

# LES ÉQUILIBRES DE DISSOCIATION MOLECULAIRE

Dans trois notes récentes (1), nous avons examiné divers aspects de la spectroscopie moléculaire en tant qu'appliquée aux étoiles. Nous voudrions terminer cette série de notes en émettant quelques considérations sur le calcul des abondances moléculaires.

Lorsqu'on veut étudier l'évolution, au sein de la séquence spectrale, de l'intensité des bandes d'une molécule déterminée  $AB$ , il faut examiner la variation en fonction de la température effective  $T_e$  et de la gravité  $g$ , du nombre total de molécules contenues dans une colonne de surface unitaire. On procède de même pour déterminer les effets de magnitude absolue sur l'intensité des bandes. Les premiers travaux fondamentaux sur cette question datent de 1933 ; ils sont dus à L. Rosenfeld et Y. Cambresier (2) et à H. N. Russell (3). Ils développaient des idées esquissées antérieurement par R. Wildt (4) et P. Swings (5) et ont été suivis de très nombreuses publications de K. Wurm, B. Lindblad, R. S. Richardson, Y. Fujita, P. C. Keenan, M. Nicolet, P. Swings, R. Bouigue, etc. (6). Dans tous les cas, le modèle d'atmosphère est réduit à sa plus simple expression. Le problème est semblable à celui de l'équilibre d'ionisation (7).

L'équilibre de dissociation d'une molécule diatomique  $AB$  est régi par la relation :

$$\frac{p_A \cdot p_B}{p_{AB}} = K_{AB} \quad [1]$$

où  $p_A$ ,  $p_B$  et  $p_{AB}$  sont les pressions partielles atomiques et moléculaire et  $K_{AB}$  le coefficient de dissociation.  $K_{AB}$  est une fonction de la température et des constantes atomiques et moléculaires :

$$\log K_{AB} = -\frac{5041 D}{T} + \frac{3}{2} \log T + \log \left( 1 - e^{-\frac{1.43 \omega}{T}} \right) + \sigma \quad [2]$$

où  $D$  = énergie de dissociation exprimée en volts,

$\omega$  = fréquence fondamentale de vibration en  $\text{cm}^{-1}$ ,

$\sigma$  = constante dépendant du moment d'inertie de  $AB$ , des masses atomiques de  $A$  et  $B$  et de la masse de  $AB$ , des poids statistiques des termes électroniques en jeu et du caractère symétrique ou non de  $AB$ .

L'équation [2] montre le rôle fondamental joué par la chaleur de dissociation.

Pour une molécule triatomique, par exemple  $C_3$ , on écrira de même :

$$\frac{P_C \cdot P_{C_2}}{P_{C_3}} = K_{C_3}.$$

Comme les atomes  $A$  et  $B$  peuvent prendre part à différentes combinaisons chimiques, on est amené à résoudre des systèmes d'équations simultanées. Par

exemple, si on considère seulement les quatre atomes  $H$ ,  $C$ ,  $N$  et  $O$  et leurs dix combinaisons diatomiques, on procédera comme suit. Soient  $P_H$ ,  $P_C$ ,  $P_N$  et  $P_O$  les pressions fictives qui seraient présentes si les molécules étaient dissociées. On a :

$$P_H = p_H \left[ 1 + \frac{2p_H}{K_{H_2}} + \frac{p_C}{K_{CH}} + \frac{p_N}{K_{NH}} + \frac{p_O}{K_{OH}} \right],$$

$$P_C = p_C \left[ 1 + \frac{p_H}{K_{CH}} + \frac{2p_C}{K_{C_2}} + \frac{p_N}{K_{CN}} + \frac{p_O}{K_{CO}} \right],$$

$$P_N = p_N \left[ 1 + \frac{p_H}{K_{NH}} + \frac{p_C}{K_{CN}} + \frac{2p_N}{K_{N_2}} + \frac{p_O}{K_{O_2}} \right],$$

$$P_O = p_O \left[ 1 + \frac{p_H}{K_{OH}} + \frac{p_C}{K_{CO}} + \frac{p_N}{K_{NO}} + \frac{2p_O}{K_{O_2}} \right].$$

En pratique, la solution numérique de tels systèmes d'équations n'est pas compliquée ; certains termes sont petits par rapport aux autres et on peut procéder par approximations successives. Dans de nombreux cas, un élément  $A$  peu abondant se combine à des atomes en excès tel vis-à-vis de  $A$  que la diminution de leurs concentrations résultant des différentes combinaisons est négligeable : alors, l'expression des nombres de molécules est immédiate (2). Il arrive aussi qu'on puisse considérer l'hydrogène comme tellement abondant par rapport aux autres éléments que très peu de termes subsistent dans les systèmes d'équations. Toutefois, il est souvent admis (8) que les abondances de  $H$ ,  $N$  et  $C$  sont du même ordre dans les étoiles  $R$  ; on ne peut, dans ce cas, négliger *a priori* aucune combinaison dans le système d'équations.

De tels calculs d'abondances moléculaires ont été effectués dans de nombreux cas. Les plus récents pour les combinaisons diatomiques de  $H$ ,  $C$ ,  $N$  et  $O$  sont ceux de W. Lehmann (9), de C. de Jager et J. Neven (10), de R. Bouigue (11) et de J. Humblet et G. Mannino (12) ; des tables utiles ont été préparées par J. C. Pecker et M. Peuchot (13).

On a aussi considéré le cas de  $C_3$  et  $C_4$ , dont les abondances augmentent beaucoup plus rapidement que celles de  $C_2$  lorsque la température décroît (14) ; il doit en être de même pour la molécule triatomique  $SiC_2$ . Ceci expliquerait pourquoi le continuum bleu-violet et les bandes de Merrill-Sanford augmentent abruptement en intensité lorsque la température décroît dans la séquence  $C$ .

Ces calculs permettent d'interpréter, dans leurs grandes lignes, le comportement des bandes moléculaires en fonction du type spectral et de la magnitude absolue. Il reste cependant beaucoup à faire. Par exemple, les observations semblent indiquer que les bandes de Merrill-Sanford ont un effet anormalement grand de magnitude absolue, mais on n'en a pas encore d'explication théorique. On n'a guère encore traité le cas des étoiles du type  $R$  CBr. L'indécision qui a si longtemps perduré au sujet de certaines chaleurs de dissociation essentielles est en grande partie levée ; en particulier, on est à présent

sûr de  $D(\text{CO})$  et  $D(\text{N}_2)$ . Mais il reste encore beaucoup de doute au sujet d'autres énergies de dissociation, comme  $D(\text{C}_2)$  pour laquelle on trouve des valeurs s'échelonnant de 3,6 à 7,1 eV. Parfois, les observations astronomiques permettent de préciser la chaleur de dissociation ; c'est ainsi que de Jager et Neven pensent que  $D(\text{C}_2)$  doit être très proche de 6,7 eV. Dans certains cas, les bandes moléculaires constituent le seul moyen d'estimer les abondances d'éléments (exemple : le bore) ; malheureusement, ces estimations sont fort imprécises à cause de notre ignorance des probabilités de transition absolues et de l'incertitude sur de nombreuses énergies de dissociation. Lorsque ces difficultés seront résolues, les bandes moléculaires fourniront un outil particulièrement puissant pour l'étude des atmosphères stellaires. Les valeurs les plus récentes des énergies de dissociation ont été données par L. Brewer (15), G. Herzberg (16) et M. G. Inghram, W. A. Chupka et J. Berkowitz (17).

Rappelons encore que toutes les considérations qui précèdent présupposent un équilibre thermodynamique. Il faut pourtant remarquer que le rayonnement qui atteint les couches atmosphériques extérieures où se forment certaines des bandes moléculaires peut déjà avoir été « filtré » par des absorptions à plus grande profondeur, notamment dans l'ultraviolet où se trouvent des continua de dissociation. Il n'est donc pas impossible qu'il y ait des écarts par rapport aux équilibres (18), par exemple dans le cas des novæ où la présence des bandes de  $\text{CN}$  a souvent paru anormale (19).

Un exemple d'objets paraissant particulièrement anormaux est fourni par les étoiles variables symbiotiques (20), qui manifestent à côté de bandes moléculaires parfois très intenses, des raies d'émissions correspondant à une très forte ionisation, comme  $[\text{Ne V}]$  ou  $[\text{Fe VII}]$ . La suggestion qu'il s'agit de binaires n'est plus guère maintenue. On a parfois pensé qu'il s'agissait d'étoiles froides à « couronne » de haute excitation, très étendue. On peut plutôt se demander s'il ne s'agit pas d'une phase dans l'évolution des géantes rouges. Les observations de A. J. Deutsch (21) et les travaux théoriques de F. Hoyle et M. Schwarzschild (22) semblent indiquer que le stade de géante rouge représente un tournant dans l'évolution d'une étoile. Lorsque la géante rouge continue son évolution, le noyau se contracte et devient plus chaud, tandis que l'enveloppe étendue se dissipe graduellement dans l'espace. Il est possible que, dans une phase de transition, le noyau chaud rayonne à travers une enveloppe extérieure froide non encore totalement dissipée.

P. SWINGS,

Professeur à l'Université de Liège,  
Membre de l'Académie Royale de Belgique,  
Correspondant de l'Institut de France.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) *L'Astronomie*, **71**, 3 et 63, 1957.
- (2) Y. CAMBRESIER et L. ROSENFELD, *M. N.*, **93**, 710, 1933 (*Pub. Inst. Aph. Liège*, n° 109) ; L. ROSENFELD, *ibid.*, **93**, 742, 1933 (*Pub. Liège*, n° 110).
- (3) H. N. RUSSELL, *Ap. J.*, **79**, 317, 1934.
- (4) R. WILDT, *Zs. f. Aph.*, **54**, 856, 1929.
- (5) P. SWINGS, *M. N. R. A. S.*, **92**, 140, 1931 ; P. SWINGS et O. STRUVE, *Phys. Rev.*, **39**, 142, 1932 ; P. SWINGS, *Bull. Soc. Roy. Sc. Liège*, **1**, 77, 1932 ; P. SWINGS, Les bandes moléculaires dans les spectres stellaires, *Act. Sc. et Ind.*, n° 50, Hermann, Paris, 1932.
- (6) K. WURM, *Ap. J.*, **91**, 103, 1940.  
B. LINDBLAD et E. STENQVIST, *Pub. Obs. Stokholm*, **11**, n° 12, 1934 ; R. S. RICHARDSON, *Ap. J.*, **78**, 354, 1933 ; Y. FUJITA, *Pub. A. S. Japan*, **1**, 171, 1950 ; *Jap. Journ. of Astr. and Geo.*, **13**, 21, 1935 ; **17**, 17, 1939 ; **18**, 45, 1940 ; **18**, 177, 1941 ; M. NICOLET, *Pub. Inst. Aph. Liège*, n°s 166, 189, 203, 204, 205, 207, 214, 233, 236 (en 1936 et 1937) ; P. SWINGS, *ibid.*, n°s 117, 118, 141, 156 de 1933 à 1935 ; P. SWINGS et D. CRESPIEN, *ibid.*, n° 242 (1938) ; E. BODSON, *ibid.*, n°s 150 (1935) et 227 (1937) ; E. BODSON et F. E. NISOLI, *ibid.*, n° 160 (1935) ; E. BODSON et P. LEDOUX, *ibid.*, n° 209 (1937) ; P. LEDOUX, *ibid.*, n° 212 (1937) ; R. BOUIGUE, *Ann. d'Aph.*, **17**, 35 et 104, 1954.
- (7) E. A. MILNE et S. CHANDRASEKHAR, *M. N. R. A. S.*, **92**, 1950, 1932.
- (8) K. WURM, *Trans. U. A. I.*, **8**, 417, 1952.
- (9) W. LEHMAN, *Zs. f. Ap.*, **26**, 334, 1949 ; K. WURM, *Chem. Ztg.*, **64**, 261, 1940 et *Naturwiss.*, **29**, 686, 1941.
- (10) C. DE JAGER et L. NEVEN, *Coll. Liège*, 1956.
- (11) R. BOUIGUE, *Coll. Liège*, 1956.
- (12) J. HUMBLET et G. MANNINO, *Ann. d'Aph.*, **18**, 321, 1955.
- (13) J. C. PECKER et M. PEUCHOT, *Coll. Liège*, 1956.
- (14) P. SWINGS, *Trans. I. A. U.*, *Draft Reports*, 1955, p. 244. Voir aussi (12).
- (15) L. BREWER, The Dissociation Energy of Some Common Molecules, *Univ. of Cal. Radiation Lab.*, janv., 1955 et notes inédites.
- (16) G. HERZBERG, *Coll. Liège*, 1956.
- (17) M. G. INGRAM, W. A. CHUPKA et J. BERKOWITZ, *Coll. Liège*, 1956 ; voir aussi J. DROWART et R. E. HONIG, *ibid.*
- (18) P. SWINGS, *Pub. A. S. P.*, **54**, 282, 1942 ; aussi dans *Astrophysics* (Éd. J. A. Hynek), p. 167-168, 1951.
- (19) P. SWINGS et O. STRUVE, *Ap. J.*, **96**, 268, 1942.
- (20) P. W. MERRILL, nombreuses MtWilson Obs. *Contributions* de 1933 à 1956 ; P. SWINGS et O. STRUVE, nombreuses McDonald Observatory *Contributions*, de 1940 à 1948 ; TCHENG MAO-LIN et M. BLOCH, *Ann. d'Aph.*, **15**, 104, 1952 ; **17**, 6, 1954 et autres contributions de l'Observatoire de Haute-Provence ; L. H. ALLER, *Coll. Liège*, 1956 ; *Pub. Dom. Ap. Obs. Victoria*, **9**, 321, 1954 ; J. GAUZIT, *Ann. d'Aph.*, **18**, 354, 1955 ; M. JOHNSON, *Trans. I. A. U.*, **8**, 839, 1952 ; D. H. MENZEL, *Physica*, **12**, 768, 1946.
- (21) A. J. DEUTSCH, *Ap. J.*, **123**, 210, 1956.
- (22) F. HOYLE et M. SCHWARZSCHILD, *Ap. J. Supp.*, **2**, n° 13, 1955 <sup>(1)</sup>.

(<sup>1</sup>) Dans *L'Astronomie* de février 1957, le renvoi 71 a été omis en bas de la page.