

**LES RAIES OU BANDES D'ABSORPTION INTERSTELLAIRE
NON ENCORE IDENTIFIEES ET LEURS RAPPORTS
AVEC L'OPTIQUE DES CORPS SOLIDES
AUX TRES BASSES TEMPERATURES**

§ 1. — La question de l'absorption interstellaire suscite actuellement en Astronomie un intérêt considérable¹⁾. C'est ainsi qu'en juillet 1937, la première conférence internationale d'Astrophysique réunie à Paris avait pris ce problème comme sujet de travail ; les exposés et discussions qui ont duré une semaine ont été publiés en un volume de 260 pages constituant le premier numéro des Annales d'Astrophysique.

Au dernier Congrès de l'Union Astronomique Internationale en août 1938, un colloquium consacré à l'absorption interstellaire a réuni également tous les spécialistes qui se trouvaient à Stockholm (Stebbins, Bok, Merrill, Schalén, Becker, Schoenberg, Baade, J. S. Plaskett, etc.). A ce Congrès, l'U. A. I. a d'ailleurs constitué une nouvelle commission (N^o 34) intitulée « Commission de la matière interstellaire ».

Comme on le sait, l'absorption interstellaire se manifeste essentiellement sous trois formes :

- a) une absorption par raies ou bandes ;
- b) une absorption générale indépendante de la longueur d'onde ;
- c) une absorption continue sélective donnant lieu au « rougissement » des astres éloignés.

Les deux effets b et c sont dus à la diffusion et à l'absorption par les agglomérations d'atomes et de molécules*), les grosses poussières faisant simplement effet d'écran (absorption générale uniforme), les poussières fines donnant lieu à une diffusion sélective.

Dans cet exposé, il s'agira seulement des raies et des bandes d'absorption interstellaire et de leur interprétation physique.

§ 2. — Les observations dans ce domaine ont surtout progressé grâce aux travaux de P. W. Merrill, Th. Dunham Jr., et C. S. Beals. On a constaté la présence des atomes de CaII, Ca, Na, K et TiII, dans l'espace interstellaire, caractérisés respectivement par leurs raies de résonance

CaII : raies H et K ;

Ca : raie λ 4226 Å ;

Na : raies D et doublet λ 3302 Å ;

K : raie λ 7699 Å ;

TiII : raies $\lambda\lambda$ 3384, 3242, 3229, 3073, 3066 et 3057 Å.

*) Ainsi que par les électrons, atomes et molécules eux-mêmes (absorption indépendante de la longueur d'onde pour les électrons ; diffusion de Rayleigh en λ^{-4} pour les atomes et molécules).

A côté de ces raies bien identifiées*), on a observé plusieurs lignes dont on ne connaît pas encore l'origine. Ce sont :

- a) quatre raies fines (Dunham) en $\lambda\lambda$ 3934.3, 3957.7, 4232.6 et 4300.3 Å ;
- b) six raies plutôt larges et à bord diffus (Merrill) en $\lambda\lambda$ 5780.4, 5796.9, 6203.0, 6263.0, 6283.9 et 6613.9 Å ;
- c) une bande symétrique d'une largeur d'environ 40 Å dont le centre a la longueur d'onde approximative λ 4430.5 (C. S. Beals et B. H. Blanchet).

Comme les raies ultimes de tous les atomes (du moins de tous ceux ayant une abondance cosmique appréciable) sont bien connues et qu'aucune coïncidence ne se présente avec les onze raies interstellaires d'origines inconnues, il paraît bien certain que l'on doit renoncer à une interprétation atomique.

Deux hypothèses ont été mises en avant jusqu'à présent :

- a) certaines des raies stationnaires seraient dues à des molécules interstellaires.
- b) ces raies seraient dues à des poussières interstellaires à très basse température.

Avant de discuter ces deux hypothèses, il est bon de se rappeler sommairement quelles conditions physiques règnent dans l'espace interstellaire²⁾.

§ 3. — Celles-ci sont assez compliquées, l'espace interstellaire étant aussi loin qu'on peut se l'imaginer de l'équilibre thermodynamique. Si, comme l'a fait Eddington³⁾ on calcule la densité d'énergie rayonnante E reçue de l'ensemble des étoiles en un point de l'espace, on trouve :

$$E \cong 7,7 \cdot 10^{-13} \text{ ergs cm}^{-3}$$

ce qui, par la formule de Stefan, correspondrait à une température effective $T_1 = 3,18^\circ\text{K}$. Ce serait la température que prendrait un thermomètre noir placé en un point de l'espace interstellaire.

Mais cette température T_1 n'a qu'un sens extrêmement limité. En particulier, si la matière considérée a une absorption fortement sélective en λ , il faut, comme l'a fait Ch. Fabry, introduire une « température équivalente » T_λ , telle que pour la longueur d'onde considérée, la densité effective de rayonnement interstellaire soit égale à la radiation en équilibre à la température T_λ . On obtiendra aisément les valeurs suivantes de T_λ (tableau I) :

TABLEAU I

λ	T_λ	λ	T_λ
600 Å	4707°K	5 μ	81.2°K
2.000 Å	1750°K	10 μ	47.0°K
3.000 Å	1268°K	50 μ	9.3°K
4.000 Å	967°K	100 μ	5.0°K
6.000 Å	690°K	500 μ	1.0°K
10.000 Å	414°K	1000 μ	0.54°K

Un calcul très simple montre aussi qu'au point de vue densité globale de rayonnement, on peut remplacer la source complexe de radiations (ensemble des étoiles de températures effectives diverses) par une source unique de température

*) Il subsiste un léger doute en ce qui concerne l'attribution de la raie λ 4226 à Ca, quoique l'identification paraisse extrêmement probable.

$T_0 \cong 10.000^\circ$, le rayonnement de cette source ayant un facteur de dilution $\delta \cong 10^{14}$.

La température équivalente T_λ devra être appliquée chaque fois que l'on considérera une distribution régie par une absorption sélective. Nous en verrons des exemples plus loin.

Enfin, il y a lieu d'envisager une « température de translation » des atomes, électrons, molécules et poussières. Considérant une source unique de température T_0 et un facteur de dilution constant δ , Eddington a estimé que les énergies cinétiques des électrons libérés par effet photoélectrique correspondent vraisemblablement à une température comprise entre $2/3 T_0$ et T_0 . On ne sera pas loin de la réalité en supposant que les énergies cinétiques des électrons correspondent à une température de l'ordre de 10.000° . Les vitesses de translation des atomes et molécules seront amenées en équilibre avec celles des électrons.

§ 4. — Dans ces conditions, quels sont les arguments pour et contre la présence de molécules interstellaires et leur manifestation sous forme de raies ou de bandes ?

Primo, nous rappellerons que les onze raies inexplicées ne sont sûrement pas d'origine atomique ; elles sont donc dues soit à des molécules, soit à des particules solides.

Secundo, sept de ces raies sont diffuses (celles de Merrill et la bande de Beals et Blanchet) et les largeurs observées sont compatibles avec les résultats des calculs. La largeur d'une bande est, en effet, essentiellement fonction de la distribution des molécules sur les niveaux quantiques de rotation de l'état normal. Pour calculer la population sur un tel niveau, on devra appliquer la formule de Boltzmann en y prenant comme facteur T la température T_λ correspondant aux bandes de rotation pure, c'est-à-dire aux longueurs d'onde de l'ordre de 1000μ . L'application de la formule de Boltzmann montre alors que seul le niveau rotationnel le plus bas est occupé, ou bien si T_λ est de l'ordre de quelques degrés*), que seulement les deux ou trois niveaux rotationnels inférieurs ont une population appréciable. La distribution exacte dépend du moment d'inertie de la molécule. D'ailleurs, au voisinage immédiat des étoiles, il se peut aussi que la valeur effective de T_λ soit un peu plus élevée.

Il peut encore se présenter des effets d'accroissements des populations des niveaux rotationnels du type considéré par K. Würm dans le cas des comètes. En tout cas, l'absorption discrète des molécules interstellaires doit théoriquement se présenter sous forme de raies fines ou de bandes étroites**), selon le type de molécule, la région la plus riche de l'espace et la température T_λ adéquate.

Tertio : Un calcul assez simple⁴⁾ montre que certaines molécules doivent être relativement abondantes ; par exemple les molécules CH sont vraisemblablement aussi abondantes que les atomes neutres de calcium et devraient donc se manifester au même titre que les atomes Ca.

Enfin : Des coïncidences curieuses se présentent. Ainsi la raie $\lambda 4300.32$ de Dunham pourrait très bien être due à CH et la coïncidence nous paraît avoir un sens physique réel. D'autres coïncidences se présentent avec des bandes de vibration - rotation de CO_2 . Mais il est beaucoup moins probable que ces coïncidences

*) C'est-à-dire un peu supérieure à la valeur calculée dans le tableau I.

**) Une largeur de 40 \AA (Beals) n'est pas exclue théoriquement.

aient un sens physique, les molécules triatomiques telles que CO_2 devant être beaucoup plus rares que les diatomiques. Quant à l'identification de Na_2 et NaK par M. N. Saha, elle semble n'avoir aucun sens physique.

En revanche, on peut faire une grosse objection à l'hypothèse moléculaire. C'est que, en dehors du cas de CH mentionné ci-dessus, un examen systématique des molécules ayant quelque vraisemblance n'a fourni aucune coïncidence de longueur d'onde. Observons pourtant que la spectroscopie moléculaire de laboratoire est loin d'être aussi avancée que la spectroscopie atomique et qu'il subsiste donc encore certaines possibilités.

Nous ne développerons pas plus longuement l'hypothèse moléculaire qui a déjà fait l'objet d'autres exposés généraux. Nous désirons seulement la situer vis-à-vis de l'hypothèse des poussières solides à très basse température.

§ 5. — On sait que les poussières cosmiques se manifestent aussi bien dans l'absorption interstellaire que dans l'absorption par les nuages sombres, par leur effet d'obscurcissement général et sélectif (effets b et c du § 1). On connaît également leur rôle primordial dans les nébuleuses brillantes à spectre continu. Eddington et Lindblad ont soulevé la question théorique de l'agrégation de molécules sous forme de poussières. (p. ex. la formation de cristaux de glace chez Eddington); Merrill a émis l'hypothèse que ces poussières solides de très petites dimensions, étant donné leurs basses températures, pourraient être responsables des raies interstellaires inexplicables.*) Cette hypothèse a aussi été reprise par Beals.

L'argument principal de Merrill est que l'intensité de la raie λ 6284 Å est en très étroite corrélation avec l'excès de couleur qui, lui, est sûrement dû à la diffusion par les poussières solides. À température ordinaire, il n'existe que quelques solides qui possèdent des bandes d'absorption étroites. Mais à très basses températures beaucoup de substances possèdent probablement des bandes d'absorption très étroites. On peut donc concevoir, avec Merrill, qu'aux températures très basses, disons 3°K, les poussières interstellaires produisent des raies d'absorption en plus du « reddening » des étoiles.

Cette hypothèse est extrêmement séduisante. Elle montre que l'optique des corps solides aux températures voisines du zéro absolu pourrait être susceptible d'applications astronomiques, ce qui à première vue, aurait pu paraître étrange**). Elle fournira peut-être aussi un moyen nouveau d'analyse de la matière constituant l'espace interstellaire et les nuages sombres.

Il nous paraît donc intéressant d'indiquer où en sont nos connaissances physiques en ce qui concerne l'optique des corps solides aux très basses températures.

*) Les poussières ont des dimensions de l'ordre de 1000 Å (plus petites que les longueurs d'onde du domaine observable). Dans ce cas on ne peut plus appliquer brutalement les lois classiques de réflexion et réfraction. On doit introduire les fonctions de phase (cf p. ex. Struve, Annales d'Astrophysique, I, 158, 1938) qui montrent que le maximum de lumière se propage dans la direction incidente, après traversée des poussières. Si on avait affaire à de grosses poussières, un rayon, après traversée, serait dévié et on n'observerait pas de bande d'absorption dans une étoile déterminée.

***) Les températures des atmosphères des grosses planètes sont très élevées en comparaison de l'espace interstellaire (T_1).

§ 6. — En opposition avec les spectres des vapeurs (atomes ou molécules), les spectres optiques des corps solides (exception étant faite pour l'instant des métaux à l'état conducteur*) ont fait, jusqu'à présent, l'objet d'un nombre assez restreint de recherches théoriques. Ceci est principalement dû au fait que le problème théorique est nettement plus compliqué d'une part, et que d'autre part il n'est pas possible de généraliser au cas des solides les méthodes utilisées dans l'étude des spectres des vapeurs.**)

Par suite des interactions avec ses voisins, un atome dans un réseau cristallin ou dans un solide amorphe n'a plus des niveaux quantiques nettement distincts ; mais à chaque niveau quantique de l'atome isolé correspond maintenant un spectre quasi-continu de niveaux quantiques formant une zone ou bande énergétique. Par suite il en résulte, en principe, pour les solides la possibilité d'absorber d'une façon quasi-continue dans le domaine optique.

On pourra évidemment se poser la question : l'intensité du spectre est-elle concentrée dans le voisinage de certaines longueurs d'onde ou bien est-elle distribuée sur une large bande d'absorption ? — Si le premier cas se présente, la position des bandes et leur comportement dans diverses conditions expérimentales permettra d'étudier d'un peu plus près les propriétés internes du solide. Par contre dans le cas d'une distribution uniforme d'énergie dans le spectre il ne nous est guère possible d'avoir des renseignements abondants sur les propriétés du solide.

§ 7. — Nous allons d'abord nous occuper de ce qui se passe dans un cristal isolant. Les recherches théoriques au sujet de l'absorption de la lumière dans de tels solides cristallins ont été menées principalement par Frenkel⁵⁾ et Peierls⁶⁾. Ainsi que l'a montré Frenkel la raison qui produit un élargissement des raies des atomes, quand ceux-ci sont réunis en un cristal, doit être en ordre principal le mouvement thermique de ceux-ci dans le réseau cristallin. L'étude préliminaire de Frenkel a été étendue ultérieurement par Peierls qui a montré que si le couplage entre le mouvement thermique et le mouvement électronique est faible, lors de l'absorption de lumière, le nombre quantique des vibrations élastiques du réseau peut varier. Dans ce cas, le spectre observé aura une structure relativement compliquée qui dépendra du rapport entre la fréquence caractéristique du réseau et la fréquence avec laquelle l'énergie d'excitation peut passer d'un atome à un autre. Si par contre, le couplage n'est plus faible, toute structure disparaîtra dans le spectre.

Dans le premier cas, nous aurons à faire à ce que Peierls appelle un « streuer » et l'énergie lumineuse absorbée ne se transformera pas en chaleur ; un tel cristal rayonnera toute son énergie absorbée en rayonnement de résonance ou de fluorescence. Quand le couplage est grand, ce qui suivant Peierls serait généralement le cas, toute l'énergie absorbée est transformée ultérieurement en chaleur ; dans ce cas nous aurons à faire à un « absorber ». D'après Peierls un solide se manifestera toujours aux hautes températures sous la forme d'un « absorber ».

Le travail de Peierls a été complété récemment par une belle étude de Frenkel⁷⁾ qui a mis en relief divers points non suffisamment analysés dans le

*) Les métaux à l'état amorphe (voir § 11) sont isolants. L'expression « métal isolant » paraît plutôt défectueuse (en allemand : « nichtleitende Metallen »).

***) En addendum, l'un de nous (P. S.) a donné un exposé élémentaire indiquant les relations avec le cas des liquides et solutions.

travail de Peierls. Dans un cristal diélectrique, les électrons restent relativement fortement attachés aux atomes du cristal. Si on considère maintenant une transition électronique d'une orbite normale à une orbite excitée, deux cas pourront se présenter. Dans le premier cas, l'électron est amené sur une orbite excitée relativement peu large et reste attaché à l'atome*); dans le second cas, l'orbite excitée est tellement grande que l'électron peut voyager d'un atome à un autre (« collectivized electron » de Frenkel) et donnera lieu à une photoconductibilité.

Si l'excitation ne conduit pas à une ionisation de l'atome, l'état excité de l'atome pourra être transmis de l'atome initial à des atomes voisins et cet état d'excitation voyagera à l'intérieur, d'une façon analogue à un « électron collectivisé ». Frenkel introduit l'expression « exciton » pour caractériser l'état d'excitation de l'atome ; on pourra donc parler d'« exciton collectivisé » comme on parle d'électron ou de positon collectivisés.

Le mouvement d'un exciton se définit à l'aide « d'ondes d'excitation » qui sont l'analogie des ondes utilisées par Bloch⁸⁾ dans l'étude du mouvement électronique à l'intérieur des métaux. Chaque exciton est défini par un quasi-moment de quantité de mouvement $\hbar\mathbf{p}$ où \mathbf{p} est le vecteur nombre d'onde.

De même que dans les vapeurs et les métaux, nous avons également ici des restrictions aux transitions électroniques : ces règles de sélection limitent le nombre de transitions possibles. Les seules transitions qui peuvent avoir lieu sont celles qui satisfont à la fois au principe de la conservation de l'énergie et au principe de la conservation de la quantité de mouvement.

Si on se limite au cas où l'absorption de lumière ne conduit pas à des électrons collectivisés, quel sera l'aspect du spectre d'absorption ?

Par suite de l'influence de ses voisins, l'état excité de l'atome isolé est partagé en N sous-états excités**) formant une bande énergétique ou zone très large ; à chacun de ces sous-niveaux excités correspond une valeur déterminée de la

quantité de mouvement \mathbf{p} , de l'exciton. Lors de la transition électronique, la loi de la conservation de la quantité de mouvement devra être respectée. Comme avant l'absorption du photon, l'impulsion \mathbf{p} de l'électron est nulle, il faut que la quantité de mouvement après l'absorption soit égale à celle du photon (\mathbf{q}), par suite :

$$\hbar\mathbf{p}_1 = \hbar\mathbf{q} \quad (1)$$

Il en résulte que la transition électronique ne peut avoir lieu que vers un point déterminé de la bande énergétique de l'atome excité et chaque zone excitée ne pourra fournir qu'une raie.

Les bandes larges d'absorption observées résultent par suite du fait qu'on a dû négliger l'élargissement résultant du mouvement thermique des atomes du réseau cristallin.

Frenkel a analysé de façon approfondie l'influence du mouvement des atomes et de la structure cristalline sur l'excitation optique dans les cristaux isolants.

En premier lieu, l'absorption d'un photon peut avoir pour résultat l'absorp-

*) C'est le cas des niveaux d'excitation peu élevés.

**) N désigne le nombre total d'atomes.

tion ou l'émission d'un phonon*). A la place de (1) nous devons alors écrire

$$p_1 = q \pm p' \quad (p' : \text{quantum de vibration élastique}),$$

ou approximativement

$$p_1 = \pm p' \quad ; \quad (2)$$

il en résulte la possibilité d'un élargissement de la raie atomique qui peut être comparable à la largeur de la zone énergétique de l'état excité**). L'élargissement est évidemment fonction de la probabilité de l'émission ou de l'absorption de phonons ; on obtient une probabilité proportionnelle à T pour des températures élevées.

En second lieu, l'absorption de lumière peut être accompagnée du transfert d'une certaine quantité de mouvement au réseau cristallin. Dans ces conditions, (1) devra être remplacé par

$$p - q = \pm 1/a \quad (3) \quad ***)$$

Dans le cas d'un réseau cubique on aura au lieu d'une seule raie d'absorption, un système de 27 raies qui, dans le cas d'une propagation de la lumière suivant un des axes principaux se réduira à un nombre moindre de raies.

Enfin, Frenkel considère la possibilité d'une déformation du réseau au voisinage de l'atome excité qui serait semblable à celle qui aurait lieu si on remplaçait l'atome excité par un autre atome ayant les mêmes propriétés physiques. S'il existe une déformation locale du réseau, les excitons auront une vitesse de translation beaucoup moins grande et pourront être considérés comme fixes dans le cristal (« trapped exciton » de Frenkel).

Si on se base sur le fait d'une déformation élastique possible dans le réseau cristallin, on pourra, comme l'indique Frenkel, distinguer deux mécanismes différents d'absorption de lumière dans les cristaux diélectriques. Dans le premier cas, l'absorption de lumière donne lieu à un exciton libre qui se meut avec une vitesse telle que le cristal n'a pas le temps de se déformer. Ce cas correspond au « streuer » du travail de Peierls. Dans le second cas, l'absorption de lumière conduit à un exciton fixé ; cet exciton se meut alors lentement en entraînant à sa suite une déformation élastique du réseau.

Dans le cas des excitons libres, l'absorption de lumière peut être accompagnée de l'émission ou de l'absorption d'un seul phonon ; ceci conduit aux très basses températures à une raie fine d'absorption. Dans le cas où l'absorption de lumière conduit à un « trapped exciton », on peut avoir émission ou absorption d'un nombre quelconque de phonons ce qui conduit à une absorption par bandes larges.

Dans les théories de Peierls et de Frenkel, on a supposé avoir affaire à des réseaux atomiques, ou en d'autres mots, que les atomes du réseau ne se réunissent pas pour former des molécules. Il est évident que si nous avons affaire à un réseau moléculaire, le spectre vibrationnel du réseau comportera d'abord le spectre de vibration du centre de gravité de la molécule et ensuite le spectre de vibration de la molécule elle-même. Il s'ensuit que dans le spectre d'absorption du cristal, on pourra reconnaître les fréquences moléculaires si la largeur naturelle des raies est inférieure à la distance séparant deux raies successives de la molécule.

*) Quantum de vibration élastique.

***) cfr. Frenkel⁷).

***) Dans cette formule, a est la constante réticulaire.

§ 8. — Le problème de l'absorption de la lumière dans les cristaux hétéropolaires a été considéré par un grand nombre de chercheurs parmi lesquels nous signalerons D. Blochinzew et F. Mott⁸⁾⁹⁾. Considérons en particulier le cas des halogénures alcalins qui sont ceux qui ont été le plus étudiés expérimentalement (école de R. W. Pohl à Göttingen). Le réseau cristallin est formé de deux ions de natures différentes ; les niveaux énergétiques de ces ions sont influencés de manières différentes par le potentiel du réseau. En particulier, les électrons des ions positifs deviennent plus libres sous l'influence des ions négatifs, alors que les électrons des ions négatifs sont plus fortement attachés.

Néanmoins, nous pourrions considérer les niveaux de Na^+ dans NaCl , par exemple, comme non élargis alors que l'état 3 p de Cl^- l'est très fortement. Les premiers états excités des ions, par contre, seront fortement influencés et fourniront de larges bandes énergétiques. La distance séparant le dernier niveau peuplé de la première bande énergétique est d'environ 7.4e.V. ; il en résulte que NaCl n'absorbera qu'à partir de 1670 Å.

En excitant un électron de l'ion Cl^- dans la bande énergétique vide, l'électron voyagera plus longtemps au voisinage d'un ion Na^+ , de telle sorte qu'on peut dire qu'un électron passe d'un ion Cl^- à un ion Na^{+*}). En d'autres mots, par absorption de lumière, il se forme dans le cristal une paire d'atomes neutres. On pourra se représenter la perte de l'électron par l'anion comme la formation d'un « trou », l'attraction par le cation comme formation d'un photoélectron. Il en résulte donc la formation d'une paire électron-trou.

Le principe de la conservation de la quantité de mouvement nous apprend que l'impulsion du photon doit être égale à la somme des impulsions de l'électron et du trou

$$\vec{p} + \vec{p}_1 = q. \quad (4)$$

Par suite, l'électron en passant dans la zone excitée pourra prendre diverses impulsions compatibles avec (4). On aura par conséquent une bande large d'absorption qui s'élargira encore du fait du mouvement thermique des ions du cristal.

Le cas des réseaux ioniques avait déjà été considéré par Peierls, mais comme l'indique Blochinzew, certaines hypothèses de Peierls sont sujettes à critique. Blochinzew admet que la paire électron-trou se repousse, il calcule la largeur et l'intensité de l'absorption par bande et arrive à la conclusion que le mouvement thermique du réseau doit être d'importance secondaire ; il en résulterait une largeur des bandes d'absorption pratiquement indépendante de T. Remarquons toutefois que les calculs de Blochinzew ne s'appliquent qu'au voisinage du zéro absolu.

A partir de la théorie électronique dans les réseaux cristallins, on a pu montrer que les zones énergétiques permises sont fortement influencées par les couches externes et également par des déformations élastiques du réseau. Les bandes d'absorption symétriques résultent de transitions électroniques dans des réseaux non déformés ; par contre, les bandes asymétriques résultent de déformations à l'intérieur du réseau, déformations provenant de l'existence d'atomes étrangers à l'intérieur du cristal (cfr. A. Smekal¹⁰⁾).

*) Dans un article récent ⁹⁾, Mott signale que ceci ne sera vrai que dans le cas des halogénures alcalins.

§ 9. — Considérons, à présent, le cas des métaux. Par suite de la forte interaction entre les électrons de valence des atomes du réseau métallique, les fonctions d'onde électroniques se recouvrent. Au lieu d'avoir un niveau quantique bien défini, nous avons affaire à une large bande ou zone énergétique ; l'interaction augmente d'ailleurs avec la hauteur des niveaux quantiques. La théorie des constantes optiques des métaux n'avait fait aucun progrès important depuis les travaux de Drude ; c'est grâce aux travaux théoriques assez récents de R. de L. Kronig¹¹⁾, Sergeiev et Tchernikosky¹²⁾ et d'autres, qu'on a pu comprendre les processus impliqués dans la dispersion et l'absorption de lumière par les métaux.

Les métaux absorbent d'une façon continue dans tout le domaine spectral ; il est toutefois, en principe, possible d'acquérir des renseignements relatifs à la position des niveaux énergétiques et aux probabilités de passage en étudiant la variation des constantes optiques avec la fréquence. Signalons, dès à présent, que le matériel expérimental acquis jusque maintenant est encore très restreint.

Nous savons que les constantes optiques sont définies en électro-dynamique par les équations

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} n \kappa \nu = \sigma \\ n^2 - \kappa^2 = \varepsilon \end{array} \right. \quad \text{où} \quad \left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \text{ est la constante diélectrique,} \\ \sigma \text{ la conductibilité,} \\ n \text{ l'indice de réfraction,} \\ \kappa \text{ le coefficient d'absorption,} \\ \nu \text{ la fréquence de la lumière.} \end{array} \right.$$

Comme l'indique Fröhlich¹³⁾, les électrons d'un métal peuvent lors de l'interaction avec de la lumière, être remplacés par un certain nombre d'électrons libres et un certain nombre d'oscillateurs harmoniques classiques. En considérant d'abord le cas d'électrons libres en nombre n_L par unité de volume, on obtient le résultat suivant : Pour ν plus grand qu'une certaine fréquence ν_1 , les électrons sont transparents jusqu'à un certain angle d'incidence ; pour $\nu < \nu_1$ il y a réflexion totale pour tous les angles d'incidence.

Il est toutefois important d'analyser ce qui se passe dans le cas des très petites fréquences. Dans ce cas il existe une certaine probabilité pour que les chocs se présentent entre les électrons et le réseau métallique. Ces chocs produiront un amortissement de la vitesse électronique proportionnel à la vitesse des électrons. En tenant compte de cet amortissement, on arrive aisément aux formules suivantes :

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} n \kappa \nu = 1/2 (\nu_0^2 + \nu^2)^{-1} \cdot \nu_0 \nu_1^2 \\ n^2 - \kappa^2 = 1 - \nu_1^2 (\nu_0^2 + \nu^2)^{-1} \end{array} \right.$$

où

$$\nu_1 = (en_L/\pi m)^{1/2} \quad \text{et} \quad \nu_0 = 1/2 \sigma_0^{-1} \nu_1^2 \quad (\sigma_0 = \text{conductibilité})$$

Si l'on tient compte, à présent, des oscillateurs harmoniques classiques, on arrive aux relations ci-dessous :

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} n \kappa \nu = 1/2 \nu_0 \nu_1^2 (\nu_0^2 + \nu^2)^{-1} + 1/4 e^2 m^{-1} \sum_n \delta_n(\nu) f_{nm}(\nu) \\ n^2 - \kappa^2 = 1 - \nu_1^2 (\nu_0^2 + \nu^2)^{-1} + e^2 (\pi m)^{-1} \sum_{nkm} (\nu^2 - \nu_{nmk}^2)^{-1} f_{nmk} \end{array} \right.$$

où : ν_{nmk} exprime toutes les transitions possibles d'une bande énergétique n

$\left\{ \begin{array}{l} \text{vers la bande énergétique excitée } m ; \\ \delta_n(\nu) \text{ est une fonction telle que } \delta_n(\nu)\Delta\nu \text{ est le nombre d'électrons de la} \\ \text{bande } n \text{ par unité de volume dont les fréquences } \nu \text{ sont com-} \\ \text{munes} \\ \text{prises entre } \nu \text{ et } \nu + \Delta\nu ; \\ \text{les } f_{nm}(\nu) \text{ sont les puissances d'oscillations.} \end{array} \right.$

On voit ainsi que pour $\nu \gg \nu_0$, la forme du spectre est uniquement déterminée par la fonction de distribution $\delta_n(\nu)$ et par les puissances d'oscillations. En particulier, dans la région visible et ultraviolette du spectre, les constantes optiques sont à une grande approximation indépendantes de la température, ou en d'autres mots, le mouvement thermique du réseau est sans grande influence sur l'aspect du spectre d'absorption.

Par contre, si $\nu \ll \nu_0$, ce qui correspond à l'infrarouge lointain, nous obtenons :

$$n\kappa = 1/2 \nu_1^2 \nu_0^{-1} \nu^{-1} \quad n^2 - \kappa^2 = 1 - \nu_1^2 \nu_0^2 \quad (8)$$

ce qui pourra s'écrire en introduisant la conductibilité électrique σ_0 :

$$n\kappa = \sigma_0 \nu^{-1} \quad n^2 - \kappa^2 = 1 - 2\sigma_0 \nu_0^{-1} \quad (9)$$

Il en résulte que les constantes optiques aux grandes longueurs d'onde devront dépendre de la température car $\sigma_0 \sim T^{-1}$.

§ 10. — Nous rendrons compte maintenant de quelques recherches optiques effectuées aux basses températures.

En ce qui concerne les gaz solidifiés, signalons les belles recherches de Vegard qui a étudié, en particulier, les spectres excités par bombardement cathodique de N_2 . Ces spectres présentent une grande analogie avec les spectres connus à l'état gazeux. De nouvelles séries de bandes, caractéristiques de l'état solide, se laissent interpréter comme séries d'oscillations. Vegard a également étudié l'influence de l'introduction de certaines quantités d'argon ; il observa un déplacement dans la position ordinaire des bandes.

Spectroscopiquement, l'étude de la question de l'état d'agrégation de la matière a, jusqu'à présent, fait l'objet d'un très petit nombre de recherches. Reimann, en émission, et Kronenberger et Pringsheim en absorption ont étudié les spectres du benzène à l'état gazeux, liquide et solide. Les bandes bien définies à l'état gazeux, se transforment en bandes continues à l'état liquide, déplacées vers les grandes longueurs d'onde d'environ 250 cm^{-1} . En diminuant la température et en passant à l'état solide, les bandes de grande longueur d'onde deviennent mieux définies en émission de fluorescence, mais restent sans changement en absorption (0° à -50° C). En abaissant la température à -180° C , le spectre se simplifie fortement, les bandes deviennent plus fines et une structure interne apparaît.

I. Obreimov et A. Prikkotko ont étudié les spectres d'absorption du naphthalène et de l'anthracène aux températures de 20° C et de -190° C . A la température de l'azote liquide, les bandes d'absorption deviennent plus étroites et les diverses bandes floues se décomposent. Dans certains cas, l'intensité relative des bandes est modifiée et il apparaît de nouvelles bandes. Malgré tout, à -190° C , l'analogie entre le spectre de la vapeur et le spectre du solide subsiste bien que les bandes soient encore larges.

Plus récemment, les mêmes auteurs ont étudié le phénanthrène à $\sim 20^\circ \text{K}$. Ils ont observé que les bandes diminuent de largeur au fur et à mesure que la température diminue. Le spectre de la vapeur ressemble beaucoup au spectre d'absorption du cristal ; toutefois certaines raies sont présentes dans le cristal et non dans la vapeur.

Prikkotko, Ruhemann et Federitendo ont étudié le spectre d'absorption de l'oxygène solide dans les modifications α , β et γ .*) Ils ont pu montrer l'influence de la symétrie du cristal sur l'aspect du spectre d'absorption. Le spectre du cristal coïncide pratiquement avec celui de l'oxygène liquide et de l'oxygène gazeux à haute pression.

L'étude des spectres d'absorption des cristaux ioniques a fait l'objet d'un grand nombre de recherches. Nous renvoyons le lecteur à un article récent de R. W. Pohl¹⁴) et au livre de De Boer¹⁵). Signalons, toutefois, les recherches de Fesefeldt qui a réussi à montrer qu'aux basses températures les bandes deviennent plus étroites et se déplacent vers les courtes longueurs d'onde.

Enfin, en ce qui concerne l'étude des spectres d'absorption des métaux aux très basses températures, on peut dire que pratiquement, rien n'est connu. Il serait particulièrement désirable que de telles recherches soient entreprises en utilisant des couches métalliques très minces.

§ 11. — Dans tout ce qui précède, nous n'avons considéré que les corps solides à l'état cristallin. Des travaux récents importants de Johannes Kramer¹⁶) ont attiré l'attention sur les curieuses propriétés des métaux à l'état amorphe : on obtient de tels solides, par exemple par condensation à basse température, d'où leur intérêt immédiat en connexion avec la matière interstellaire. Ces solides sont isolants (analogie avec le cas du § 7) et ont tous une coloration jaunâtre : leur étude optique, surtout à basse température, serait extrêmement intéressante***).

§ 12. — Nous voyons donc d'après ce qui précède que, d'une façon générale, les solides absorbent la lumière sous forme de bandes plus ou moins larges**) présentant dans certains cas, une structure de vibration. Aux basses températures, les bandes deviennent dans un grand nombre de cas moins larges et la structure apparaît beaucoup mieux. Ces faits expérimentaux sont qualitativement en accord avec les résultats des recherches théoriques. Certains chercheurs ont observé en plus d'une diminution de la largeur des bandes, un déplacement de l'origine

*) Limites supérieures de température : respectivement 24.1° ; 43.8° et 54.1°K .

**) Nous n'avons pas cru utile de parler ici des travaux cités par Merrill et par Beals — d'ailleurs fort intéressants à d'autres points de vue — de Spedding et de ses collaborateurs. Ceux-ci ont particulièrement pour but d'étudier l'influence de la symétrie des molécules sur l'effet Stark dans un réseau moléculaire (« Multiplet Splittings » et phénomènes connexes). Spedding a ainsi été amené à étudier des molécules du type $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3$, etc... ; celles-ci ne se présentent sûrement pas dans l'espace interstellaire. Pour notre objet, nous pouvions nous contenter de ce qui concernait les molécules plus simples et où nous trouvions tous les résultats essentiels.

***) Dans une lettre datée du 4 Mars 1939, Dr Y. Öhman nous a signalé qu'il s'est intéressé récemment à la question des métaux amorphes et à leurs relations avec la matière interstellaire ; il a fait un exposé à ce sujet à la Société Astronomique d'Upsala en novembre dernier.

des bandes ; certaines considérations théoriques permettent de comprendre ce fait. (cfr. partic. Frenkel, Peierls),

Il en résulte que l'hypothèse de Merrill, suivant laquelle les bandes interstellaires non identifiées seraient dues à des solides aux basses températures, n'est pas sans valeur. Malheureusement, le nombre de données expérimentales étant encore trop restreint, il est impossible de décider à quel type de solide on devrait avoir à faire. Etant donné le peu de largeur des bandes interstellaires non identifiées, il nous semble, dans l'état actuel de nos connaissances expérimentales, qu'il soit peu probable que nous ayons affaire à des cristaux métalliques ou ioniques; c'est plutôt semble-t-il, dans la voie des cristaux à réseau moléculaire (par exemple l'hydrogène solide, la glace, la neige carbonique, etc.) ou des métaux amorphes qu'on doit d'abord entreprendre des recherches.*)

En tout cas, la collaboration entre un Laboratoire cryogénique et un Institut d'Astrophysique paraît devoir être profitable. L'exposé qui précède montre d'ailleurs l'importance que présente pour la connaissance de la physique des solides, l'étude optique des corps aux basses températures.

P. SWINGS

Membre de la Commission de la matière
interstellaire de l'U. A. I.
Institut d'Astrophysique

M. DESIRANT

Aspirant du F. N. R. S.
Institut de Chimie Générale

Liège, novembre 1938.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) P. SWINGS. — Ciel et Terre, 53, 65, 1937.
- 2) P. SWINGS. — Annales d'Astrophysique, 1, pp. 39-59, 1938.
- 3) A. S. EDDINGTON. — Internal Constitution of the Stars.
- 4) P. SWINGS et L. ROSENFELD. — Ap. J., 86, 483, 1937.
- 5) J. FRENKEL. — Phys. Rev., 37, 17, 1931 ; 37, 1276, 1931.
- 6) R. PEIERLS. — Ann. der Phys., 13, 905, 1932.
- 7) J. FRENKEL. — Phys. Z. Sowjet Union, 9, 158, 1936.
- 8) D. BLOCHINZEW. — Phys. Z. Sowjet Union, 7, 539, 1935.
- 9) F. MOTT. — Proc. Roy. Soc. N° 930 - 167 - 384 - 1938.
- 10) A. SMEKAL. — ZS. für Phys. - 101 - 661 - 1936.
- 11) R. de L. KRONIG. — Proc. Roy. Soc. 124 - 409 - 1929 — 133 - 155 - 1931.
- 12) SERGEIEV et TCHERNIKOVSKY. — Phys. Z. - Sowjet Union.
- 13) H. FROHLICH. — Elektronentheorie der Metalle (Struktur der Materie).
- 14) R. W. POHL. — Phys. ZS - 39 - 36 - 1938.
- 15) DE BOER. — Electron Emission and Adsorption Phenomena, Cambridge.
- 16) J. KRAMER. — Ann. d. Ph. (5), 19, 37, 1934 ; ZS. f. Ph., 106, 675 et 692, 1937.

*) La diffusion sélective produisant le « reddening » des étoiles lointaines est, d'autre part, attribuée généralement à des poussières métalliques interstellaires.

Addendum :

LES SPECTRES DES LIQUIDES, SOLUTIONS ET SOLIDES

1. - Afin de ne pas allonger exagérément la note qui précède, nous n'y avons considéré effectivement que les spectres des solides. En fait, il existe des relations étroites et importantes entre les spectres des solides d'une part et ceux des liquides et solutions d'autre part. Je crois donc utile d'ajouter quelques mots concernant ces relations qui, je crois, permettront de mieux saisir le problème physique des spectres des poussières cristallines interstellaires. Mon texte est fortement inspiré du remarquable traité de W. Finkelburg « *Kontinuierliche Spektren* » (1938).

La relation provient de ce que, dans les trois cas (liquides purs, solutions, solides) on doit introduire les interactions entre les centres absorbants ou émetteurs et leur entourage. Dans les deux premiers cas, les spectres manifestent encore quelque ressemblance avec ceux des gaz à haute pression, ce qui se comprend puisque les mouvements thermiques des molécules autour de leur position d'équilibre peuvent encore être considérés comme désordonnés. Dans le cas des cristaux, le centre absorbant ou émetteur subit des perturbations périodiques conditionnées par la symétrie du réseau et ce phénomène est d'importance primordiale.

2. - On peut, dans l'étude théorique des bandes d'absorption qui nous intéressent ici, se placer à deux points de vue¹⁾. Ou bien, on partira du spectre du centre absorbant auquel on appliquera les perturbations dues aux influences des particules voisines : on parlera alors, si l'on veut, de « raies élargies ». Ou bien, on considérera globalement l'ensemble du centre absorbant et des particules perturbatrices : on parlera alors du spectre continu du système à centres multiples (« *Mehrzentrssystem* ») et on le traitera comme spectre continu d'une molécule polyatomique. Ceci apparaît de façon particulièrement nette dans le cas des cristaux. On pourra partir des niveaux d'énergie non perturbés d'un atome ou d'un ion du réseau cristallin et on y appliquera, comme perturbation, l'influence périodique de l'ensemble des éléments voisins : ceci produira un élargissement des niveaux d'énergie, donc un spectre de bandes continues. Ou bien encore on considérera tout le cristal comme une molécule polyatomique et on en déduira ses niveaux d'énergie dont la largeur sera déterminée par la symétrie et les mouvements thermiques au sein du réseau.

3. - **Cas des liquides purs et des solutions.** Les perturbations causées par les molécules entourant un centre absorbant sont comparables à celles qui sont produites dans les gaz à haute pression : dans le cas des liquides purs, on a un élargissement par effet de particules identiques (« *Eigendruckeffekt* ») ; dans les solutions, l'élargissement est dû pour une part à des particules différant du centre absorbant (« *Fremddruckeffekt* »).

En fait, on obtient à la fois des élargissements, des décalages et des varia-

¹⁾ Ce sont les points de vue auxquels on se place également dans le cas des gaz, pour étudier les élargissements de raies, les bandes de van der Waals et les continua moléculaires.

tions d'intensité relative des raies d'absorption par rapport au cas non perturbé (gaz à faible pression).

a) **Élargissement.** Pratiquement, la rotation moléculaire est devenue ici impossible et les niveaux de rotation sont fortement élargis, donnant des bandes continues. En général toutefois, les bandes elles-mêmes sont encore bien séparables l'une de l'autre, sauf si la perturbation devient trop grande par effet de dipôles puissants ou d'ions : alors on a l'impression d'un spectre parfaitement continu.

b) **Décalage.** Les décalages des bandes par rapport au cas non perturbé proviennent de ce que, par suite des influences des particules voisines, les courbes d'énergie potentielle du niveau inférieur et supérieur de la molécule absorbante sont modifiées¹).

c) **Variations d'intensité.** Celles-ci concernent surtout les spectres dus à des associations de molécules (complexes de van der Waals) et la formation de telles associations dépendra de la solution.

4. - Parmi les molécules étudiées à la fois à l'état de gaz, de liquide, de solution et de solide, on n'a guère que H_2O ; la molécule de van der Waals $(O_2)_2$, le benzène C_6H_6 (cas particulièrement bien étudié) et quelques autres molécules organiques ; nous en avons parlé dans la note précédente. Aux basses températures ($-180^\circ C$), les bandes d'absorption²) deviennent fines et ont presque l'aspect de « raies ». La structure de rotation est certainement absente ; la largeur des « raies » est due à l'agitation thermique subsistante, agitation qui diminue progressivement lorsque la température décroît.

5. - Dans le cas des solutions, l'influence des molécules du solvant se manifeste de deux façons :

a) par modification des structures, largeurs et distributions d'intensité dans le spectre primaire ;

b) par un décalage global de tout le spectre. Ce second point permet la comparaison quantitative de l'effet de solvants différents (voir notamment les travaux de G. Scheibe et de ses collaborateurs) ; il dépend essentiellement du moment électrique dipolaire et des dimensions d'encombrement des molécules du solvant. Naturellement, l'effet No 1 est aussi d'autant plus marqué que le moment dipolaire du solvant est plus grand.

Un cas particulièrement intéressant est celui des spectres d'atomes en solution. C'est ainsi que si on dissout du mercure dans de l'hexane, de l'eau ou de l'alcool, la raie $\lambda 2537 \text{ \AA}$ de Hg est remplacée par un continuum qui peut avoir plus de 2000 cm^{-1} de largeur. Des travaux récents de Nutting et Spedding sur les spectres d'absorption de l'ion de gadolinium Gd^{+++} montrent que, lorsqu'on passe de la solution au cristal, le spectre évolue tout comme nous l'avons décrit antérieurement pour le benzène.

6. - **Cas des solides.** — Comme nous l'avons indiqué dans la note précédente, il faut distinguer :

- a) les cristaux à réseau moléculaire ;
- b) ceux à réseau métallique ;

1) La modification pourra être différente pour différents états excités.

2) Il en est de même des bandes d'émission de fluorescence.

- c) ceux à réseau ionique ;
- d) les solides amorphes, notamment les métaux à l'état isolant.

Ces quatre cas se différencient fortement.

a) **Cristaux à réseau moléculaire.** Les molécules sont saturées et ne sont reliées entre elles que par des forces faibles du type de van der Waals. Les spectres de tels cristaux ressembleront donc à ceux des molécules correspondantes à l'état gazeux à haute pression ou bien dans l'état liquide ; les perturbations sont comparativement faibles et les niveaux d'énergie des électrons de valence des molécules sont des bandes continues étroites. L'influence de la symétrie du réseau cristallin est manifeste. C'est ainsi qu'à la température de transformation de l'oxygène solide $(O_2)_2$ de la forme γ à la forme β (43,8° K), la forme β a des bandes beaucoup plus fines que la forme γ simultanément présente.

b, **Atomes métalliques dans les réseaux.** Dans ce cas, les électrons de valence subissent de telles perturbations que leurs niveaux d'énergie intéressant les transitions du domaine optique deviennent des bandes de largeur considérable, atteignant plusieurs volts. Il en résultera naturellement des spectres d'absorption constitués de continua extrêmement larges.

c. **Cristaux ioniques.** Ce cas a surtout été travaillé au laboratoire de Göttingen par le Prof. Pohl et ses élèves pour les cristaux d'halogénures alcalins. On se trouve dans un cas beaucoup plus proche de (b) que de (a).

d. **Métaux à l'état amorphe.** Ce cas (voir exposé précédent) doit être plutôt rapproché de celui des cristaux à réseau moléculaire.

P. SWINGS,
Institut d'Astrophysique de Liège.

LE TEMPS EN MARS 1939

Evolution de la situation synoptique :

Le mois a été pluvieux, froid et peu ensoleillé. La première décade est caractérisée par la présence de hautes pressions sur la Russie orientale et d'une aire cyclonique qui se transporte, en se comblant, de l'Océan vers le centre du continent, tandis qu'un anticyclone se déplace du Maroc vers le N des Açores.

Le 1, un front occlus traverse nos régions ; il est suivi d'une dorsale mobile qui se transforme en anticyclone, le 2 sur la Bavière, le 3 sur l'Estonie. La zone frontogénétique prend, jusqu'au 5, une orientation S-N, ce qui provoque chez nous les seules belles journées chaudes du mois (les 3 et 4). Dès le 5, les courants tournent au SW et des perturbations assez actives nous amènent des pluies abondantes. Le 6, une dépression centrale se trouve sur les îles Feroë et le front polaire s'étend de l'Allemagne aux Açores. La zone de hautes pressions qui se forme derrière ce front, au N des Açores, se déplace vers le Golfe de Gascogne, de sorte que les courants prennent une composante de plus en plus occidentale. La température baisse progressivement du 4 au 13, par suite de cette rotation du vent. Le 8, une nouvelle perturbation, venant de l'Ecosse, nous atteint puis se transporte vers le SE du continent (le 9 sur la Yougo-Slavie). Cette perturbation