) trouvent que la réfraction moléculaire ne varie pas pour l'huile de paraffine (moment électrique nul) lorsqu'on augmente la pression de  $1 \text{ atm.}$  à  $13\,585 \text{ atm.}$  (variation de la densité de  $0,8706$  à  $1,069$ ).

(1) C.-W. PORTER et C. IDDINGS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1926, **48**, p. 40.

(2) SCHEIBER, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1926, **59**, p. 2617.

(3) RICE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, **42**, p. 727.

(4) MASCART, *C. R.*, 1874, **128**, p. 801.

(5) RONTGEN et ZEHNDER, *Wied. Ann.*, 1898, **44**, p. 41.

(6) POULTER, RITCHEY et BENZ, *Phys. Rev.*, 1932, **41**, p. 366.

TABLEAU V

SUBSTANCE	ÉTAT	$n$	$d$	$R = \frac{4\pi}{3} N\alpha$	$\Delta R$ pour 100	$\lambda$	$t^\circ$
H <sup>2</sup> .....	gaz	1,0001390 <sup>(1)</sup>	8,987 10 <sup>-3</sup> <sup>(2)</sup>	2,079	— 0,3	5 780	0
	liquide	1,0974 <sup>(3)</sup>	7,097 10 <sup>-2</sup> <sup>(4)</sup>	2,073			— 252,83°
N <sup>2</sup> .....	gaz	1,0002976 <sup>(1)</sup>	1,2506 10 <sup>-3</sup> <sup>(5)</sup>	4,446	— 0,5	5 893	0
	liquide	1,19873 <sup>(3)</sup>	0,8075 <sup>(6)</sup>	4,421			— 195,8°
CCl <sup>4</sup> .....	gaz	1,46112 <sup>(3)</sup>	1,5939 <sup>(9)</sup>	26,60 <sup>(7)</sup>	— 0,5	5 893	20°
	liquide			26,48			150°
H <sup>2</sup> O.....	gaz	1,35381 <sup>(10)</sup>	0,999·68 <sup>(11)</sup>	3,766 <sup>(7)</sup>	— 1,5 <sup>(1)</sup>	5 893	0°
	liquide			3,714			98°
	liquide			3,707			

(<sup>1</sup>) SCHEEL, *Verh. D. phys. Ges.*, 1907, 9, p. 24.

(<sup>2</sup>) MORLEY, *Z. phys. Chem.*, 1896, 20, p. 271.

(<sup>3</sup>) H. AUGUSTIN, *Ann. der Physik* (<sup>4</sup>), 1915, 46, p. 435. Il est important de prendre les indices de réfraction par rapport au vide. La plupart des Tables donnent, sans le signaler, les indices de réfraction par rapport au gaz.

(<sup>4</sup>) KAMMERLING ONNES, CROMMELIN et CATH, *Comm. Phys. Lab. Leyde*, 1917, 151 c, (interpolé).

(<sup>5</sup>) Moyenne de plusieurs déterminations, Landolt Börstein, 1923, 1, p. 270.

(<sup>6</sup>) MATHIAS KAMMERLING ONNES et CROMMELIN, *Comm. Phys. Lab. Leyde*, 145 c, 1914.

(<sup>7</sup>) HOLEMANN et GOLDSCHMIDT, *Z. physik Chem.* B, 1934, 24, p. 199.

(<sup>8</sup>) et (<sup>9</sup>). Moyenne de divers auteurs.

(<sup>10</sup>) FLATOW, *Ann. der Phys.*, 1905, 12, p. 86.

(<sup>11</sup>) LANDOLT BÖRNSTEIN.

On voit donc qu'on peut s'attendre à trouver dans le spectre Raman de l'eau une fréquence de vibrations intermoléculaire. Par contre, la présence d'une pareille fréquence est peu probable dans le spectre infrarouge, parce qu'il s'agit d'une vibration quadrupolaire. (Le moment électrique total d'un groupe de cinq molécules est nul en moyenne).

**II. Bandes de 500 cm<sup>-1</sup>.** — Bernal et Fowler ont montré que, pour rendre compte de la constante diélectrique de l'eau liquide, il faut admettre qu'une faible partie seulement des molécules (un quart environ) peut s'orienter librement. D'autre part, comme Rousset (<sup>1</sup>) l'a rappelé il y a quelque temps, la raie de Rayleigh et la raie 1650 cm<sup>-1</sup> de l'eau ne sont pas entourées de spectres de rotation, parce que, comme nous le montrerons en détail dans la seconde partie de ce travail, les rotations sont presque complètement supprimées, sauf celle qui se produit autour de l'axe de symétrie de la molécule. Les rotations deviennent des oscillations dans le champ des molécules voisines, oscillations dont la fréquence observable dans le spectre Raman est difficile à calculer avec précision; mais on ne se trompera pas beaucoup en l'évaluant à 500 cm<sup>-1</sup> ce qui correspondrait à la bande trouvée. Cette fréquence apparaît dans le spectre Raman de l'eau avec une intensité moindre que la bande de 200 cm<sup>-1</sup>, ce qui pourrait s'expliquer par le fait que le champ varie plus lentement dans le sens longitudinal. *Par contre cette oscillation provoque un changement du moment électrique et peut, par conséquent, conduire à des bandes observables dans l'infrarouge.* D'après Ellis (*l. c.*) on trouve des indications, fort imprécises d'ailleurs, au sujet d'une pareille bande dans le livre de Rawlins et

(<sup>1</sup>) ROUSSET, *C. R.*, 1934, 498, p. 1227.

Taylor: « Infrared Analysis of Molecular Structure ». Nous désignerons cette fréquence par  $\omega_T$ .

**III. Autres bandes avec des composantes intermoléculaires.** — Toutes les bandes du spectre infrarouge ou Raman de l'eau liquide, qui ne peuvent pas être rangées dans le tableau IV (à l'exception de la bande 60 cm<sup>-1</sup>), sont des combinaisons de ces fréquences intermoléculaires, soit entre elles, soit avec des fréquences intramoléculaires. Nous les avons groupées dans le tableau suivant, dont la première colonne contient les fréquences observées, la seconde leurs intensités d'après Bolla et nous mêmes la troisième leur composition et la quatrième leurs positions calculées.

TABLEAU VI.

FRÉQUENCES observées cm <sup>-1</sup>	INTENSITÉ	COMPOSITION des fréquences. $v_\sigma v_\pi v_\delta v_A v_T$	FRÉQUENCES calculées cm <sup>-1</sup> .
175	Ff	0 0 0 1 0	200
500	f	0 0 0 0 1	500
740	f	0 0 0 1 1 <sup>(?)</sup>	700
2 135	ff	0 0 1 0 1	2 150
4 023	f	1 0 0 0 1	3 950
5 590	f	1 0 1 0 1	5 585
5 750	ff(?)	1 0 1 1 1	5 780

(Ff, moyenne; f faible; ff, très faible).

**IV. Bandes de 60 cm<sup>-1</sup>.** Cette bande est probablement due à la rotation autour de l'axe de symétrie de la molécule H<sup>2</sup>O, seule rotation possible dans le champ

électrostatique des molécules environnantes. On peut sans difficulté calculer la fréquence qui correspondrait à cette rotation dans le spectre Raman de la vapeur d'eau. D'après Teller et Plazcek <sup>(1)</sup> on trouve, pour la première raie de la branche *P*, la fréquence

$$\nu_{J-1}^J = 2JB \quad (8)$$

$$\text{où } B = \frac{h^2}{8\pi^2 I_a},$$

$$I_a = \text{moment d'inertie} = 0,995 \cdot 10^{-40};$$

d'où  $B = 27,8$  ou  $\nu_0^1 = 56,6 \text{ cm}^{-1}$ .

On peut s'attendre avec Debye <sup>(2)</sup> à une augmentation légère de la fréquence de rotation dans un champ électrostatique, parce que le champ augmente généralement l'écart entre le niveau fondamental de rotation ( $J=0$ ) et le premier état de rotation ( $J=1$ ).

**5. Conclusion.** — Nous avons découvert indépendamment de Bolla les bandes de l'eau  $500 \text{ cm}^{-1}$  et  $200 \text{ cm}^{-1}$ . Nous avons établi leur réalité en les sépa-

<sup>(1)</sup> TELLER et PLAZCEK. *Z. Physik*, 1933, **81**, p. 209.

<sup>(2)</sup> DEBYE, *Polare Molekeln*, 1929, p. 162.

rant nettement des raies satellites du mercure situées entre  $30$  et  $240 \text{ cm}^{-1}$ . Nous avons catalogué ces raies de mercure et établi quelques lois qui les caractérisent.

Nos résultats sont en accord avec ceux de Bolla, sauf pour la bande  $3630$ , que nous ne trouvons sur aucun de nos clichés faits entre  $12^\circ$  et  $18^\circ \text{ C}$ . L'origine de cette divergence demeure mystérieuse.

Nous avons été amenés à distinguer les vibrations intramoléculaires de la molécule  $\text{H}_2\text{O}$  et les vibrations intermoléculaires des quasi-molécules, complexes formés de plusieurs molécules d'eau. Des formules de combinaisons permettent de calculer toutes les fréquences observées à partir des trois fréquences fondamentales intramoléculaires et des deux fréquences intermoléculaires.

Je suis heureux de pouvoir exprimer ici ma profonde reconnaissance à M. Langevin qui a mis à ma disposition les moyens de son Laboratoire au Collège de France, ainsi qu'à M. E. Bauer pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, pour son aide bienveillante et pour de nombreuses discussions.

Je remercie vivement MM. Courtines et Féry pour de nombreux conseils qu'ils m'ont donnés et tous mes autres camarades de Laboratoires pour les services qu'ils m'ont rendus au cours de ce travail.

Manuscrit reçu le 5 mai 1934.