

ORSAY

N° d'ordre :

1660

T H E S E

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

par

Gérard SALVETAT

ETUDE DE LA RELAXATION VIBRATIONNELLE DE NO ET CS  
EN PHASE GAZEUSE, PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION  
RESOLUE DANS LE TEMPS

Soutenu le 26 mai 1976, devant la Commission d'Examen

MM. MAGAT

Président

DURUP

CLERC

BOTTER

GALATRY

Examineurs

NS

physique

ORSAY

N° d'ordre :

1660

**T H E S E**

**PRESENTEE**

**A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD**

**CENTRE D'ORSAY**

**POUR OBTENIR**

**LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES**

par

ST4/3674

**Gérard SALVETAT**

**ETUDE DE LA RELAXATION VIBRATIONNELLE DE NO ET CS  
EN PHASE GAZEUSE, PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION  
RESOLUE DANS LE TEMPS**

Soutenu le 26 mai 1976, devant la Commission d'Examen

**MM. MAGAT**

**Président**

**DURUP**

**CLERC**

**Examinateurs**

**BOTTER**

**GALATRY**

Ce travail a été effectué à la Section de Recherche et d'Interaction du Rayonnement avec la Matière au DRA (Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay) sous la direction de Monsieur le Professeur M. MAGAT, qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie Monsieur le Professeur J. DURUP de l'intérêt qu'il a porté à mon travail tout au long de son développement.

Je prie Messieurs E. ROTH, Chef du Département de Recherche et Analyse, et J. SUTTON Chef de la Section de Recherche et d'Interaction du Rayonnement et de la Matière, de recevoir l'expression de ma reconnaissance pour m'avoir accueilli dans leurs laboratoires.

Je voudrais exprimer ma gratitude à Monsieur M. CLERC Chef de laboratoire, dont l'expérience et l'appui m'ont été précieux pour l'élaboration de cette thèse.

Je tiens à remercier également Monsieur R. BOTTER pour sa lecture critique du manuscrit.

Je remercie Monsieur L. GALATRY d'avoir bien voulu accepter de faire partie du jury.

Merci à mes camarades de laboratoire pour la sympathie et l'amitié qu'ils m'ont témoignées.

Je remercie vivement les ateliers de Mécanique et de Verrerie pour l'aide qu'ils m'ont apportée dans la réalisation de l'appareillage expérimental.

Madame D. BONGUET a dactylographié cette thèse, je l'en remercie sincèrement.

## TABLE DES MATIERES

	Pages
Chapitre I - INTRODUCTION .....	1
Chapitre II - RAPPEL DES ELEMENTS THEORIQUES NECESSAIRES AU CALCUL DES PROBABILITES DE TRANSITION .....	4
Chapitre III - TECHNIQUES DIVERSES D'ETUDE DE LA RELAXATION VIBRATIONNELLE .....	13
Chapitre IV - TECHNIQUE EXPERIMENTALE UTILISEE .....	17
1. Mesure de l'absorption .....	18
2. Description de l'appareillage .....	18
3. Obtention des signaux .....	21
4. Relation entre la densité optique et la concentration ..	22
5. Etude de l'absorption en fonction du profil de raie ....	24
6. Conditions expérimentales .....	31
Chapitre V - ETUDE DES TRANSFERTS (V-T) et (V-V) DANS L'OXYDE AZOTIQUE .....	34
1. Loi d'absorption .....	34
2. Schéma cinétique .....	35
a) Peuplement des niveaux vibrationnels .....	35
b) Dépeuplement des niveaux vibrationnels .....	38
3. Résultats expérimentaux .....	43
4. Discussion .....	47
5. Conclusion .....	55

	<b>Pages</b>
Chapitre VI - ETUDE DES TRANSFERTS (V-T) ENTRE LE RADICAL CS ET LES GAZ RARES .....	57
1. Peuplement du niveau électronique fondamental du radical .	60
2. Equation générale de relaxation .....	63
3. Résultats expérimentaux .....	71
a) Linéarité des plaques photographiques .....	71
b) Loi d'absorption .....	71
c) Etude de la fonction $\xi(t)$ .....	78
d) Obtention des constantes de vitesse .....	84
e) Etude de la distribution vibrationnelle .....	89
4. Discussion .....	89
a) Transferts (V-V) CS, CS <sub>2</sub> .....	89
b) Transferts (V-V) CS, CS .....	94
c) Transferts (V-T) CS, gaz rares .....	95
 Chapitre VII - CONCLUSION .....	 110
 Annexe - CALCUL THEORIQUE DES TRANSFERTS D'ENERGIE VIBRATIONNELLE	112
 Bibliographie .....	 129

## Chapitre I

### INTRODUCTION

Les transferts d'énergie entre la vibration et la translation sont essentiellement des processus collisionnels de telle sorte que l'échange d'énergie ne peut avoir lieu que lors des collisions moléculaires, les oscillateurs sont alors perturbés et l'énergie convertie. Le transfert d'énergie entre la vibration et la translation est un processus relativement inefficace car, comme nous le verrons, la durée de collision est généralement plus longue que la période de vibration moléculaire. Il apparaît souvent que le transfert d'énergie est rapide la fréquence de collision dans un gaz étant très élevée, environ  $10^{10}$  collisions par seconde dans un gaz à pression et température normales. L'énergie de vibration est quantifiée aussi seul un nombre entier de quanta peut être échangé au cours de la collision et la probabilité de cet échange diminue fortement lorsque la quantité d'énergie échangée augmente, c'est pourquoi généralement un quantum seulement sera échangé au cours de la collision. Un quantum de vibration peut être converti soit entièrement en énergie de translation (ou vice versa) et nous avons un processus simple de transfert (V-T), ou bien en un quantum de vibration différent ce qui est un processus de transfert (V-V). Ce dernier fait intervenir deux vibrations et la différence entre les deux quanta est fournie ou absorbée par l'énergie de translation qui n'est pas quantifiée. Enfin l'échange d'une vibration identique entre deux molécules ne produit rien, et un tel échange est dit résonnant car il n'y a pas de conversion avec la translation, mais même dans ce cas la probabilité de transfert devrait être inférieure à l'unité.

L'étude de ces différents transferts d'énergie est importante car ces phénomènes se produisent dans les lasers à gaz. L'effet laser est caractérisé par une inversion de population, électronique ou vibrationnelle. Il sera possible tant que l'inversion de la transition

vibronique observée sera conservée. Pour cela il faut que le niveau énergétique inférieur soit dépeuplé au fur et à mesure de son peuplement par l'émission laser. Lorsque celui-ci est un niveau vibrationnel élevé les seuls processus de disparition de ce niveau sont les transferts d'énergie (V-T) et (V-V). Pour étudier la cinétique de désexcitation de ces niveaux il est intéressant de créer un système vibrationnel à  $m$  niveaux excités et d'observer son comportement dans le temps.

Cette énergie vibrationnelle est importante dans les réactions chimiques. La plupart des réactions chimiques ont une énergie d'activation de telle sorte qu'en deça de celle-ci la réaction n'a pas lieu. Conventionnellement cette énergie d'activation est apportée par le chauffage thermique qui atteint ainsi la translation, la rotation et la vibration, mais la rotation et surtout la vibration sont seules nécessaires pour obtenir une dissociation ou un réarrangement moléculaire. Ainsi l'énergie de vibration joue un grand rôle dans les réactions chimiques car les quanta de vibration sont généralement équivalents à plusieurs fois  $kT$  à température ambiante. C'est selon cette conception que se développent actuellement les études de séparation isotopique. On excite vibrationnellement et sélectivement une variété isotopique et celle-ci doit réagir chimiquement avant d'avoir transféré son énergie vibrationnelle à l'autre variété isotopique. Généralement les quanta des deux espèces sont voisins et donc les transferts sont quasi-résonnants et rapides. Ici les conditions sont donc contraires de celles posées par les lasers à gaz ; il faut limiter au minimum les possibilités de transfert.

Nous avons étudié par spectroscopie d'absorption résolue dans le temps les divers processus de transfert d'énergie vibrationnelle et de relaxation de cette énergie au cours des collisions molécules-molécules et molécules-atomes. Nous présenterons tout d'abord les bases théoriques du calcul des probabilités de transfert d'énergie résonnant et non-résonnant, cette méthode sera ensuite utilisée pour effectuer des comparaisons avec les différents résultats expérimentaux obtenus. Ceux-ci se divisent en deux parties car nous avons étudié deux oscillateurs NO et CS.

La première partie de nos expériences porte sur l'oxyde azotique (NO) dont nous observons les deux premiers niveaux vibrationnels excités. Nous observons alors les transferts (V-T) et (V-V) entre mo-

lécules diatomiques à température ambiante, il sera possible de mettre en évidence l'effet de l'anharmonicité de la vibration.

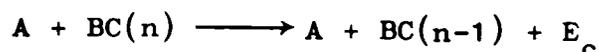
La seconde partie de l'étude s'est poursuivie avec la molécule CS formée vibrationnellement excitée dans l'état électronique fondamental avec au plus sept niveaux de vibration, par dissociation moléculaire du sulfure de carbone ( $CS_2$ ). Nous observons alors l'évolution d'un système vibrationnel, formé hors d'équilibre de BOLTZMANN, vers la distribution à température ambiante. Nous ferons varier la nature du gaz inerte entrant en collision avec les oscillateurs pour faire l'étude de l'influence de la masse réduite de collision sur l'efficacité des transferts (V-T), en d'autres termes cela revient à faire varier le rapport de la durée d'interaction à la durée de collision.

Avec cet ensemble de résultats il nous sera alors possible de discuter la validité de la théorie des transferts vibrationnels.

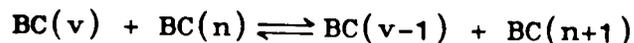
## Chapitre II

### CALCUL THEORIQUE DES PROBABILITES DE TRANSFERT D'ENERGIE DE VIBRATION

Les processus de transfert et de relaxation de l'énergie de vibration interviennent fréquemment dans les systèmes chimiques, aussi il serait d'un grand intérêt de pouvoir prévoir l'efficacité de ces transferts. On peut les écrire dans le cas des transferts vibration translation sous la forme :



où la particule A est un atome ou une molécule et BC un oscillateur dont l'énergie au cours du choc A, BC va passer du niveau quantique de vibration n au niveau n-1, l'énergie vibrationnelle ainsi perdue étant convertie en énergie cinétique  $E_c$ . A ce processus de relaxation on peut ajouter celui du transfert vibrationnel qui caractérise une redistribution de l'énergie de vibration :



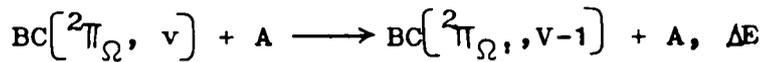
C'est pour définir les efficacités de ces réactions que plusieurs théories ont été proposées. Cependant celles-ci sont basées sur des modèles approximatifs, il devient alors intéressant de pouvoir effectuer une comparaison avec des valeurs expérimentales afin de déterminer les points sur lesquels le modèle doit être amélioré. Nos résultats expérimentaux seront comparés à un modèle théorique dont nous allons justifier le choix avant d'en présenter les points principaux et les approximations qui sont faites.

L'ensemble d'une particule A en interaction avec un oscillateur BC peut être représenté par une fonction d'onde composée des termes électronique, vibrationnel, rotationnel et de translation. Une partie des approximations consiste à négliger certains couplages.

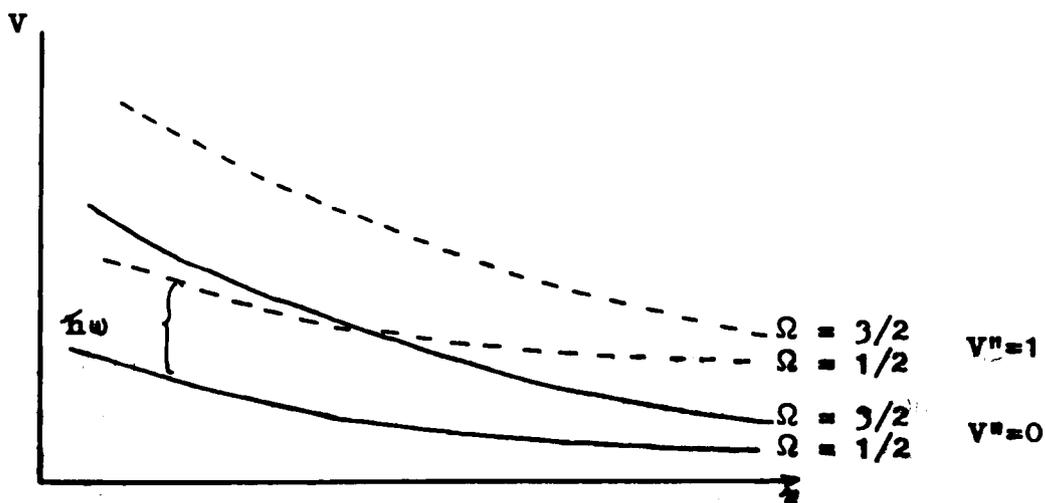
Choix du couplage

Calcul faisant intervenir le couplage entre la fonction d'onde de vibration et les fonctions d'onde électronique et de translation.

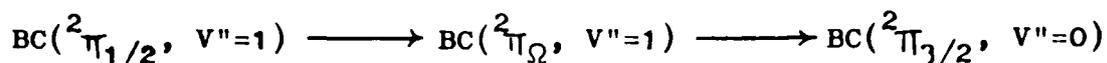
C'est la théorie proposée par NIKITIN<sup>(2,3)</sup> pour rendre compte des résultats obtenus lors des études de relaxation vibrationnelle avec des molécules dont la couche électronique externe comporte des électrons non appariés. En effet celle-ci diffère de la relaxation des molécules ne comportant pas de tels électrons. Nous en aurons un exemple avec l'oxyde azotique NO. Si on considère une molécule BC dans un des deux états appartenant au terme  ${}^2\Pi_{\Omega}$  ( $\Omega = 1/2 ; 3/2$ ) la désactivation vibrationnelle peut s'écrire :



Au cours de la collision on peut envisager soit une transition entre deux composantes de la structure fine sans changement de l'énergie de vibration soit une transition simultanée de l'énergie de vibration et de  $\Omega$ . Dans le premier cas la variation d'énergie est égale à T (T est la constante de dédoublement de spin) et dans le second cas celle-ci est égale à  $\hbar\omega - T$ . Ainsi le dédoublement de spin permet de diminuer la valeur de l'énergie transférée  $\Delta E$  et de ce fait change l'efficacité du transfert, très sensible à cette quantité. Le dédoublement des deux composantes de l'état  $\Pi$  causé par l'interaction d'un atome inerte dans la région de la transition vibronique est de l'ordre de  $\hbar\omega$ , aussi la contribution principale à la probabilité de transfert d'énergie vibronique sera située dans cette région.



Le schéma de la transition sera alors



Ce type de transfert peut être très efficace, mais dans le cas de  $CSX^1\Sigma^+$  en collision avec les gaz rares une telle possibilité de transition vibrationnelle n'est pas envisageable. Aussi pour l'étude théorique des transferts d'énergie de vibration il ne sera pas nécessaire dans notre cas de faire intervenir la fonction d'onde électronique.

Calcul faisant intervenir le couplage entre la fonction d'onde de vibration et les fonctions d'onde de rotation et de translation.

Un tel couplage permet d'envisager les transferts vibration, translation-rotation. Au cours d'un choc entre deux oscillateurs ou entre un oscillateur et un atome l'énergie de vibration peut être convertie en énergie de translation et de rotation. Mais la rotation peut aussi jouer un rôle important dans l'efficacité du seul transfert (V-T) en considérant qu'il n'y a pas de transfert avec la rotation. En effet dans un choc sans rotation l'énergie vibrationnelle peut être convertie en énergie de translation au cours de l'interaction ; mais si l'interaction est longue par rapport à la durée d'une vibration le processus peut être inversé et l'efficacité du transfert diminuée. Dans le choc avec la rotation celle-ci contribue à diminuer le temps d'interaction. Lorsque l'atome et l'oscillateur sont en interaction la molécule par rotation peut s'éloigner de l'atome et ainsi ne permet plus à l'ensemble de faire le processus inverse (T-V) ainsi l'action de la rotation doit augmenter le transfert d'énergie vibration, translation tout en ne faisant pas intervenir de transition rotationnelle. Ce type de transfert (V-T) peut être envisagé pour notre étude. MIES<sup>(4)</sup> a étudié ces transferts pour les chocs He, H<sub>2</sub> et He, D<sub>2</sub>. Le potentiel d'interaction était composé d'une somme de termes exponentiels représentatifs respectivement de l'interaction A sur B et de A sur C

$$V = V_0 \left\{ \exp(-\beta r_{AB}) + \exp(-\beta r_{AC}) \right\},$$

$r_{AB}$  et  $r_{AC}$  sont les distances AB, AC et sont fonction de l'angle formé par la liaison BC avec la direction de A vers le centre de masse de BC. Quant au potentiel de l'oscillateur, l'auteur choisit un potentiel de MORSE. Le calcul est effectué selon la méthode de l'onde distordue et

nous présenterons celle-ci par la suite. Les résultats ainsi obtenus montrent que dans le cas d'une rotation rapide He, H<sub>2</sub> la contribution la plus grande au transfert (V-T) est atteinte pour un angle de collision de 40° par contre pour D<sub>2</sub>, He la rotation est plus lente et la contribution la plus grande au transfert (V-T) semble se situer dans le domaine de 0° à 15°. A ces résultats on peut associer ceux de KELLEY et WOLFSBERG<sup>(5)</sup> obtenus avec un potentiel intermoléculaire semblable à celui choisi par MIES et un potentiel intramoléculaire harmonique. Ces auteurs comparent les valeurs théoriques obtenues en choc colinéaire aux valeurs obtenues en moyennant sur l'angle de collision formé par la direction BC et la direction de A vers le centre de masse de BC. La collision est donc considérée pour des trajectoires coplanaires. Nous présentons dans le tableau ci-dessous leurs résultats. Dans les deux premières colonnes on trouve les valeurs des masses A, B, C et dans les deux autres colonnes les probabilités obtenues pour un choc colinéaire et pour un choc intégré sur l'angle de collision.

A masse	B — C masse masse	Probabilité colinéaire	Probabilité intégrée sur l'angle de collision
2	1 1	1,3.10 <sup>-3</sup>	1,1.10 <sup>-3</sup> (a)
12	1 1	6,1.10 <sup>-5</sup>	1,8.10 <sup>-4</sup> (b)
13	1 12	5 10 <sup>-6</sup>	8,4.10 <sup>-3</sup> (c)
2	12 12	6,4.10 <sup>-2</sup>	2,7.10 <sup>-2</sup> (d)

Comme dans le cas des résultats de MIES nous voyons que lorsque la molécule présente une fréquence de rotation élevée (faible moment d'inertie) par rapport à la constante d'interaction (faible vitesse de collision) le calcul colinéaire n'est pas adapté. Lorsqu'on compare les valeurs des cas (a) et (b) obtenues avec la même fréquence de rotation mais en diminuant la vitesse de collision (augmentation du temps d'interaction), la valeur du rapport de la probabilité obtenue dans le cas colinéaire à la probabilité intégrée sur l'angle de collision passe de la valeur 1 pour le cas (a) à la valeur 0,3 pour le cas (b). L'exemple (d) est représentatif d'un choc avec une vitesse de collision comparable au cas (b) mais la fréquence de rotation a fortement diminuée

(grand moment d'inertie) aussi la valeur du rapport précédemment défini est de 2,4 environ. Le cas (c) est représentatif d'une rotation rapide et comparable aux cas (b) et (d) mais la vitesse de collision est encore diminuée par rapport aux diverses possibilités étudiées. Le temps d'interaction étant alors grand devant le temps de la rotation le rapport des probabilités est de l'ordre de  $10^{-3}$ . Dans ce cas il n'est plus possible de négliger l'influence de la rotation.

Pour notre étude le cas du choc le plus défavorable sera celui de l'oscillateur CS avec l'atome d'Argon. A 300°K la fréquence de rotation de CS est de  $5,4 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$  alors que la constante de temps d'interaction Ar, CS est de  $3 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  pour un domaine moyen d'interaction de  $2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}$  ; aussi lors de la collision il sera possible de négliger la rotation de la molécule. Il en sera de même pour l'étude des collisions CS, Ne et CS, He où la vitesse de collision est supérieure au cas CS, Ar. La contribution des chocs non colinéaires aux transferts d'énergie est alors négligeable devant celle des chocs frontaux.

La rotation étant négligée il est alors possible d'étudier les transferts d'énergie de vibration dans le cas d'un couplage entre la fonction d'onde de vibration et la fonction d'onde de translation.

#### Couplage entre la fonction d'onde de vibration et la fonction d'onde de translation.

Jusqu'à présent le choc a été considéré coplanaire avec la direction de A dirigée vers le centre de masse de BC. Cependant les probabilités que nous définissons à partir de nos résultats expérimentaux font intervenir les diamètres de sphère dure des particules, c'est-à-dire que nous obtenons une valeur intégrée sur le paramètre d'impact, ce qui n'est pas le cas des modèles de chocs considérés. Il faudrait traiter le problème dans le cas tridimensionnel. SCHWARTZ<sup>(6)</sup> et TAKAYANAGI<sup>(7)</sup> ont proposé un modèle de "sphère pulsée". Dans ce modèle l'oscillateur est traité comme un corps sphérique ayant une pulsation égale à celle de l'oscillateur, mais sa forme sphérique est conservée. Un tel modèle est probablement mieux approprié aux molécules qui ont une fréquence de rotation élevée, par rapport à la constante de temps d'interaction, mais nous venons de montrer que nous étions dans le cas contraire. Nous retiendrons cependant le résultat donné par TAKAYANAGI et qui lie la section efficace de transfert  $Q_{i \rightarrow j}$  en tridimensionnel à

la probabilité de transfert  $P_{i \rightarrow j}$  obtenue en choc colinéaire par la relation  $Q_{i \rightarrow j} = \pi r^2 P_{i \rightarrow j}$ . La valeur de  $r$  est la distance minimum d'approche et il est possible de la confondre avec le diamètre de sphère dure car les distances d'interaction sont faibles devant les distances interatomiques.

C'est actuellement le seul modèle de collision tridimensionnel et s'il n'est pas adapté à notre étude il nous permet du moins de considérer que l'étude des transferts d'énergie en choc colinéaire est une bonne approximation pour définir les ordres de grandeur des probabilités de transition.

#### Choix de la méthode de calcul dans le cas unidimensionnel.

Le calcul classique traite les niveaux d'énergie de l'oscillateur comme un continuum de telle sorte qu'il n'est pas fait référence aux niveaux quantiques vibrationnels et ainsi seule l'énergie totale transférée avec l'oscillateur peut être calculée. Il n'est pas possible de définir un transfert à partir d'un état excité.

Dans le traitement semi-classique la trajectoire de collision est traitée de manière classique et la molécule BC comme un système quantique aux niveaux d'énergie discrets. On détermine le mouvement de A par rapport à BC en considérant l'oscillateur dans sa position d'équilibre et l'énergie transférée  $h\nu$  petite par rapport à l'énergie cinétique de collision. La résolution est alors faite avec l'équation de SCHRÖDINGER dépendante du temps. Nous ne développerons pas ce calcul, car à 300°K l'énergie cinétique de collision est de  $200 \text{ cm}^{-1}$  alors que l'énergie vibrationnelle est de l'ordre de  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ . La condition  $h\nu < 1/2 m\bar{v}^2$  n'est pas satisfaite.

Nous avons donc choisi le traitement du calcul par la méthode purement quantique.

#### Choix du potentiel d'interaction.

Le potentiel d'interaction est composé de deux termes, l'un représente l'interaction intramoléculaire de l'oscillateur  $V_0$  et l'autre le potentiel d'interaction entre l'atome et la molécule  $V'$

$$V = V_0 + V'$$

### Potentiel intramoléculaire.

Nous allons étudier les transferts d'énergie de vibration pour les premiers niveaux vibrationnels des molécules telles que NO et CS. L'anharmonicité est faible aussi nous la négligerons et nous représenterons cette interaction par un potentiel harmonique

$$V_0 = \frac{1}{2} f(X-X_0)^2$$

f constante de force de l'oscillateur,  $X_0$  position d'équilibre de l'oscillateur.

### Potentiel intermoléculaire.

La probabilité de transfert d'énergie vibration-translation dépend du rapport de la période de vibration à la durée de la collision. Si le potentiel répulsif est abrupt l'atome incident rebondit avant que l'oscillateur ait effectué un cycle complet, on a alors une forte probabilité de transfert d'énergie. Un autre cas extrême est celui d'un potentiel d'interaction qui varie lentement avec la distance. Dans ce cas la collision se produit durant un grand intervalle de temps au cours duquel il y a une conversion graduelle de l'énergie cinétique en énergie potentielle. Lorsque le processus s'inverse les particules s'éloignent l'une de l'autre avec conversion de l'énergie potentielle en énergie cinétique. Dans ce cas la probabilité d'excitation ou de desexcitation de la vibration est faible car l'oscillateur a le temps d'ajuster la force intermoléculaire à la force intramoléculaire au cours de la collision.

Ainsi nous pouvons remarquer que les forces d'interaction répulsives ont une plus grande contribution au transfert d'énergie que les forces attractives. Plusieurs types de potentiel ont été utilisés dans les calculs de transfert d'énergie de vibration.

#### a) Potentiel de LENNARD-JONES

Ce type de potentiel est déduit de la constante de Van der Waels et est de la forme

$$V^* = 4D \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^n - \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

avec  $D$  profondeur du puits de potentiel et  $r_0$  rayon d'équilibre. Il est représentatif surtout des forces attractives mais le terme en  $(r_0/r)^n$  traduit mal les interactions répulsives à courtes distances. Dans les calculs de transfert (V-T) la valeur  $n$  est prise égale à 12. Cependant cette forme du potentiel s'adapte mal à la résolution analytique de l'équation de SCHRÖDINGER, il en résulte alors un traitement numérique lourd et coûteux qui n'est pas à la portée de l'expérimentateur aussi deux autres types de potentiel sont proposés.

b) Potentiel double exponentiel.

Il est composé de la différence de deux termes exponentiels décroissant représentant les contributions répulsives et attractives

$$V' = D \left[ e^{-r/L} - e^{-r/2L} \right]$$

avec  $L$  paramètre d'interaction et  $r$  distance entre A et l'atome B de l'oscillateur BC.

Dans la région externe d'un atome, c'est-à-dire dans la région de recouvrement électronique au cours d'une collision la densité électronique varie approximativement comme  $\exp[-2\alpha r]$  où  $r$  est la distance interatomique et  $\alpha$  la racine carrée du potentiel d'ionisation (ZENER<sup>(8)</sup>). De ce fait pour l'interaction entre deux atomes nous aurons le terme  $[\exp -(\alpha_1 + \alpha_2)r]$  et il en sera de même pour l'interaction entre molécules,  $r$  représente alors la distance intermoléculaire. Ceci permet d'affirmer que la représentation exponentielle du terme d'interaction répulsif est correcte, c'est d'ailleurs confirmé par les résultats expérimentaux de JORDAN<sup>(9)</sup> pour l'interaction He, He dans le domaine de 0,61 Å à 1,12 Å. Le potentiel répulsif obtenu est de la forme  $V(r) = 196 \exp(-4,21 r)$ .

Donc l'interaction répulsive est bien représentée lorsqu'on utilise une forme analytique exponentielle. Par contre la forme attractive du potentiel est mieux représentée par le terme en  $(1/r)^6$  du potentiel LENNARD-JONES.

A ces deux types de potentiel nous avons préféré utiliser un potentiel purement répulsif du fait de la faible contribution des forces attractives aux transferts d'énergie de vibration.

c) Potentiel répulsif exponentiel.

Nous venons de montrer que la meilleure représentation du terme répulsif était de forme exponentielle ; de ce fait il sera de la forme  $V' = \exp(-r/L)$ . ZENER a montré que la valeur de  $L$  pouvait être déduite du potentiel de LENNARD-JONES, les valeurs obtenues sont proches des valeurs spectroscopiques mesurées. Nous utiliserons donc cette méthode pour calculer les valeurs de  $L$  dans les différents cas. Pour cela nous écrirons l'égalité des pentes des deux potentiels (exponentiels et Lennard-Jones) au point où le transfert d'énergie est le plus probable. Le calcul détaillé est présenté en annexe.

Ainsi nous allons calculer les transferts d'énergie vibrationnelle d'un oscillateur harmonique BC en collision avec une particule A en ne tenant pas compte de la rotation et en traitant le système dans un cas colinéaire où la force d'interaction intermoléculaire sera représentée par un potentiel exponentiel purement répulsif. La résolution mathématique de l'équation de SCHRÖDINGER pour la fonction d'onde totale  $\phi(y, Y)$  ( $y$  coordonnée de position de A par rapport à la position d'équilibre de BC et  $Y$  vibration de BC autour de sa position d'équilibre) est faite par la méthode de l'onde distordue ; c'est-à-dire que l'onde incidente est remplacée par une onde distordue représentant la composition de l'onde incidente et de l'onde réfléchie élastiquement. La résolution est alors obtenue en faisant l'approximation au premier ordre par laquelle on affirme que la diffusion inélastique est négligeable devant la diffusion élastique ; c'est-à-dire que le couplage est faible entre la vibration et la translation. Il est alors possible de décomposer la fonction d'onde de diffusion inélastique sous la forme

$$\phi(y, Y) = \sum_{n=0}^{\infty} \varphi_n(Y) g_n(y)$$

(où  $\varphi_n(Y)$  est une fonction d'onde de l'oscillateur harmonique et  $g_n(y)$  une fonction générale de  $y$ ) en considérant que l'amplitude de la vibration est petite devant la distance d'interaction intermoléculaire.

## Chapitre III

### ~~TECHNIQUES EXPERIMENTALES~~

L'étude des transferts d'énergie de vibration a fait l'objet de nombreux travaux<sup>(10, 21)</sup> depuis ces vingt dernières années. Plusieurs techniques expérimentales se sont développées et se différencient soit par la méthode d'excitation soit par la méthode de détection.

#### a) Photolyse par lampe éclair.

BASCO<sup>(10,11)</sup>, CALLEAR<sup>(12)</sup>, BILLINGSLEY<sup>(13,14,15)</sup> ont utilisé la photolyse éclair qui consiste pour l'essentiel à irradier un gaz par un éclair lumineux de grande puissance (1600 à 2500 joules). La répartition spectrale de l'énergie lumineuse peut être sélectionnée au moyen d'une double enveloppe contenant des solutions chimiques jouant le rôle de filtres autour de la cellule de réaction. Il est alors possible d'exciter sélectivement les états électroniques des molécules, ou de provoquer des dissociations moléculaires comme dans le cas du Chlorure de Nitrosyle<sup>(16)</sup> ou du sulfure de carbone<sup>(17)</sup>. Selon le domaine de longueurs d'ondes la cellule réactionnelle est en silice (U.V.) ou en pyrex (visible). La plupart des études effectuées avec ces montages expérimentaux sont faites en milieu dilué par un gaz inerte pour éviter une élévation importante de la température, on obtient ainsi une variation inférieure à 5°K<sup>(18)</sup>. La détection est faite par spectroscopie d'absorption et le signal est enregistré sur plaque photographique. L'intervalle de temps minimum résolu est limité par la durée de l'éclair d'analyse (5 à 10  $\mu$ s) lequel est produit par une décharge de condensateurs dans un tube à gaz. La variation de l'intervalle de temps entre l'éclair d'excitation et l'éclair d'analyse permet d'observer l'évolution cinétique des espèces formées.

Si la photolyse éclair présente le grand avantage d'être relativement sélective dans l'excitation, elle a par ailleurs le défaut de fournir cette excitation sous forme d'une impulsion trop longue (supérieure à 30  $\mu\text{s}$  à mi-intensité)<sup>(13)</sup>. Il n'est donc pas possible d'observer des espèces dont les durées de vie sont inférieures à la durée de l'éclair de photolyse, les états excités correspondant à ces transitions permises échappent ainsi à l'observation. De plus lorsque l'observation est effectuée 60  $\mu\text{s}$  environ après le début de l'éclair photolytique, des échanges vibrationnels ont déjà eu lieu et il n'est plus possible de connaître la distribution vibrationnelle initiale. Elle peut être un renseignement important dans le cas d'une formation par dissociation moléculaire.

b)  Tubes de chocs.

Une excitation plus courte peut être obtenue avec les tubes à onde de choc. Une onde de choc plane est produite par l'explosion brutale d'un diaphragme qui sépare une enceinte contenant un gaz à haute pression d'une autre enceinte de forme tubulaire où règne une pression plus basse. C'est dans cette partie que se trouve le gaz étudié qui subit l'onde de choc. L'onde se déplace avec une vitesse supersonique, elle provoque dans la chambre "basse pression" une compression et une élévation brutale de température. Le domaine de température (900 à 7000°K) et de pression est uniforme entre l'onde de choc et la surface de contact des deux gaz, c'est le domaine d'observation. L'observation est faite perpendiculairement au sens de propagation de l'onde de choc. On trouve des exemples d'utilisation de cette méthode, en absorption par WRAY<sup>(19,20)</sup> ou en émission infrarouge par KAMIMOTO<sup>(21)</sup> avec dans les deux cas une détection photoélectrique. Il est d'autre part nécessaire de mesurer à chaque instant la densité et la température du gaz. La densité (ou pression) est mesurée soit à l'aide de jauges piezo-électriques dont le temps de réponse est supérieur ou égal à 2  $\mu\text{s}$ . (KAMIMOTO<sup>(21)(22)</sup>), soit par des techniques photoélectriques (ROBBEN<sup>(23)</sup>, WRAY<sup>(29,20)</sup>) en détectant la lumière réfléchie par l'arrière de l'onde excitatrice, l'intensité réfléchie étant proportionnelle à la densité du gaz. En plaçant plusieurs appareils identiques le long du tube de choc on détermine aussi la vitesse de l'onde de choc ce qui permet alors de connaître la température du milieu. La résolution temporelle dans la plupart de ces expériences n'excède pas 2  $\mu\text{s}$ . Avec cette technique ex-

périmentale le processus d'excitation est plus rapide que dans le cas de la photolyse éclair par ailleurs elle a l'avantage de permettre l'étude des phénomènes de relaxation à haute température (2700°K KAMIMOTO<sup>(21)</sup>, MILLIKAN<sup>(24)</sup>).

c) Excitation par Ultrasons.

Principe de la mesure.

La chaleur spécifique d'un gaz est composée des chaleurs spécifiques des différents modes d'énergie de la molécule, translation, rotation, vibration, spin. Si une onde sonore traverse un gaz, elle produira une variation sinusoïdale de la température dans chaque élément de volume du gaz.

Aux basses fréquences la variation d'énergie suit la variation de température et l'équilibre thermodynamique local est maintenu, on peut alors calculer la chaleur spécifique à volume constant ( $C_V$ ) du gaz à partir de la vitesse du son.

Aux hautes fréquences, généralement des ultrasons, la variation de température est brutale de telle sorte que toute l'énergie ne suit pas cette variation dans le temps, aussi la chaleur spécifique est elle plus faible et en conséquence la vitesse du son plus grande qu'aux basses fréquences. Cette variation de la vitesse du son avec la fréquence est appelée dispersion.

Les échanges d'énergie entre la vibration et la translation se font avec un retard. L'énergie de translation varie en phase avec l'onde sonore, mais du fait du retard des échanges ( $v-T$ ) l'énergie de vibration est déphasée et cela explique l'apparence d'une chaleur spécifique plus faible. Plus la fréquence de la vibration est élevée moins elle contribue à la chaleur spécifique. Ainsi lorsque l'onde sonore traverse un gaz il y a absorption d'énergie et l'amplitude de l'onde décroît, c'est la base de la mesure par dispersion ultrasonore.

Mesure.

On utilise généralement un interféromètre acoustique convertissant les oscillations électriques en oscillations mécaniques. On fait des interférences entre l'onde émise et l'onde réfléchie, si la distance entre l'émetteur et le réflecteur est un multiple de la demi-

longueur d'onde, alors les ondes sont amplifiées. On détermine avec précision ces positions afin de connaître la longueur d'onde du son dans le gaz étudié, il est alors facile de déterminer la vitesse du son et par la suite la vitesse de relaxation vibrationnelle.

Cette méthode de mesures expérimentales utilisant l'excitation comme appareil de détection est simple mais les gaz ne suivent pas les lois des gaz parfaits aussi le traitement de l'information est complexe. BAUER et KNESER<sup>(25)</sup> ainsi que LAMBERT<sup>(26)</sup> ont utilisé une telle méthode.

d) Excitation par Laser.

Actuellement les études qui utilisent une excitation par Laser se développent. Le gaz étudié est excité vibrationnellement dans l'état électronique fondamental par un laser dont la fréquence lumineuse est comparable à celle des niveaux vibrationnels que l'on veut observer. L'analyse est alors faite par l'étude de l'évolution de l'émission infrarouge à l'aide de photodétecteurs, (STEPHENSON<sup>(27,28)</sup>, HOPKINS<sup>(29)</sup>, ZITTEL<sup>(30)</sup>). Mais ces détecteurs infrarouges ont une faible résolution temporelle (une à deux microsecondes).

Si cette méthode présente le double avantage de fournir une excitation brève et sélective, elle est cependant limitée dans des applications aux cas où les fréquences de vibration sont égales à la fréquence du laser que l'on possède. Seuls les lasers pulsés continûment accordables dans l'infrarouge pourront permettre l'extension de cette technique.

## Chapitre IV

### TECHNIQUE EXPERIMENTALE UTILISEE.

#### EXCITATION PAR IMPULSION D'ELECTRON.

Notre méthode expérimentale se distingue des autres par la méthode d'excitation. Celle-ci est produite par une impulsion d'électrons de haute énergie (600 keV) et de très courte durée, 3 nanosecondes à mi-intensité. Les espèces excitées sont alors observées par spectroscopie d'absorption ou d'émission. L'observation en absorption de l'évolution cinétique des espèces formées est faite dans nos expériences selon deux méthodes.

La première est une détection photoélectrique qui nous permet d'atteindre une résolution temporelle de 10 ns bien adaptée à l'étude des transferts d'énergie vibrationnelle de l'oxyde azotique (NO). Dans le cas de pressions élevées nous mesurerons des constantes de temps de 200 ns à quelques microsecondes.

La seconde méthode est une détection sur plaque photographique. La résolution temporelle avec un tel système est alors fixée par la durée de l'éclair spectroscopique d'analyse ( $\approx 10 \mu\text{s}$ ). Cette technique s'est avérée préférable pour étudier la molécule CS car il est alors possible d'observer simultanément l'ensemble des niveaux vibrationnels formés ainsi que la formation du spectre du soufre moléculaire S<sub>2</sub> dans le même domaine de longueur d'onde. Les constantes de temps mesurées étant supérieures à 100  $\mu\text{s}$  la résolution de 10  $\mu\text{s}$  est suffisante.

L'intérêt d'une telle technique est d'obtenir une excitation brève afin de pouvoir observer des phénomènes très rapides (cas de NO), d'autre part elle permet de provoquer des dissociations moléculaires et

d'observer alors un grand nombre de niveaux vibrationnels excités simultanément. Mais il faut remarquer que cette excitation n'est pas sélective. En effet l'excitation fournit un spectre continu d'énergie des électrons jusqu'à 600 keV il est donc possible de former diverses espèces à partir d'une telle répartition énergétique. Il faudra attendre la formation des électrons de sous-excitation pour produire une excitation vibrationnelle. Ainsi une faible quantité de l'énergie initiale des électrons sera convertie en énergie vibrationnelle.

### 1. Mesure de l'absorption.

Le principe de la mesure est basé sur la variation en fonction du temps de la transmission  $I$  du milieu à la longueur d'onde considérée. Dans notre cas le milieu observé est composé des niveaux vibrationnels excités relaxant dans le temps. Il sera donc possible d'observer cette relaxation si nous pouvons enregistrer cette variation de  $I(t)$ . L'étude de cette variable  $I(t)$  est faite par l'intermédiaire de la densité optique d'absorption obtenue en prenant à chaque instant le logarithme du rapport de la transmission du milieu en l'absence d'espèces excitées  $I_0$  à la transmission en présence d'espèces excitées  $I(t)$

$$D.O = \text{Log} \frac{I_0}{I(t)}$$

### 2. Description de l'appareillage.

#### Excitation.

La source d'excitation est un canon à électrons FEBETRON 706 composé de 15 modules formés de condensateurs et d'éclateurs. L'ensemble des condensateurs est chargé en parallèle sous 28 kV et ensuite déchargé en série à travers des éclateurs. L'impulsion électrique ainsi obtenue est de 420 kV, cette tension est doublée, au moyen d'une ligne de Blumlein, et appliquée à la cathode d'un tube à électrons. Les électrons produits sont accélérés par effet de champ vers l'anode qui constitue en même temps la fenêtre du canon. Cette anode est une feuille de titane de 12  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et de 25 mm de diamètre. Ce type de canon à électrons produit une impulsion de l'ordre de 7000 ampères crête et de 3 ns de durée à mi-intensité. L'énergie maximale que l'on peut déposer est de 10 joules, avec un spectre continu des

électrons présentant un maximum à 600 keV et un second maximum à 300 keV. Le faisceau d'électrons pénètre dans la cellule de réaction par l'intermédiaire d'une fenêtre en acier inoxydable de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

#### Cuve d'observation.

C'est un cylindre de 50 cm de long et 10 cm de diamètre comportant un montage optique fait de miroirs confocaux permettant de faire varier le parcours optique de 4 à 24 passages par pas de 4. La limitation du nombre de passages est donnée par le coefficient de réflexion des miroirs et la sensibilité de la méthode de détection. La description de cet ensemble peut être faite de la manière suivante.

A une extrémité du cylindre est située la fenêtre à électrons entourée par deux demi-miroirs concaves en croissant, ils sont orientables à l'aide de vis de réglages situés à l'extérieur de la cuve. A l'autre extrémité se trouve un miroir sphérique concave fixe, avec de part et d'autre deux hublots permettant le passage de la lumière d'analyse. Ce type de cuve d'observation est décrit en détail par WHITE<sup>(31)</sup> et le schéma de principe en est donné figure 1.

#### Continuum de lumière.

La lumière d'analyse est produite par une décharge de condensateurs dans un tube de silice de faible section interne (1 à 3 mm) contenant six torrs d'Argon. La fermeture du circuit de décharge est obtenue par la commutation rapide d'un déclencheur de puissance (2 kV 1  $\mu\text{F}$ ) dans un ignitron (CLERC<sup>(32)</sup>). Deux types d'éclairs spectroscopiques ont été utilisés selon la méthode de détection employée.

##### a) Eclair spectroscopique long (détection photoélectrique).

Avec une détection photoélectrique on peut suivre l'évolution d'une cinétique au cours du temps, il faut donc pouvoir observer la totalité de celle-ci, aussi dans l'étude en absorption l'impulsion lumineuse d'analyse doit être plus longue que les cinétiques observées. Pour cela nous avons utilisé un ensemble de condensateurs d'une capacité totale de 300  $\mu\text{F}$  et chargés sous une tension de 1200 V. L'énergie électrique est dissipée dans un temps de l'ordre de 100  $\mu\text{s}$  à mi-intensité et on obtient une décroissance quasi-linéaire durant 100  $\mu\text{s}$ . Nous devons dans le cas de cet éclair préioniser, le tube à gaz à l'aide d'une bobine de RUHMKORFF.

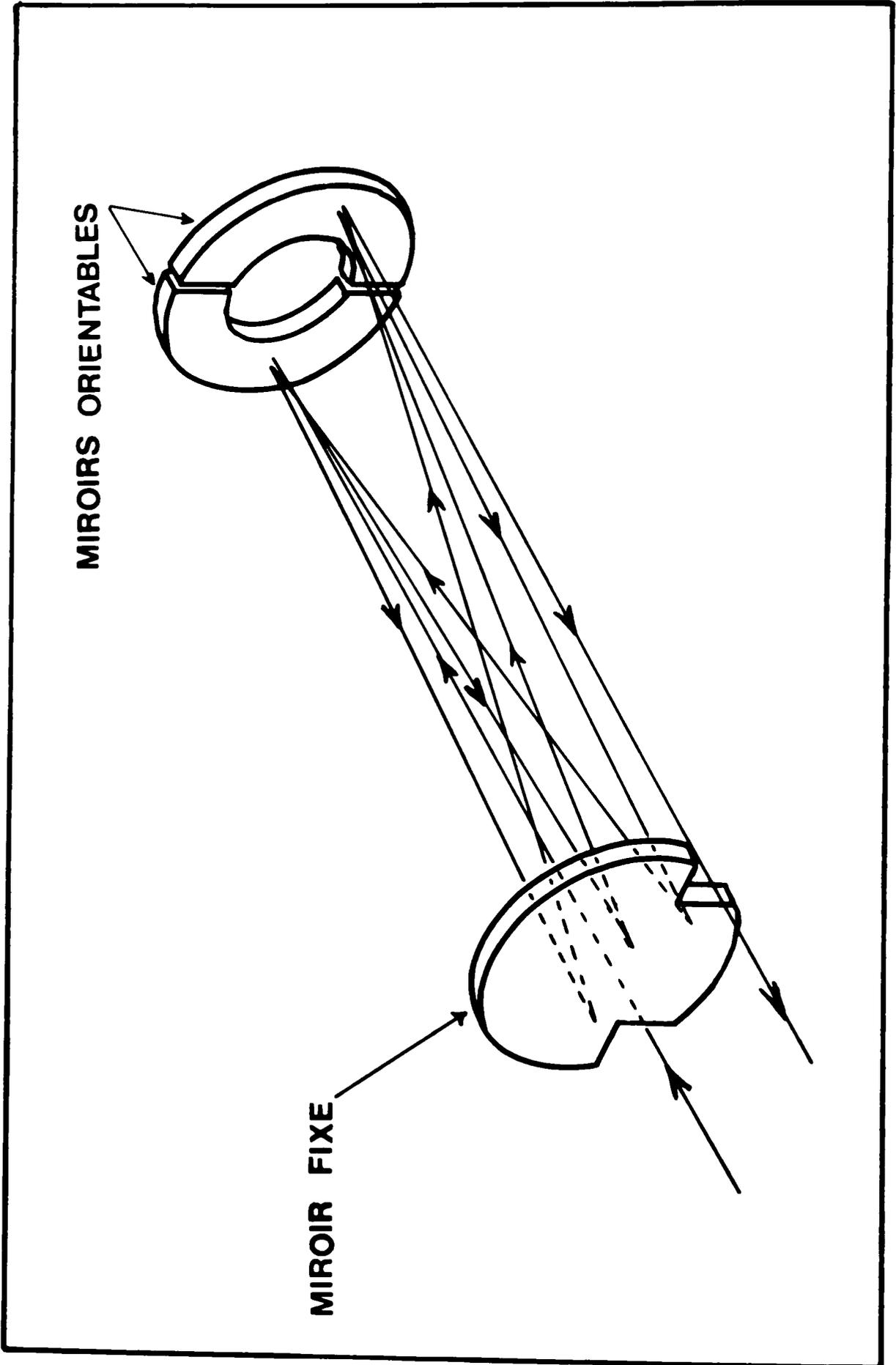


Figure 1

b) Eclair spectroscopique court (détection photographique).

L'étude d'une cinétique avec une détection photographique est faite point par point, la résolution temporelle est fixée par la durée de l'éclair d'analyse aussi celui-ci doit être court afin d'obtenir la meilleure résolution possible, et intense pour se situer dans un domaine de bonne sensibilité des plaques photographiques. Un tel éclair est produit par la décharge d'une capacité de 1  $\mu\text{F}$  chargée sous 10 000 V dans un tube de silice. Nous obtenons ainsi une impulsion lumineuse de 5  $\mu\text{s}$  de durée à mi-intensité à 250 nm.

3. Obtention des signaux.

Résolution spectrale et temporelle avec la méthode de l'éclair long.

Résolution spectrale.

Dans le cas de l'oxyde azotique nous avons utilisé un monochromateur à montage de LITROW à prisme de silice dont la dispersion est de 1  $\text{nm mm}^{-1}$  dans le domaine spectral de 230 nm à 250 nm. Mais pour l'étude de la molécule CS en présence d'Hélium nous avons utilisé un monochromateur JOBIN YVON type HRP à réseau 2M29 de 1220 traits par millimètre, blazé à 250 nm. La dispersion de ce système est de 1,3  $\text{nm mm}^{-1}$  dans le premier ordre. Le monochromateur à prisme avait une trop faible dispersion 2 à 3  $\text{nm mm}^{-1}$  pour le domaine spectral allant de 255 à 284 nm.

Résolution temporelle.

La détection est effectuée à l'aide d'un photomultiplicateur 53 UVP (R.T.C) placé sur la fente de sortie du monochromateur utilisé. Dans le domaine étudié 230 à 250 nm le rendement de conversion photon électron est de l'ordre de 20%. Le signal électrique ainsi obtenu est recueilli sur un oscillographe TEKTRONIX 7704 dont la bande passante est de 150 MHz à 6 db. La résistance de charge utilisée dans toutes les expériences est de 50  $\Omega$ . On obtient à l'aide de ce montage une résolution temporelle de 10 ns. Le signal oscillographique est enregistré sur film polaroid 3000 ASA. La mesure est faite après agrandissement photographique en format 18 cm x 24 cm des clichés 7 x 5 cm.

## Résolution spectrale et temporelle dans le cas de l'éclair court.

### Résolution spectrale.

Cette méthode a été employée dans l'étude de la molécule CS en présence d'Argon ou de Néon, ainsi qu'avec l'Hélium pour faire le lien entre les deux techniques expérimentales. Le spectrographe est un HILGER MEDIUM à prisme de silice dont la dispersion est de 0,9 à 1 nm mm<sup>-1</sup> dans le domaine spectral de 250 à 270 nm.

### Détection et enregistrement cinétique.

Les spectres sont enregistrés sur plaque photographique ILFORD HP3 de 400 ASA. La résolution temporelle obtenue avec un tel ensemble est limitée par la durée de l'éclair spectroscopique (10 μs). L'évolution cinétique du système observé est obtenue en faisant varier par pas de 10 μs entre 0 et 100 μs et par pas de 20 μs entre 100 μs et 180 μs, le temps qui sépare l'impulsion d'excitation de l'impulsion lumineuse d'analyse.

### Synchronisation.

La synchronisation est faite à l'aide d'un tiroir à retard variable fournissant deux impulsions décalées l'une par rapport à l'autre dans le temps. Nous pouvons ainsi déclencher l'éclair spectroscopique et le canon à électron séparément. Les deux techniques de synchronisation utilisées sont représentées sur les figures 2A et 2B.

## 4. Relation entre la densité optique et la concentration.

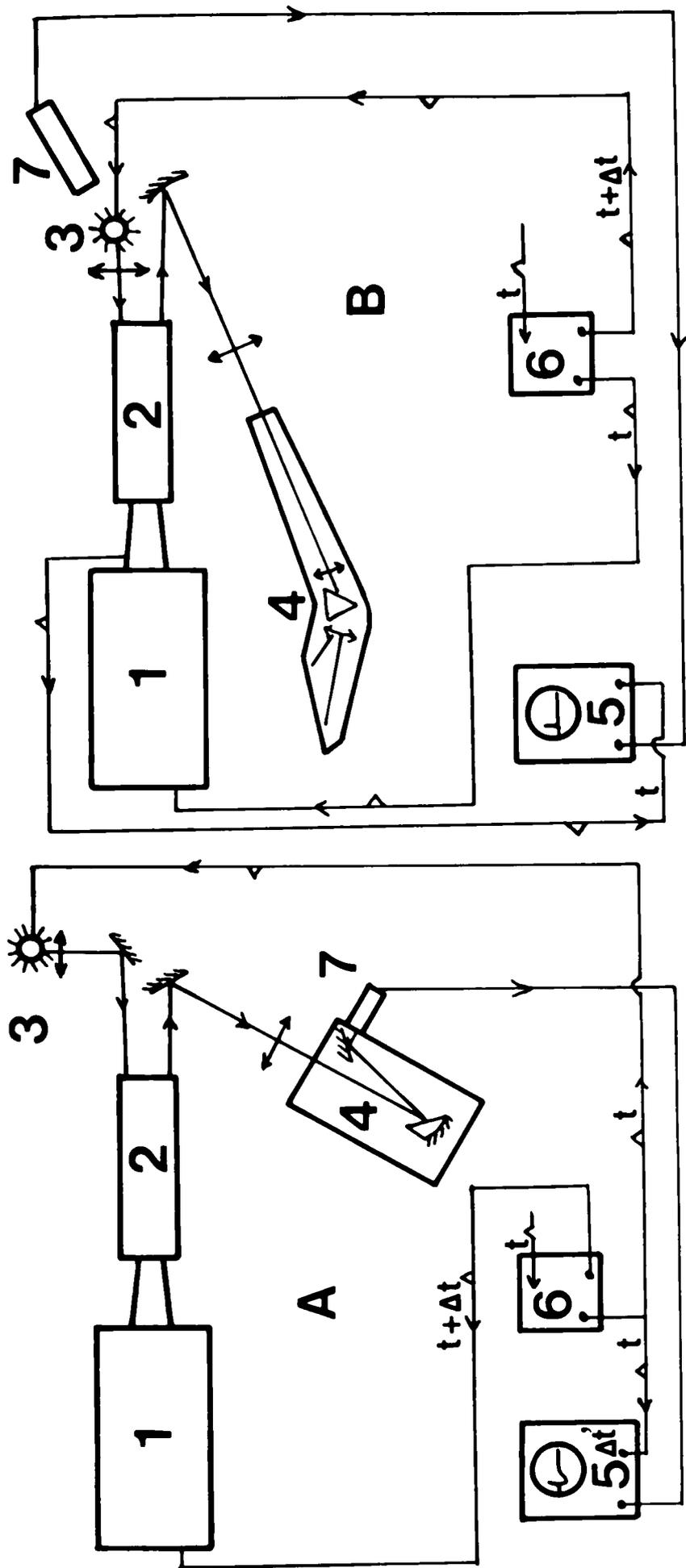
### a) Méthode photoélectrique.

$I_0(t)$

Dans le cas de la détection photoélectrique nous devons tout d'abord faire l'enregistrement de la lumière d'analyse transmise en présence du mélange gazeux étudié, et ceci sans impulsion d'électrons (sans produire d'espèces excitées). Cet enregistrement représente l'intensité lumineuse absorbable par le milieu au cours du temps et nous la noterons  $I_0(t)$

$I(t)$

Nous enregistrons ensuite sur le même oscillogramme la lumière transmise par le mélange soumis à l'excitation électronique. Nous



1 CANON A ELECTRONS

2 CUVE A REFLEXIONS MULTIPLES

3 ECLAIR SPECTROSCOPIQUE

4 MONOCHROMATEUR/SPECTROGRAPHE

5 OSCILLOSCOPE

6 RETARD VARIABLE

7 PHOTOMULTIPLIEUR

Figure 2

obtenons alors un signal plus faible que  $I_0(t)$  et que nous notons  $I(t)$ . Les densités optiques d'absorption sont alors données par la relation :

$$D.O(t) = \text{Log} \frac{I_0(t)}{I(t)}$$

b) Méthode photographique.

$I_0(\lambda)$

Pour la détection par spectroscopie sur plaque photographique nous devons aussi faire un enregistrement du continuum d'absorption du mélange avant excitation nous obtenons  $I_0(\lambda)$ .

$I(\lambda, t)$

Ensuite on fait un autre enregistrement en présence de l'excitation pour un décalage temporel de  $t$  entre celle-ci et l'analyse, on obtient alors un spectre d'absorption  $I(\lambda, t)$ . La densité optique à la longueur d'onde  $\lambda$  est

$$D.O(\lambda, t) = \text{Log} \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda, t)}$$

La mesure dans ce cas-là est faite à l'aide d'un microdensitomètre C.D.C. sensible à des variations de densité optique de  $5 \cdot 10^{-3}$ . Dans cette technique les valeurs expérimentales obtenues sont  $\gamma \text{Log}(I_0(\lambda))$  et  $\gamma \text{Log}(I(\lambda, t))$  où  $\gamma$  représente le coefficient de réponse des plaques photographiques. Pour un  $\lambda$  donné la mesure est répétée pour différentes valeurs de  $t$  afin d'obtenir la cinétique d'absorption à cette longueur d'onde.

5. Etude de l'absorption en fonction du profil de raie.

Lorsqu'un faisceau parallèle de lumière monochromatique d'intensité  $I_0$  traverse un matériau absorbant de manière homogène, l'intensité transmise par une couche d'épaisseur  $l$  aura la valeur  $I = I_0 \exp[-kl]$  où  $k$  est le coefficient d'absorption. C'est la relation de LAMBERT-BEER, elle n'est applicable en toute rigueur que dans le cas d'une résolution spectrale infinie. Pour obtenir des intensités lumineuses mesurables les monochromateurs sont utilisés avec des fentes larges et de plus le matériau étudié n'est pas dans la plupart des cas un absorbant homogène. Nous sommes donc en présence d'une absorption non monochromatique, où de plus le coefficient d'absorption

varie avec la fréquence lumineuse. Il faut alors utiliser une loi intégrée sur le domaine d'observation :

$$I = I_0 \int_{\nu-a}^{\nu+a} \exp[-k_\nu l] d\nu$$

où  $\nu$  est la fréquence au centre et  $2a$  représente la largeur en fréquence de la fente d'observation.

La valeur  $k_\nu$  dépend en outre de la structure des raies observées, autrement dit cette valeur est sensible aux différents phénomènes physiques d'élargissement des raies. Nous allons étudier dans le cas particulier de NO la fonction  $k_\nu$  et l'évolution théorique de la densité optique en fonction du produit  $k_\nu l$ .

#### Etude du coefficient $k_\nu$ .

Le coefficient  $k_\nu$  est une fonction des différents types d'élargissement de raie. Nous allons étudier celui-ci dans le cas de la structure rotationnelle de NO. Nous prendrons des conditions de pression identiques à celles de nos expériences pour cette molécule ; c'est-à-dire une pression de NO variant de 10 à 100 torrs et une pression d'Hélium constante et égale à 610 torrs.

#### Largeur naturelle d'une raie.

Elle est déterminée par l'application du principe d'incertitude de HEISENBERG  $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$ . La durée de vie radiative est de 210 ns environ (CALLEAR<sup>(33)</sup>), la valeur en fréquence de la largeur de raie est donc  $\Delta E = h \Delta \nu_N$

$$\Delta \nu_N = 7,6 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$$

#### Largeur Doppler.

Cette raie naturelle est élargie par l'effet DOPPLER dû aux compositions des vecteurs  $\vec{mV}$  des molécules et du vecteur  $h\vec{\nu}/C$  de l'impulsion du photon observé. Cet effet peut être calculé à partir de la relation :

$$\Delta \nu_D = \frac{\sqrt{\pi \text{Log} 2}}{C} \times \nu_0 \times \bar{V}$$

où  $\nu_0$  représente la fréquence vraie de la vibration et  $\bar{V}$  la vitesse moyenne des molécules observées.

Dans le cas de NO nous observons les transitions situées entre 230 et 250 nm. Nous allons calculer  $\Delta\nu_D$  pour la valeur moyenne de 240 nm. On obtient ainsi :

$$\Delta\nu_D = 2,8 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$$

#### Largeur Lorentz.

Une autre cause d'élargissement de la raie naturelle est l'effet de pression qui produit par chocs moléculaires un élargissement LORENTZ. La valeur de celui-ci est donnée par la relation  $\Delta\nu_L = 1/\pi\tau$  où  $\tau$  représente le temps d'un libre parcours moyen. Nous avons donc défini les limites de la valeur de  $\tau$  pour une molécule de NO dans les conditions extrêmes (10 torrs NO + 610 torrs He) et (100 torrs NO + 610 torrs He) nous obtenons pour la valeur de  $\tau$  :

$$2,35 \cdot 10^{-11} \text{ s} \leq \tau \leq 2,63 \cdot 10^{-11} \text{ s}$$

L'élargissement LORENTZ varie donc dans les limites :

$$1,21 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \leq \Delta\nu_L \leq 1,35 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

Après avoir obtenu les différentes valeurs des élargissements nous pouvons constater que la largeur naturelle est très inférieure aux largeurs DOPPLER et LORENTZ et c'est cette dernière qui domine. On doit noter que sa variation dans le domaine d'étude n'est pas significative.

#### Composition des élargissements.

Pour définir la largeur totale de la raie de rotation il faut effectuer la composition des élargissements selon la relation donnée par ALLEN<sup>(34)</sup> et qui est une fonction de Voigt ; la largeur à mi-hauteur sera :

$$\Delta\nu = (D^2 + 2,8G^2)^{1/2} + D$$

où  $G$  représente la somme des élargissements naturel et DOPPLER, et  $D$  l'élargissement LORENTZ.

La largeur résultante de tous ces effets est à mi-intensité :

$$2,5 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \leq \Delta\nu \leq 2,78 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

Cette valeur est à comparer avec le  $\Delta\nu$  de la fente d'analyse du monochromateur (150  $\mu\text{m}$  et une dispersion de 1  $\text{nm mm}^{-1}$ ) soit  $7,2 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ . La largeur d'analyse représente donc environ 30 demi-largeurs de raies de rotation.

Nous avons reporté sur la figure 3 la structure de rotation de NO observé avec une raie de rotation calculée à partir des résultats sur k présentés par la suite. On voit que dans une branche les raies de rotation ne se recouvrent pas.

Nous allons maintenant évaluer la valeur de  $k_\nu$  en utilisant la relation donnée par MITCHELL et ZEMANSKY<sup>(35)</sup>

$$k_\nu = k_0 \frac{2}{\pi(\Delta\nu_N + \Delta\nu_L)} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \frac{\exp\left\{-\left[\frac{2\delta}{\Delta\nu_D} \sqrt{\text{Log } 2}\right]^2\right\}}{1 + \left\{\frac{2}{\Delta\nu_N + \Delta\nu_L} (\nu - \nu_0 - \delta)\right\}^2} \right] d\delta$$

où  $k_0$  représente la valeur maximum du coefficient d'absorption pour la fréquence  $\nu_0$  en présence de l'effet DOPPLER seulement.  $\Delta\nu_N, \Delta\nu_L, \Delta\nu_D$  sont les différents élargissements décrits précédemment. Pour calculer plus aisément cette équation nous introduisons les changements de variable :

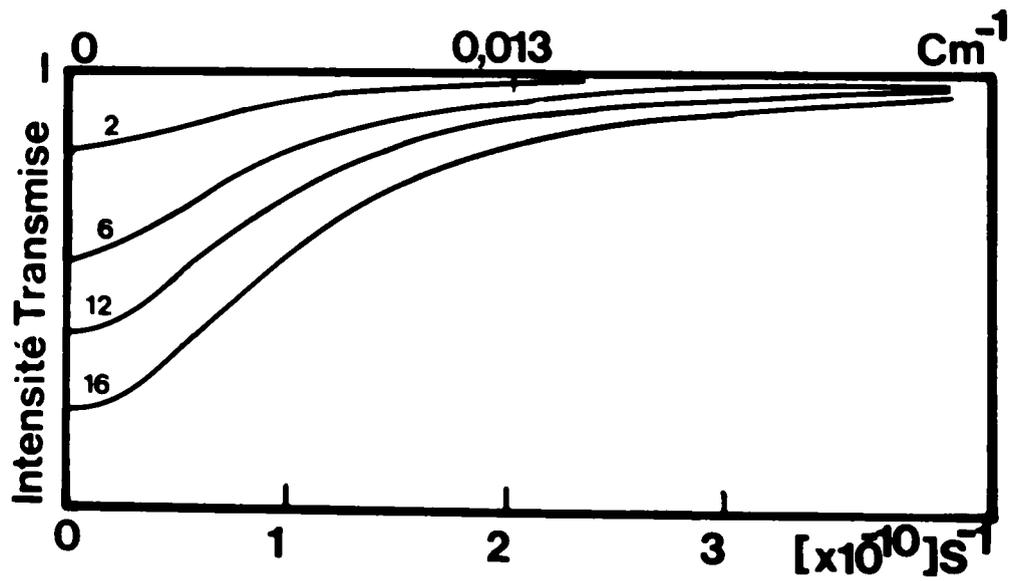
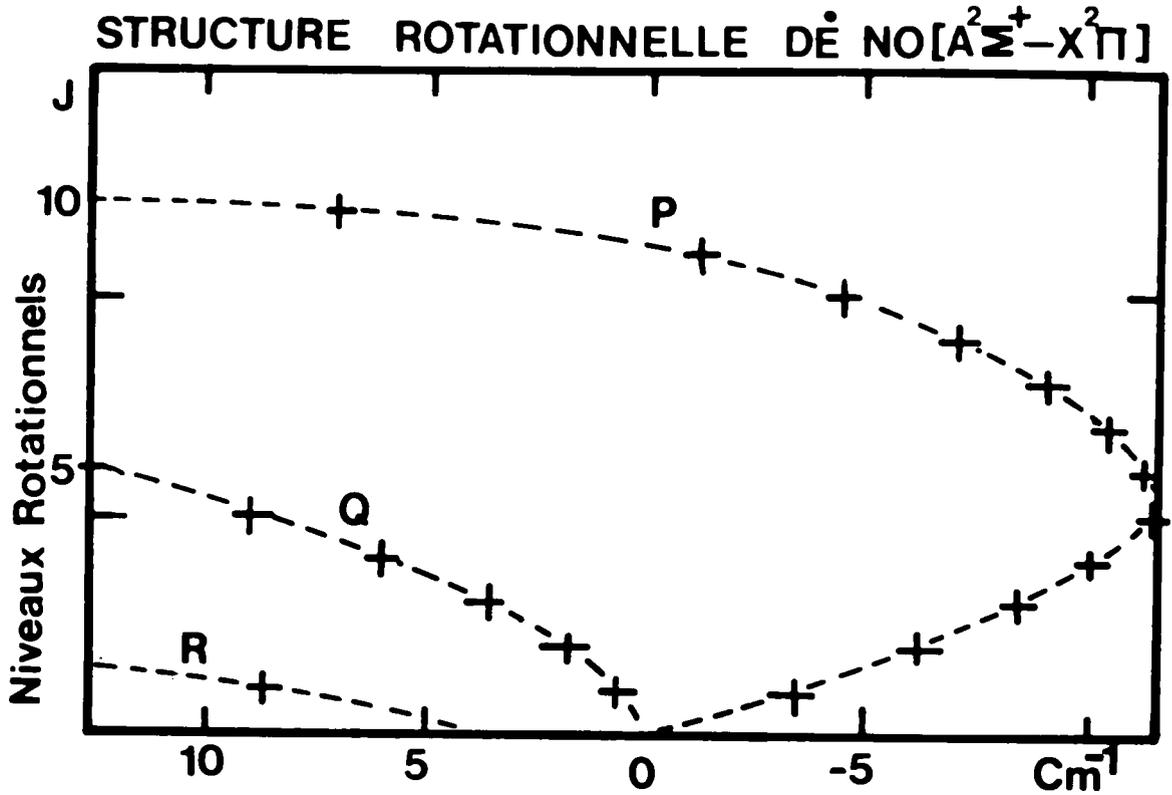
$$\omega = \frac{2(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu_D} \sqrt{\text{Log } 2} \quad \text{proportionnel à l'écart de fréquence } \nu - \nu_0$$

$$a = \frac{\Delta\nu_N + \Delta\nu_L}{\Delta\nu_D} \sqrt{\text{Log } 2} \quad \text{rapport des élargissements LORENTZ à l'élargissement DOPPLER}$$

$$y = \frac{2\delta}{\Delta\nu_D} \sqrt{\text{Log } 2} \quad \text{variable d'intégration}$$

$k_\nu$  devient alors :

$$k_\nu = k_0 \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp[-y^2]}{a^2 + (\omega - y)^2} dy$$



Variation de la transition d'une demi-raie de rotation pour plusieurs valeurs du produit  $K_0$ .

Figure 3

Nous avons calculé le rapport  $k_\nu/k_0$  pour  $2 \leq \omega \leq 15$  ce qui représente dans les conditions de l'oxyde azotique environ deux fois la largeur à mi-hauteur d'une raie rotationnelle ( $\omega = 8,3$  pour la valeur de  $\Delta\nu$  définie précédemment). La valeur de  $a = 3,8$  traduit une forte contribution de l'élargissement par pression.

Etude de la fonction de transmission.

$$T = \frac{I}{I_0} \int \exp [-k_\nu l] d\nu \quad (a)$$

La dispersion du monochromateur étant de 1 nm par mm et les fentes d'entrée et sortie étant de 150  $\mu\text{m}$  dans nos conditions expérimentales, le domaine spectral observé est donc  $\Delta\lambda = 0,15 \text{ nm}$  ou  $8.10^{11} \text{ s}^{-1}$  à 250 nm. Dans cet intervalle spectral nous allons observer un grand nombre de raies de rotation non superposées et nous les supposons équidistantes pour des commodités mathématiques. Dans le cas d'une structure ainsi définie, avec un intervalle  $d$  entre raies rotationnelles, ELSASSER<sup>(36)</sup> et NIELSEN<sup>(37)</sup> ont montré que la fonction de fente du monochromateur n'intervient pas (celle-ci étant approximée par une fonction escalier). En effet, la largeur d'observation est très supérieure à la largeur d'une raie de rotation de telle sorte que la variation de la fonction de fente sur le domaine d'une raie est négligeable. Il suffit donc d'effectuer une intégration sur des domaines petits comportant chacun une raie de rotation seulement. L'intervalle d'intégration de la fonction de transmission (a) sera  $[\nu, \nu+d]$ . La densité optique est alors  $D.0 = \text{Log}(1/T)$ .

Nous avons tracé sur la figure 3 l'évolution de la transmission d'une demi-raie de rotation en fonction du produit  $k_0 l$  pour un intervalle spectral de  $3.10^{10} \text{ s}^{-1}$ .

Le calcul par intégration graphique sur cet intervalle  $d/2$  permet de tracer la courbe (B) de densité optique en fonction de  $k_0 l$  figure 4. On note que cette loi n'est pas une fonction linéaire de la variable  $k_0 l$ , la loi de LAMBER-BEER n'est pas applicable. NIELSEN propose d'approximer cette loi par une fonction de la forme  $[k_0 l]^n$  où  $n$  est un coefficient inférieur ou égal à 1. La courbe (4B) peut être approximée par cette fonction avec une valeur de  $n = 0,8$ . La courbe (4A) représente l'absorption au sommet de la raie (effet Doppler) et la courbe (4C) l'absorption en présence de l'effet Lorentz seulement, dans l'hypothèse d'une résolution infinie.

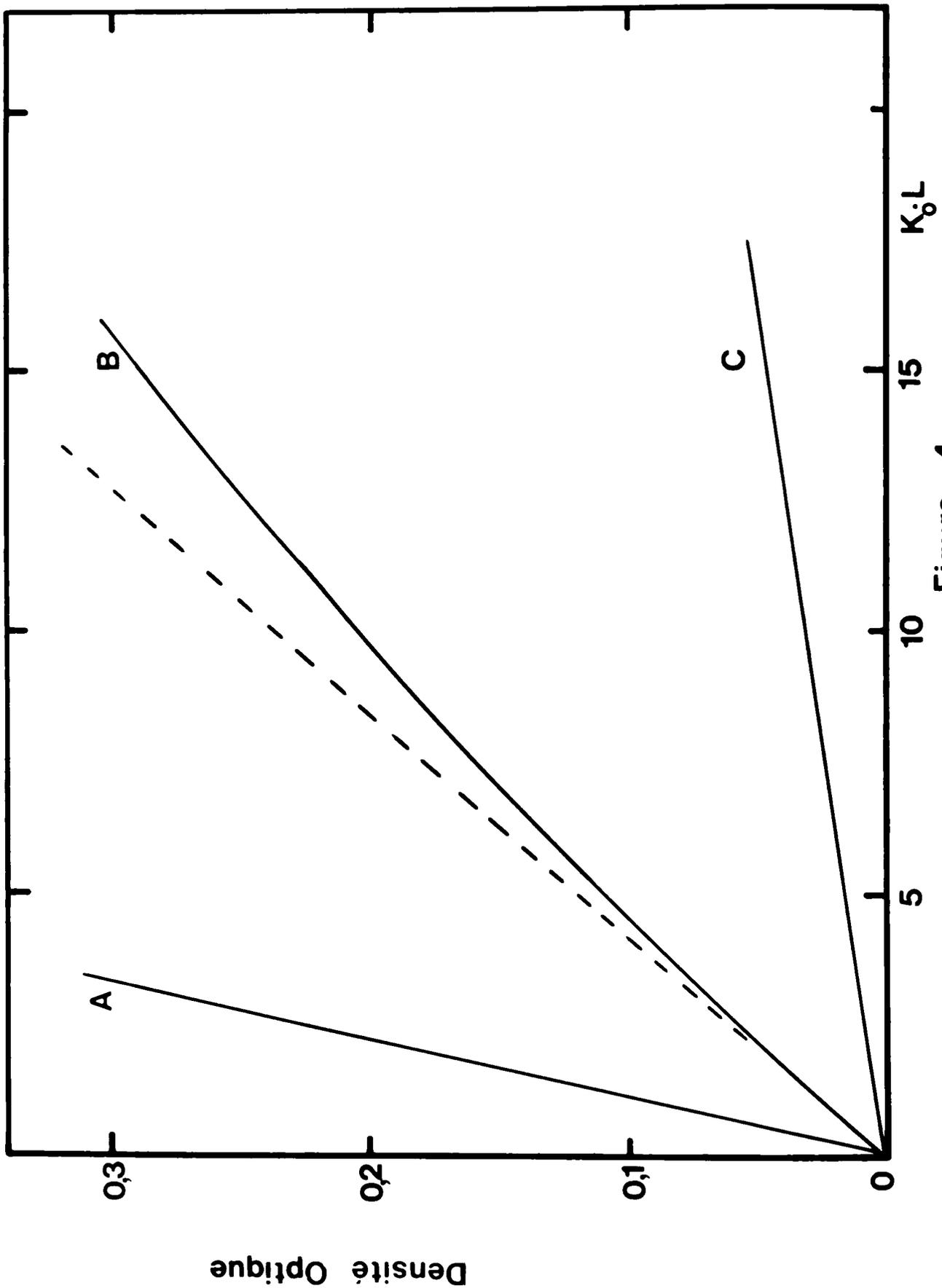


Figure 4

Nous venons de montrer les effets des élargissements sur les valeurs des densités optiques d'absorption. Il faudra donc définir dans nos études la relation  $D.O = [kl]^n$ . La valeur du coefficient  $n$  sera déterminée expérimentalement dans les différents mélanges.

#### Coefficients de normalisation.

Dans le cas de la molécule CS nous verrons que les équations cinétiques nous obligent à normaliser les populations des différents niveaux observés. La normalisation s'effectue sur  $k_0$  représentatif de chaque transition observée.

### 6. Conditions expérimentales.

#### Purification des gaz.

- NO

L'oxyde azotique est de la qualité N18 de l'AIR LIQUIDE. Par piégeage dans l'azote liquide et pompage, nous excluons les traces d'azote contenues dans le gaz. Ensuite la purification se fait par distillation sous vide grâce à la différence de tension de vapeur de l'oxyde azotique dans l'oxygène liquide 90°K (3 torrs) et dans l'azote liquide 77°K ( $7 \cdot 10^{-2}$  torrs). Nous séparons ainsi NO des traces de NO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui ont des tensions de vapeur nulles à ces températures là. Après deux distillations successives, la pression partielle de NO<sub>2</sub> dans NO est mesurée par spectroscopie d'absorption à 238,5 nm. A cette longueur d'onde seul NO<sub>2</sub> absorbe avec un coefficient d'absorption de  $3,2 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}(38)$ .

La mesure de densité optique permet alors d'estimer à 0,15 torr la pression partielle de NO<sub>2</sub> dans NO à pression atmosphérique.

- CS<sub>2</sub>

Le sulfure de carbone est un produit MERCK d'une pureté minimale de 99,9% et contenant au maximum  $10^{-2}\%$  d'eau. L'air présent lors du remplissage est pompé après avoir piégé le sulfure de carbone à la température de la carbo-glace (195°K). L'opération est répétée plusieurs fois. L'analyse au spectromètre de masse permet de vérifier que les traces éventuelles de SO<sub>2</sub> sont inexistantes.

- He

Nous avons utilisé de l'Hélium industriel de l'AIR LIQUIDE purifié par passage sur tamis moléculaire à 77°K des traces d'eau et d'azote identifiables par leurs émissions parasites dans les spectres d'excitation.

- Ne, Ar

Le néon et l'argon sont utilisés directement et ont des puretés respectives N40 99,99% et N55 99,9995%. Le néon contenant 100 ppm d'Hélium.

Les mélanges gazeux étudiés sont renouvelés après chaque expérience ce qui permet d'éviter les phénomènes parasites dus aux produits de décomposition.

#### Conditions de pression.

Les pressions de NO variaient de 10 à 100 torrs et la pression d'Hélium était gardée constante et égale à 610 torrs.

La molécule CS était produite à partir du sulfure de carbone dilué dans un gaz rare. La pression partielle de CS<sub>2</sub> variait de  $3 \cdot 10^{-2}$  à  $4 \cdot 10^{-1}$  torr et la pression partielle du gaz rare était 430 torrs pour l'Hélium ou 340 torrs pour le Néon et l'Argon.

#### Utilité du gaz inerte diluant.

L'utilisation d'une pression élevée de gaz rare a plusieurs buts. En premier lieu elle rend la diffusion vers les parois très lente ce qui est utile en particulier dans le cas de CS<sub>2</sub> où il y a formation de soufre moléculaire et polymérisé que l'on ne souhaite pas laisser se déposer sur les miroirs ou sur les hublots. De telles pressions suppriment les possibilités de transferts d'énergie avec les parois au cours de nos mesures. En second lieu cette pression élevée de gaz rare permet de considérer que la fréquence de collision étant grande par rapport à la résolution temporelle de notre expérience, la population rotationnelle est en équilibre de BOLTZMANN. On a de plus un effet de bain thermique tel que nos conditions sont proches de la température ambiante. Enfin cette pression élevée provoque un élargissement LORENTZIEN des bandes d'absorption qui se compose comme nous l'avons vu précédemment avec les autres sources d'élargissement. Ceci peut être un avantage

dans le cas où l'effet de pression permet un recouvrement des raies de rotation, on observe alors une absorption de bande et non plus l'absorption de la structure discrète de rotation.

## Chapitre V

### ETUDE DES TRANSFERTS (V-V) et (V-T) DANS NOS ( $X^2\Pi$ ).

Nous avons observé les transferts d'énergie vibrationnelle de NO pour les niveaux vibrationnels  $v'' = 1$  et  $v'' = 2$  dans son état électronique fondamental  $X^2\Pi$ . La population de ces deux niveaux est observée par absorption dans le système  $\sigma(A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi)$  dans les transitions (0,1) et (0,2) situées respectivement à 236,3 nm et 247,1 nm. Le parcours optique d'absorption est limité à 720 cm (soit  $14$  réflexions) par le coefficient de réflexion des miroirs  $R = 0,8$  à ces longueurs d'onde, et la faible intensité du continuum de lumière dans cette région spectrale. La largeur des fentes d'observation est de 150  $\mu\text{m}$  ce qui correspond avec une dispersion de  $1 \text{ nm mm}^{-1}$ , à une bande passante spectrale de 0,15 nm. Cette résolution ne permet pas de séparer la structure rotationnelle des bandes mais permet d'isoler aisément les niveaux vibrationnels de  $\text{NO}(X^2\Pi)$ . L'étude est faite avec la technique de l'éclair long.

#### 1. Etude expérimentale de la loi d'absorption.

Les deux variables permettant d'étudier cette loi sont, le parcours optique d'absorption et la concentration des espèces absorbantes. Dans notre cas il n'est pas possible d'utiliser le parcours optique comme variable, car sa valeur est limitée à 720 cm au maximum et à 180 cm au minimum, avec une variation par pas de 180 cm ; ce qui ne produirait qu'une trop faible variation de la densité optique, aussi nous avons choisi de faire varier la concentration.

Nous ne connaissons pas la concentration initiale des radicaux se trouvant dans les niveaux vibrationnels  $v'' = 1$  et  $v'' = 2$  après l'impulsion d'électrons, cependant la loi mesurée pour la transition

(0,0) à 226,3 nm est applicable aux niveaux  $v'' = 1$  et  $v'' = 2$ . car les facteurs de FRANCK-CONDON des trois transitions (0,0) ; (0,1) ; (0,2) sont semblables. Nous aurons donc des comportements identiques de ces trois niveaux pour des concentrations égales.

Nous avons effectué les mesures sur la bande (0,0) avec des concentrations de NO correspondant à des densités optiques du même ordre de grandeur que celles obtenues pour les bandes (0,1) et (0,2) au cours de nos mesures expérimentales de relaxation vibrationnelle. Ceci est fait avec une pression d'Hélium de 610 torrs. La densité optique est obtenue en prenant le logarithme du rapport de l'intensité transmise cuve vide, à l'intensité recueillie cuve pleine. La loi d'absorption dans notre domaine d'étude peut être représentée par la relation  $D_{0,0} = (\epsilon l c)^n$  avec  $n = 0,46 \pm 0,02$  (figure 5), montrant que nous sommes dans la zone des effets d'élargissement.

Par la suite nous calculerons tous nos résultats de constantes de vitesse en tenant compte de cette valeur par la relation :

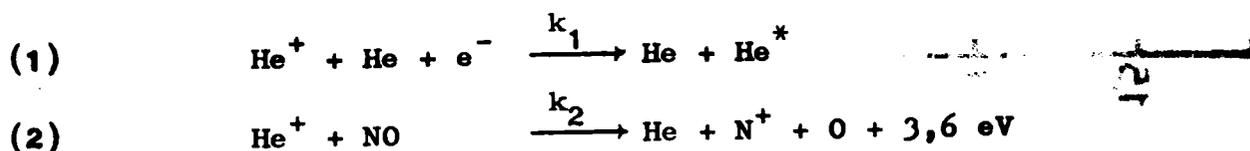
$$k(\text{constante de vitesse réelle}) = k(\text{constante de vitesse mesurée})/n$$

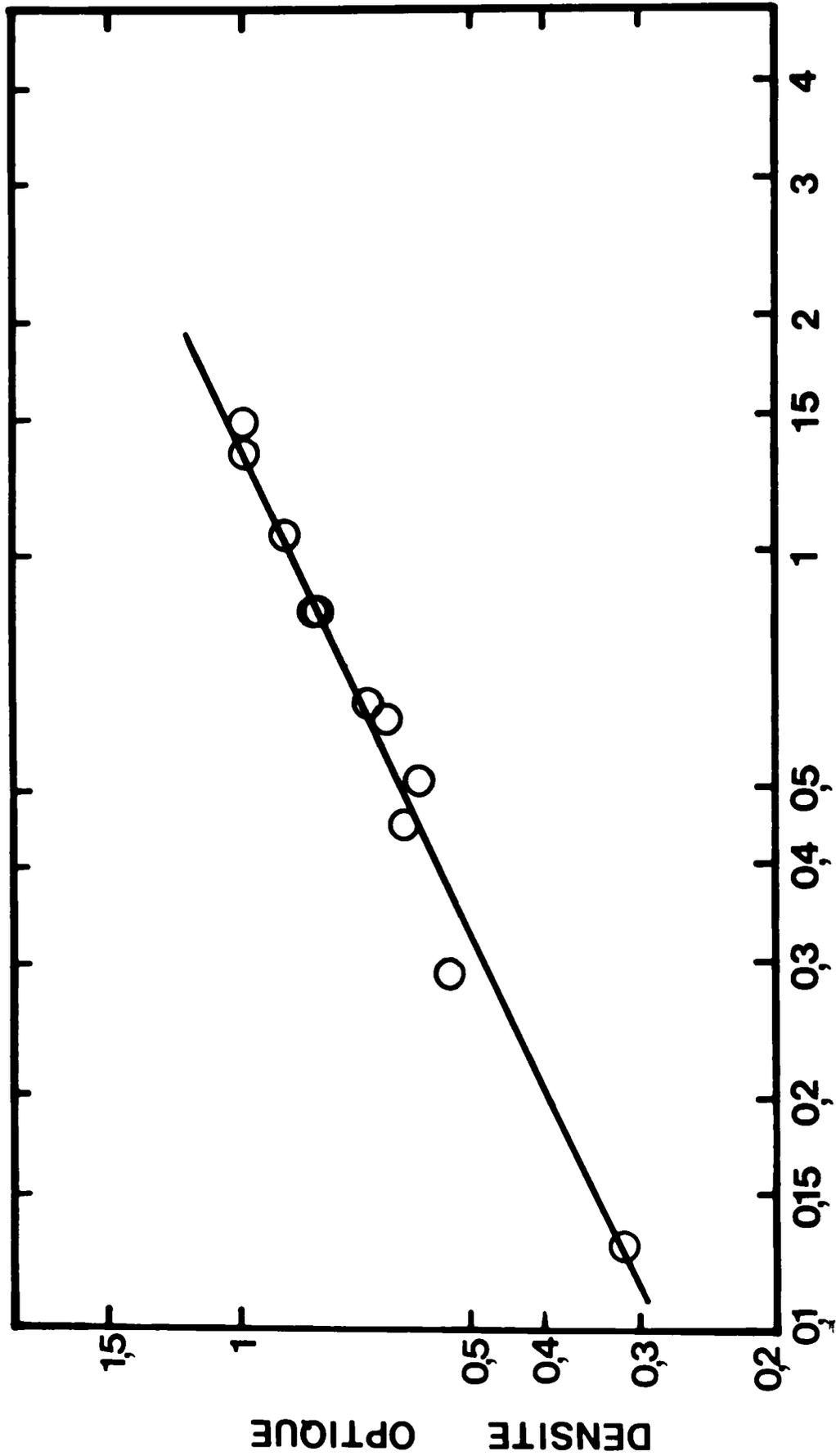
Les vitesses de disparition réelles sont donc plus rapides que les vitesses apparentes. La vérification de cette loi, par les concentrations de NO utilisées permet d'évaluer à  $10^{-2}$  torr environ la pression partielle de NO excité par l'impulsion d'électrons, valeur faible par rapport aux pressions initialement introduites 10 à 100 torrs de NO ; 610 torrs d'Hélium.

## 2. Schéma cinétique.

### a) Peuplement des niveaux vibrationnels de NO( $X^2\Pi$ ).

Nous avons noté dans la description expérimentale la valeur élevée de l'énergie des électrons primaires (600 keV), de ce fait ceux-ci vont produire des ions et des électrons secondaires, ces derniers provoqueront de l'ionisation et de l'excitation électronique et après relaxation nous aurons des ions du type  $\text{He}^+$ ,  $\text{NO}^+$  et des espèces neutres métastables telles que  $\text{He } ^1\text{S}$  et  $\text{He } ^3\text{S}$ . Pour l'Hélium ionisé nous avons deux voies pour le retour à l'état neutre :





Loi d'absorption pour les mélanges NO, He (610 torrs).  $P_{NO}$  Torr

Figure 5

Ces deux réactions ont des constantes de vitesse semblables dans les conditions de pression qui sont les nôtres

$$k_1[\text{He}] = 6,1 \cdot 10^{-9} \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (39) \quad \text{pour } P_{\text{He}} = 610 \text{ torrs}$$

$$k_2 = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{FEHSENFELD}^{(40)}$$

Nous voyons que seule la réaction (2) va intervenir car avec les pressions de NO utilisées (10 à 100 torrs) la concentration d'électrons est négligeable devant celle de NO.

L'Hélium ionisé a alors une durée de vie de l'ordre de  $10^{-9}$  à  $10^{-10}$  seconde, ce qui est court par rapport à nos échelles de mesures :  $10^{-6}$  à  $10^{-7}$  seconde. En résumé ce type d'excitation va provoquer la formation d'atomes d'oxygène et d'ions azote.

L'Hélium métastable quant à lui, va donner lieu à une ionisation de PENNING de NO (COXON<sup>(41)</sup>, SCHMELTEKOPF<sup>(42)</sup> et <sup>(43)</sup>)

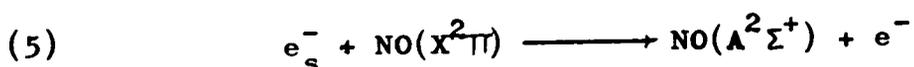
(3)  $\text{He}^m + \text{NO} \longrightarrow \text{NO}^+ + e_s^- + \text{He}$  réaction qui prédomine sur la formation de  $\text{He}_2^+$  par la réaction  $\text{He}^m + \text{He} \longrightarrow \text{He}_2^+ + e^-$  par les différences de vitesse de réaction.

L'ion  $\text{NO}^+$  est ensuite décomposé par la réaction de recombinaison dissociative :



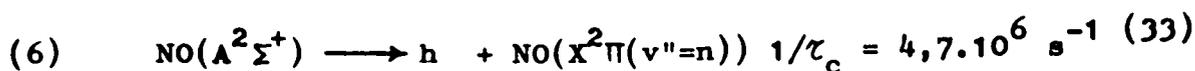
L'Hélium ne joue donc aucun rôle dans le processus d'excitation des premiers états vibrationnels de la molécule d'oxyde azotique dans son état électronique fondamental. D'autre part on doit noter que les électrons primaires sont trop énergétiques pour produire une excitation vibronique des états neutres de NO. Les états électroniques et vibrationnels excités de NO seront donc produits par les électrons secondaires et les électrons thermiques. Trois types d'excitation peuvent alors peupler les niveaux vibrationnels de  $\text{NO}(X^2\Pi)$

- Formation par l'intermédiaire de l'état excité.

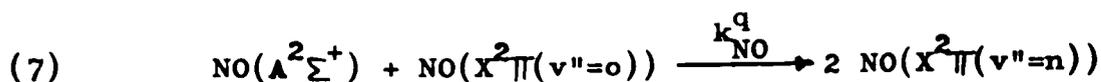


où  $e_s^-$  est un électron d'énergie supérieure à 5,5 eV.

Cette formation est suivie de la fluorescence :



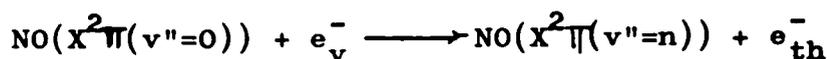
et de la désexcitation non radiative par collision :



avec une constante de vitesse  $k_{\text{NO}}^q = 9 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$   
 SALVETAT<sup>(44)</sup> figure 6 à  $7,4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (33)

ce qui dans nos conditions expérimentales correspond à une durée de vie de  $3 \cdot 10^{-9}$  à  $3 \cdot 10^{-10}$  s.

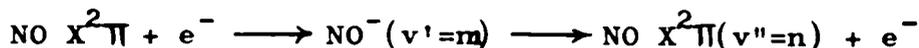
- Formation directe.



où ( $e_v^-$ ) représente les électrons d'une énergie supérieure ou égale à l'énergie de vibration et ( $e_{\text{th}}^-$ ) les électrons d'énergie thermique.

- Ions négatifs.

Il est possible de former des ions négatifs de NO dans le domaine de 0 à 1,5 eV. SCHULZ<sup>(45)</sup> a étudié ces ions  $\text{NO}^-$  et montré que les niveaux vibrationnels excités de cette espèce sont instables car leur formation à partir de  $\text{NO}(X^2\Pi(v''=0))$  est endothermique. Aussi la durée de vie mesurée par cet auteur est de  $10^{-14}$  s environ et représentative de l'équation :



où l'énergie de l'électron libéré est inférieure au seuil de formation de  $\text{NO}^-$ . La section efficace de formation de  $\text{NO}^-$  à partir de NO et  $e^-$  est de  $10^{-17} \text{ cm}^2$ . Nous aurons alors, en tenant compte de la vitesse de diffusion très rapide des électrons, une constante de vitesse de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , aussi ce processus rapide sera terminé lorsque nous effectuerons nos mesures.

#### b) Dépeuplement des niveaux vibrationnels.

Nous avons observé l'évolution des population des niveaux  $v''=1$  et  $v''=2$  de l'état de  $\text{NO}(X^2\Pi)$ . Différents types de transfert d'énergie permettent le retour à l'équilibre de ces espèces.

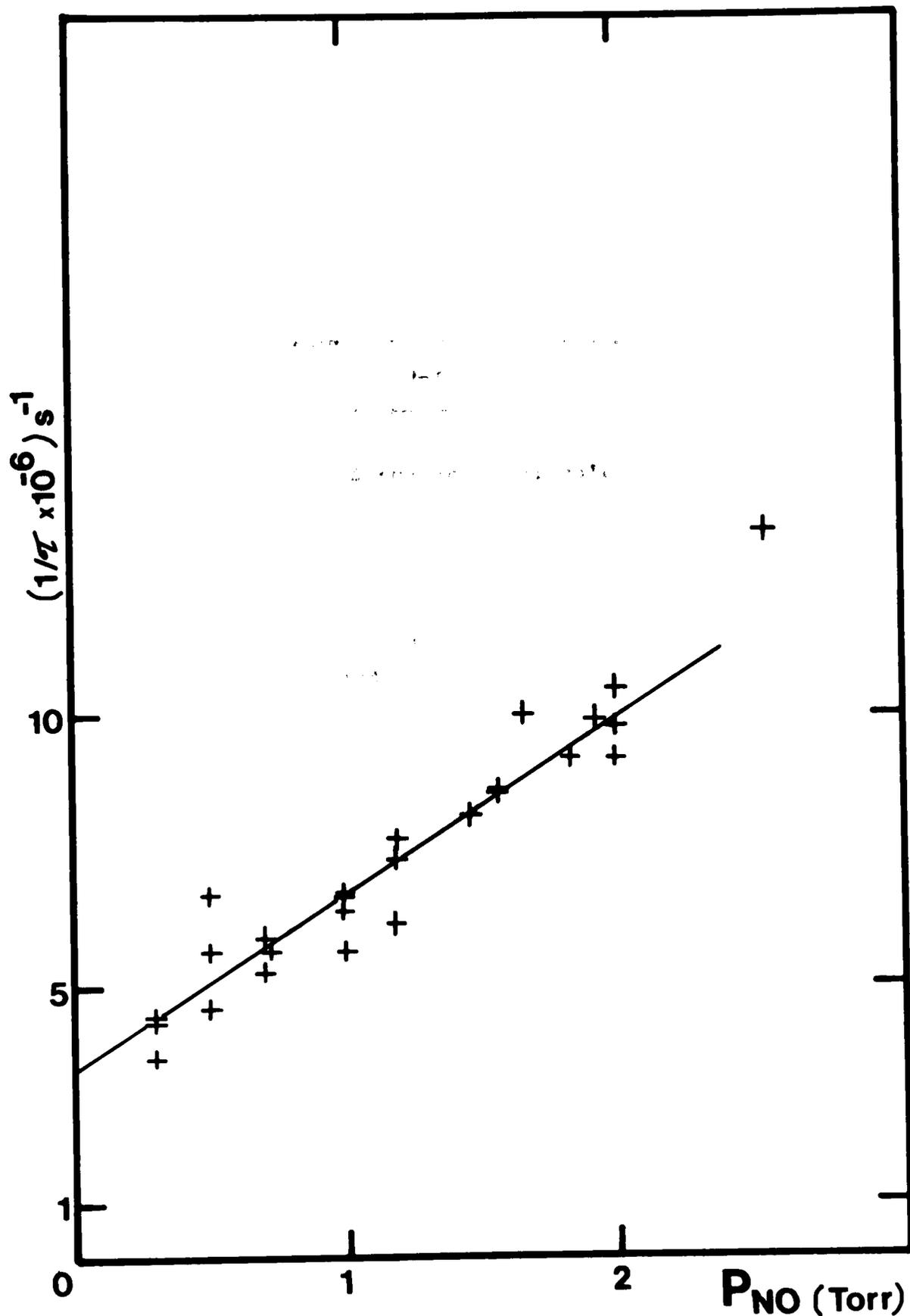


Diagramme Stern-Volmer de la durée de vie radiative  
de NO  $[A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi] (0,2)$

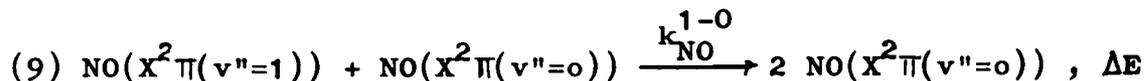
Figure 6

- Les transferts Vibration-Translation (V-T)

au cours desquels

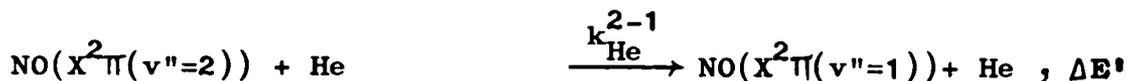
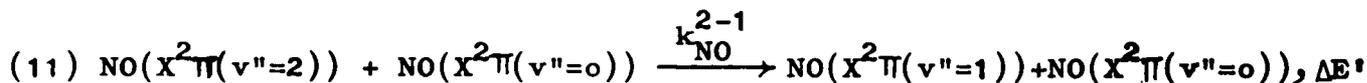
l'énergie de vibration est convertie en énergie cinétique. Ce type de transfert peut avoir lieu entre deux molécules de NO ou entre une molécule de NO et He. Comme nous l'avons vu précédemment la pression totale élevée élimine les effets de parois.

Pour le niveau  $v''=1$  nous aurons :



avec une variation d'énergie interne  $\Delta E = 1876 \text{ cm}^{-1}$

et pour le niveau  $v''=2$  :

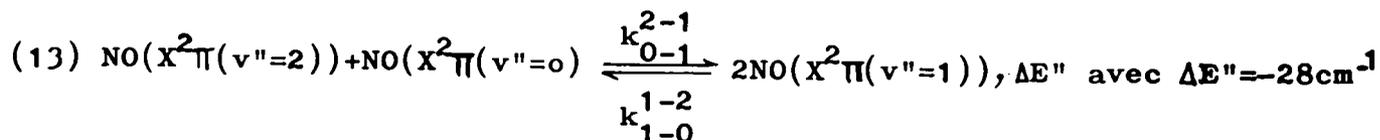


avec une variation d'énergie interne  $\Delta E' = 1848 \text{ cm}^{-1}$

- Les transferts Vibration-Vibration (V-V)

au cours desquels un

quantum de vibration est transféré d'un oscillateur à l'autre. Ce type de transfert peut avoir lieu dans notre cas entre les niveaux  $v''=2$  et  $v''=0$



Cette différence d'énergie  $\Delta E''$  est représentative de l'anharmonicité de l'oscillateur.

Les transferts entre la vibration et la rotation ne sont pas envisagés du fait de la grande période de rotation de la molécule par rapport au temps d'interaction (chapitre II).

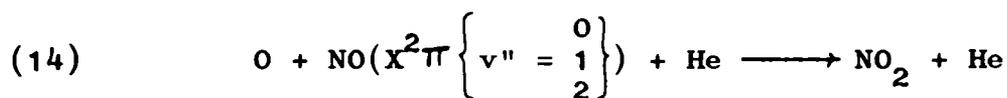
Remarque :

Dans la suite de notre texte nous utiliserons pour les constantes de vitesse les mêmes notations que celles présentées ici, c'est-à-dire :

- pour les transferts (V-T)  $k_X^{n,n-1}$  passage du niveau ( $v''=n$ ) au niveau ( $v''=n-1$ ) au cours du choc entre l'oscillateur et l'espèce X ;

- pour les transferts (V-V)  $k_{j,j+1}^{n,n-1}$  la première colonne d'indices représente l'état initial et la seconde l'état final de l'échange d'énergie.

Une autre possibilité de disparition des espèces excitées est la réaction de l'oxyde azotique avec l'oxygène atomique initialement produit lors du mécanisme d'excitation :



Quant à la disparition des espèces excitées par émission radiative infrarouge, on peut la considérer comme négligeable, car sa durée de vie est de 80 ms<sup>(21)</sup> à  $1/e$ , ce qui est très long par rapport à nos mesures 200 ns à quelques microsecondes.

L'ensemble de ces réactions représente la totalité des mécanismes permettant le retour à l'équilibre de BOLTZMANN de la population vibronique de l'oxyde azotique. Avant de formuler les équations cinétiques nous devons remarquer que les conditions de nos expériences nous amènent à faire quelques simplifications.

Hypothèses simplificatrices.

La formation de NO vibrationnellement excité a lieu dans des temps très courts ( $< 10^{-7}$  s) et n'interviendra pas dans les équations cinétiques. Nous considérerons donc que lors de la mesure ce processus est terminé ( $t > t_0$ ).

La pression partielle des espèces excitées qui est de l'ordre de  $10^{-2}$  torr est très inférieure aux pressions partielles de NO (10 à 100 torrs) et de He (610 torrs) nous pourrions considérer que les réac-

tions entre espèces excitées sont négligeables. D'autre part la formation d'oxygène atomique est faible et pour cette raison la réaction de celle-ci avec l'oxyde azotique vibrationnellement excité est tout aussi négligeable.

Une dernière simplification est apportée par les résultats expérimentaux qui montrent que la durée de vie de l'état  $\text{NO}(X^2\Pi(v''=2))$  aux différentes pressions utilisées est très inférieure à celle de l'état  $\text{NO}(X^2\Pi(v''=1))$

$$15 \leq \left[ \tau_{\text{NO}(X^2\Pi(v''=1))} / \tau_{\text{NO}(X^2\Pi(v''=2))} \right] \leq 40$$

Les mesures pour le premier niveau excité de NO sont donc faites dans un domaine de temps où la population du deuxième niveau excité devient négligeable. On peut considérer que cette condition est réalisée au-delà d'un temps  $t_1$  supérieur à trois périodes de décroissance  $1/e$  du niveau  $\text{NO}(X^2\Pi(v''=2))$ . Au bout de ce temps  $t_1$  la population de ce niveau est égale à 4% de la population initiale, celle-ci étant très inférieure à la population du niveau  $\text{NO}(X^2\Pi(v''=1))$ . Ce temps  $t_1$  sera défini à partir des mesures du niveau  $v''=2$  pour chaque pression utilisée. Enfin nous avons montré que les processus de peuplement des niveaux vibrationnels était très rapide, de ce fait nous allons déterminer les équations différentielles de relaxation en faisant abstraction des termes de peuplement. On peut en effet considérer que lors des mesures les processus de peuplement sont terminés. Avec ces hypothèses simplificatrices les équations cinétiques de relaxation vibrationnelle s'écrivent :

avec  $[V_i]$  : concentration de  $\text{NO}(X^2\Pi(v''=i))$

$$\frac{d[V_1]}{dt} = -k_{\text{NO}}^{1-0} [V_1][V_0] - k_{\text{He}}^{1-0} [V_1][\text{He}] \quad \text{pour } t > t_1$$

$$\text{et } \frac{d[V_2]}{dt} = -k_{\text{NO}}^{2-1} [V_2][V_0] - k_{\text{He}}^{2-1} [V_2][\text{He}] - k_{0-1}^{2-1} [V_2][V_0] \quad \text{pour } t > t_0$$

L'intégration de ces équations différentielles (de  $t_1$  à  $t$ ) et (de  $t_0$  à  $t$ ) donne les équations cinétiques de décroissance :

$$t > t_1 \quad [v_1] = [v_1]_{t_1} \exp \left[ - \left( k_{NO}^{1-0} [v_0] + k_{He}^{1-0} [He] \right) t \right]$$

$$t > t_0 \quad [v_2] = [v_2]_{t_0} \exp \left[ - \left\{ \left( k_{NO}^{2-1} + k_{O-1}^{2-1} \right) [v_0] + k_{He}^{2-1} [He] \right\} t \right]$$

### 3. Résultats expérimentaux.

Les résultats expérimentaux tiennent compte de la formation de  $NO_2$  dû à la réaction (14) dont l'absorption est superposée à l'ensemble des bandes de NO. Pour obtenir les différentes constantes de vitesse mises en jeu dans les équations cinétiques, nous avons fait varier la pression de NO par pas de 10 torrs. Pour obtenir la valeur des constantes de temps de décroissance, le logarithme de la densité optique d'absorption est tracé en fonction du temps. Dans le cas d'une cinétique exponentielle on obtient donc une droite. La constante de temps est alors définie comme l'inverse du temps nécessaire au passage de la densité optique de la valeur A à la valeur A/e. La constante de temps est égale à :

$$1/\tau_e = \sum_i k_i [NO] + k_{He} [He]$$

Ce type de mesure est répété pour plusieurs pressions de NO et ensuite on reporte les valeurs de  $1/\tau_e = cte$  de temps en fonction de  $P_{NO}$  ; c'est le tracé du diagramme de STERN-VOLMER ( $P_{NO}$  ;  $1/\tau_e$ ) qui donne une droite.

#### Cinétique d'absorption du niveau $NO(X^2\Pi(v''=1))$ .

L'ordonnée à l'origine de la droite du diagramme STERN-VOLMER nous donne la valeur de  $k_{He}^{1-0} [He]$  et la mesure de la pente de cette droite permet d'obtenir la constante  $k_{NO}^{1-0}$ . La figure 7 représente l'ensemble de nos résultats expérimentaux pour la relaxation vibrationnelle du premier niveau excité de NO. Chaque cercle représente une mesure expérimentale et le gaz est renouvelé entre chaque expérience. La dispersion des points traduit l'incertitude expérimentale provoquée par l'erreur sur la mesure des cinétiques et l'erreur sur la mesure des pressions.

Les constantes de vitesse des transferts Vibration-Translation ainsi mesurées sont :

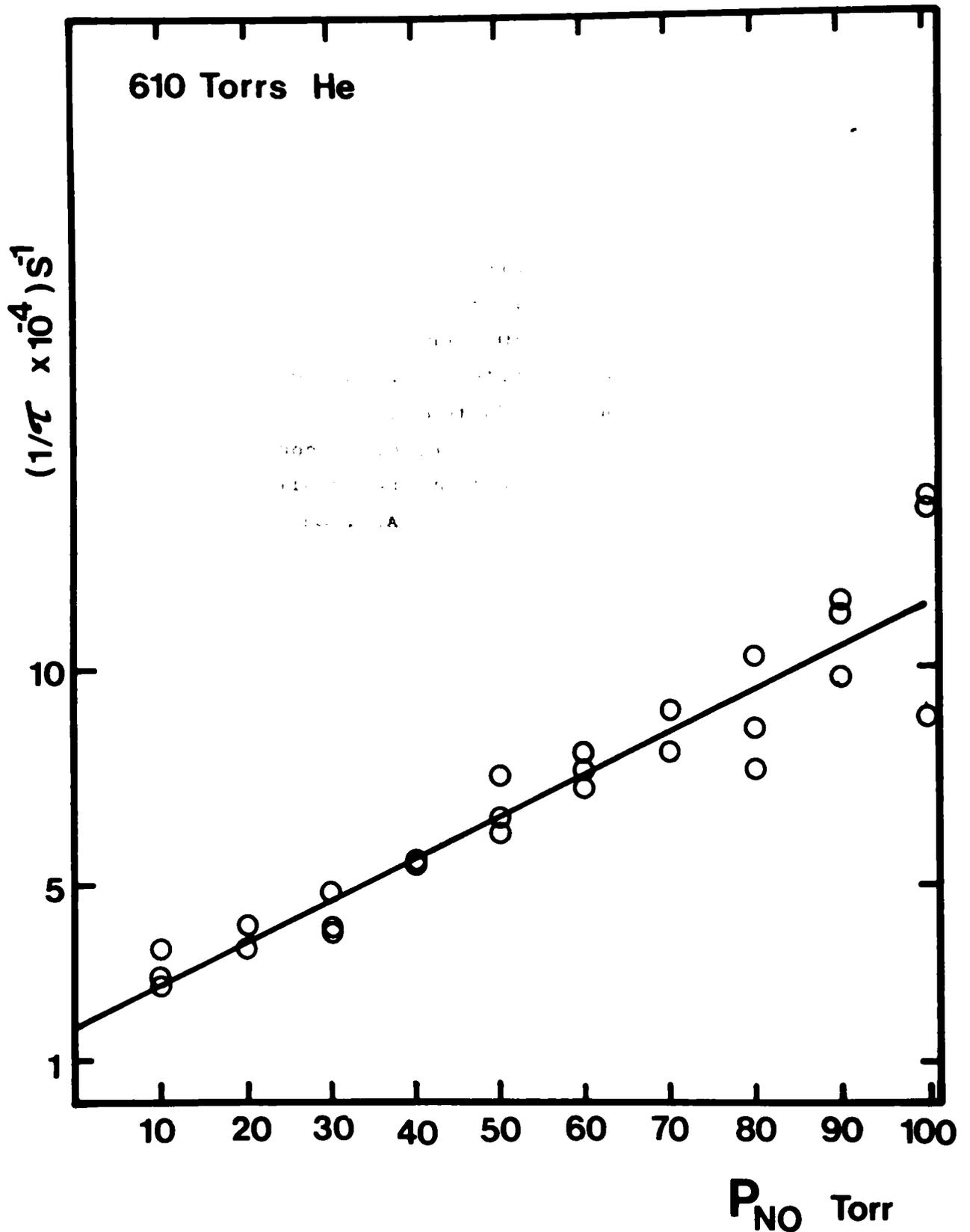


Diagramme Stern-Volmer pour la bande d'absorption NO [ $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ ] (0,1) ;  
(1/τ × 10<sup>-4</sup>) s<sup>-1</sup> en fonction de la pression de NO (torr).  
Les valeurs expérimentales ne sont pas corrigées du coefficient n.

Figure 7

$$k_{\text{He}}^{1-0} = (1,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\text{NO}}^{1-0} = (5,7 \pm 0,8) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Cinétique d'absorption du niveau  $\text{NO}(X^2\Pi(v''=2))$ .

Les résultats expérimentaux sont présentés sur la figure 8. Les équations cinétiques montrent qu'il n'est pas possible de dissocier les valeurs  $k_{\text{NO}}^{2-1}$  et  $k_{\text{O-1}}^{2-1}$ , celles-ci dépendant de la même variable  $[\text{NO}(X^2\Pi(v''=0))]$ . La valeur de la pente de la droite expérimentale représentera donc la somme  $(k_{\text{NO}}^{2-1} + k_{\text{O-1}}^{2-1})$ . Nous allons montrer que la constante de vitesse  $k_{\text{NO}}^{2-1}$  est négligeable devant la constante  $k_{\text{O-1}}^{2-1}$ , en effet le calcul théorique des probabilités de transfert d'énergie (V-T), proposé par SCHWARTZ, SLAWSKY, HERZFELD<sup>(46)</sup> et présenté en annexe, montre que la probabilité de transfert vibration-translation d'un oscillateur harmonique d'une énergie de  $(v)$  quanta de vibration est égale à  $(v)$  fois la probabilité de transfert d'énergie du même oscillateur avec un seul quantum de vibration, c'est-à-dire :

$$p^v \rightarrow v-1 = v p^1 \rightarrow 0$$

Ces probabilités de transfert d'énergie sont directement liées aux constantes de vitesse par la relation :

$$k = \pi \sigma^2 \bar{V} P$$

où  $k$  est la constante de vitesse de la réaction étudiée

$\sigma$  le diamètre de collision de Van der Waals (dans le cas de transfert d'énergie entre molécules différentes A et B le diamètre de collision est défini par  $\sigma = (\sigma_A + \sigma_B)/2$ )

$\bar{V}$  la vitesse moyenne de collision des molécules

$P$  la probabilité de transfert d'énergie

On a donc d'après cette relation :

$$k_{\text{NO}}^{2-1} = 2 k_{\text{NO}}^{1-0} \quad \text{soit} \quad k_{\text{NO}}^{2-1} \simeq (11,4 \pm 1,6) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

La valeur mesurée de la pente de la droite expérimentale donne :

$$k_{\text{NO}}^{2-1} + k_{\text{O-1}}^{2-1} = (2,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

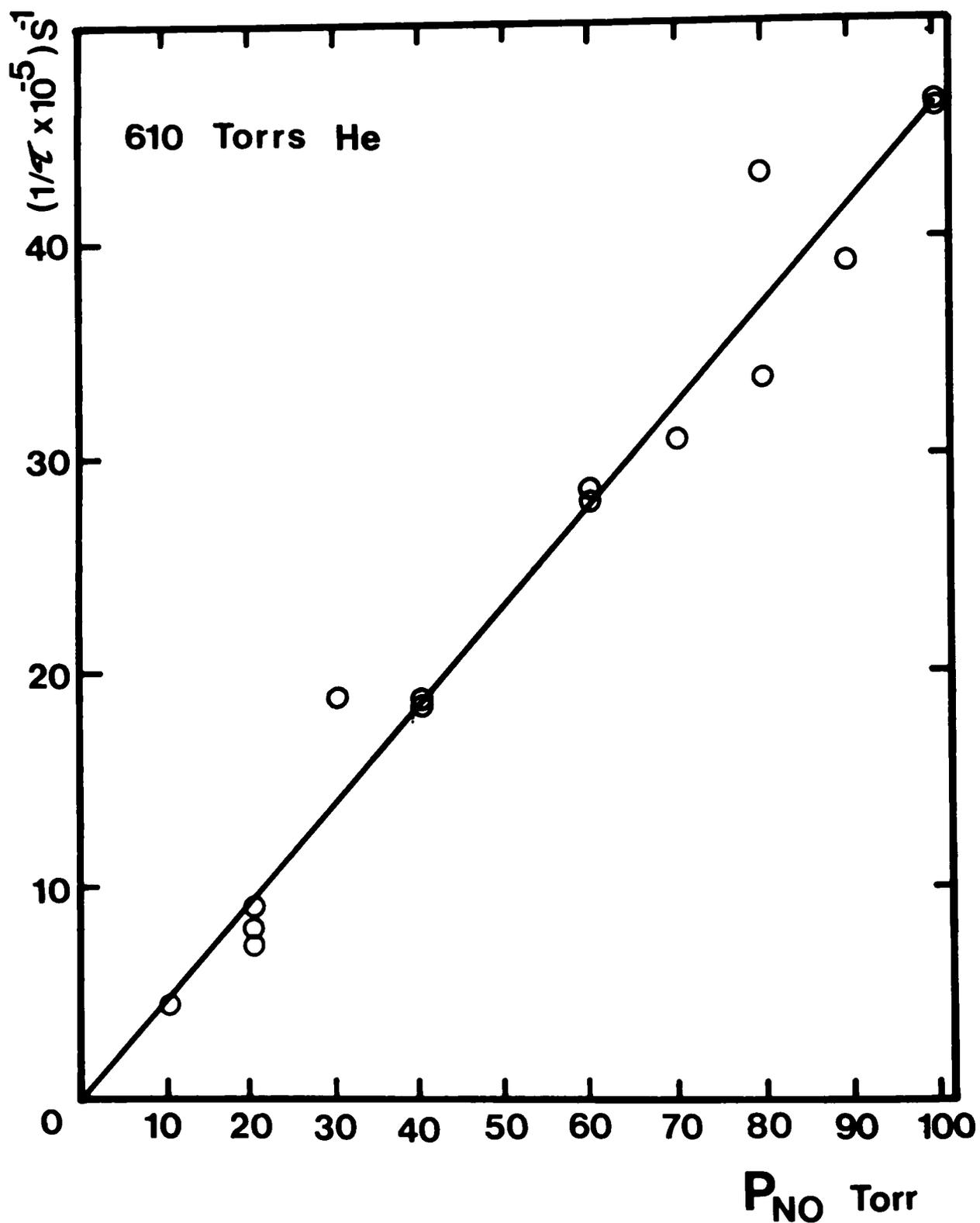


Diagramme Stern-Volmer pour la bande d'absorption  $\text{NO} [A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi] (0,2)$  ;  
 $(1/\tau \times 10^{-5}) \text{ s}^{-1}$  en fonction de la pression de NO (torr).  
Les valeurs expérimentales ne sont pas corrigées du coefficient n.

Figure 8

On remarque alors que la valeur de  $k_{NO}^{2-1}$  est inférieure à l'erreur expérimentale faite sur la mesure de la somme. Nous pouvons donc considérer que la valeur de la pente est représentative de la seule constante de vitesse de transfert (V-V) :

$$k_{O-1}^{2-1} = (2,7 \pm 0,4) 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Valeurs expérimentales des probabilités de transfert d'énergie de vibration.

Les valeurs des probabilités de transfert d'énergie ont été obtenues à partir de la relation donnée précédemment. Les diamètres de collision utilisés dans les calculs sont :  $\sigma_{NO} = 0,35 \text{ nm}$  ;  $\sigma_{He} = 0,26 \text{ nm}$ . Les valeurs des différentes probabilités sont résumées dans le tableau I. La valeur de Z qui est l'inverse de la probabilité représente le nombre de chocs nécessaires pour effectuer le transfert d'énergie d'un quantum.

Tableau I

Constantes de vitesse $\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Probabilités de transfert d'énergie	Nombre de chocs nécessaires	Energie transférée entre la Vibration et la Translation	
$k_{NO}^{1-0} = (5,7 \pm 0,8) \cdot 10^{-14}$	$P_{NO}^{1-0} = 2,3 \cdot 10^{-4}$	$Z_{NO}^{1-0} = 4,4 \cdot 10^3$	$1876 \text{ cm}^{-1}$	V-T
$k_{He}^{1-0} = (1,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-15}$	$P_{He}^{1-0} = 4,4 \cdot 10^{-6}$	$Z_{He}^{1-0} = 2,3 \cdot 10^5$	$1876 \text{ cm}^{-1}$	V-T
$k_{O-1}^{2-1} = (2,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-12}$	$P_{O-1}^{2-1} = 1,1 \cdot 10^{-2}$	$Z_{O-1}^{2-1} = 9,1 \cdot 10^1$	$28 \text{ cm}^{-1}$	V-V

4. Discussion.

Nous présentons dans le tableau II les valeurs des probabilités de transfert d'énergie obtenues par différentes techniques. On remarque que nos valeurs obtenues pour les transferts (NO, NO) sont en bon accord avec celles publiées dans la littérature par différents auteurs.

Tableau II

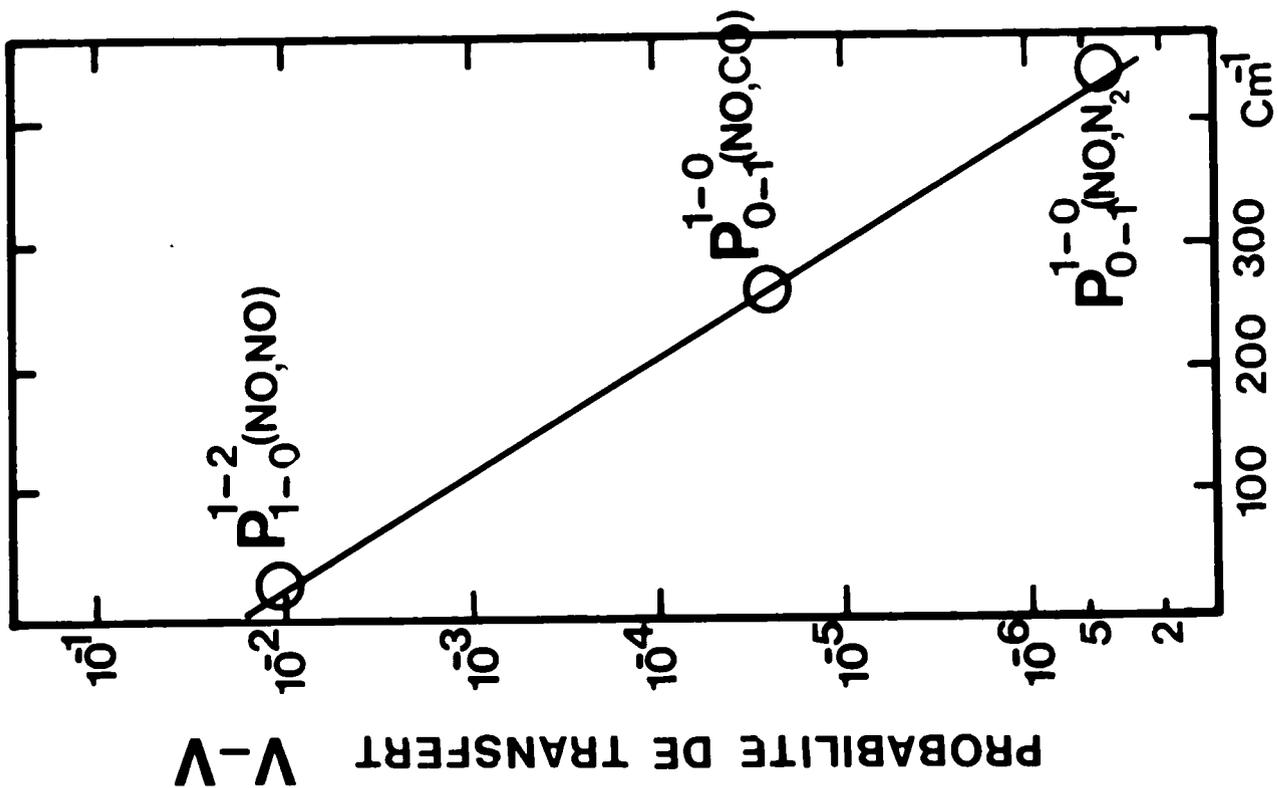
Probabilité de transfert d'énergie	Nos valeurs expérimentales	Valeurs des autres auteurs	Méthode	Référence
$P_{NO}^{1-0}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	Absorption acoustique	(16)
		$3,55 \cdot 10^{-4}$	Photolyse éclair, absorption	(10)
		$2,8 \cdot 10^{-4}$	Photolyse éclair, absorption	(12)
		$2,3 \cdot 10^{-4}$	Tube de choc, émission infrarouge	(21)
		$3,1 \cdot 10^{-4}$	Excitation laser, émission infrarouge	(27)
$P_{He}^{1-0}$	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	Radiolyse éclair	(47)
		$4,2 \cdot 10^{-7}$	Excitation laser, émission infrarouge	(27)
$P_{O-1}^{2-1}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$		(48)
		$1,23 \cdot 10^{-2}$	Excitation laser, émission infrarouge	(27)
$P_{He}^{2-1}$	non évaluée	$\sim 10^{-3}$	Radiolyse éclair	(47)

Etude de la valeur de la probabilité de transfert (V-T) NO,NO.

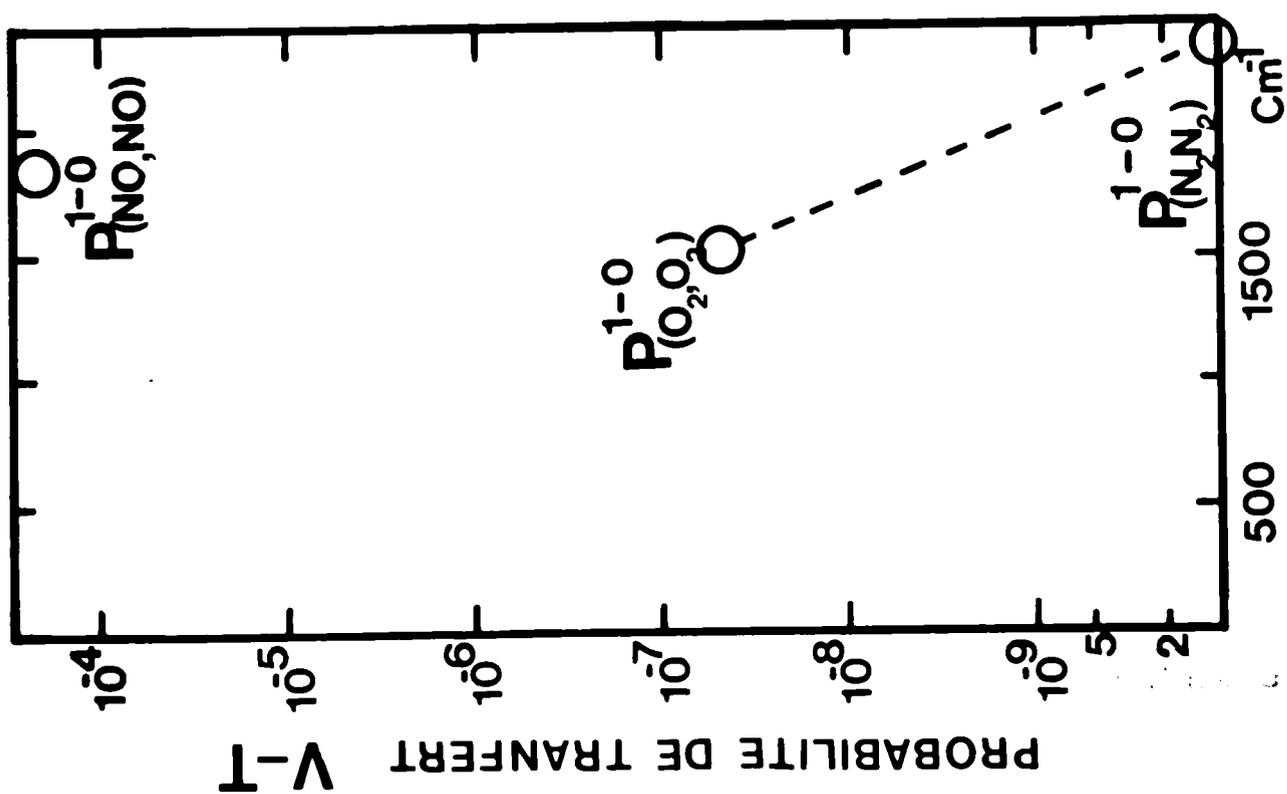
La valeur de la probabilité obtenue pour ce transfert doit être comparée avec les valeurs obtenues pour des systèmes ayant des caractéristiques semblables, ( $N_2, N_2$ ), ( $O_2, O_2$ ), ( $CO, CO$ ). Ces trois couples de molécules ont des masses réduites de collision voisines. Les valeurs obtenues pour ces gaz sont présentées dans le tableau III et la figure 9.

Tableau III

Système	Masse réduite de collision	Energie transférée	Probabilité de transition	Référence	
$N_2 - N_2$	14	$2330 \text{ cm}^{-1}$	$10^{-10}$	(49)	300°K
$CO - CO$	14	$2140 \text{ cm}^{-1}$	$6,5 \cdot 10^{-8}$	(24)	1000°K
$NO - NO$	15	$1876 \text{ cm}^{-1}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	Notre valeur	300°K
$O_2 - O_2$	16	$1556 \text{ cm}^{-1}$	$4,8 \cdot 10^{-8}$	(49)	300°K



10



9

Figures

La valeur de la probabilité du transfert (V-T) de NO, pour une énergie de  $1876 \text{ cm}^{-1}$  devrait à première vue se situer entre les valeurs obtenues pour l'oxygène et l'azote. La valeur expérimentale est en réalité  $10^4$  fois plus grande que la valeur prévue à partir de l'interpolation  $\text{O}_2, \text{N}_2$ . BILLINGSLEY<sup>(13)</sup> et <sup>(14)</sup> a proposé un mécanisme de relaxation vibrationnelle passant par l'intermédiaire du dimère  $(\text{NO})_2$  de l'oxyde azotique. Ce dimère est observable en phase gazeuse à des températures de  $140^\circ\text{K}$  par spectroscopie d'absorption à  $205 \text{ nm}$ <sup>(50)</sup>. L'auteur a effectué un ensemble d'expériences dans les mélanges  $(\text{NO}, \text{N}_2)$  ;  $(\text{NO}, \text{Ar})$  ;  $(\text{NO}, \text{He})$  pour lesquels il trace les diagrammes de STERN-VOLMER en faisant varier la pression de NO et à différentes pressions de gaz inerte. Il observe alors une variation de la pente des diagrammes tracés, qui peut être expliquée par l'intervention du dimère intermédiaire. Ce dimère intermédiaire doit se dissocier spontanément ou alors au cours d'un choc moléculaire du type  $(\text{NO}, \text{NO})^* + \text{M}$ . Ainsi la traduction cinétique des résultats expérimentaux de cet auteur est :

$$-\frac{d[\text{Log}(\text{NO})^*]}{dt} = k_{\text{NO}}^{1-0} [\text{NO}] + k_{\text{He}}^{1-0} [\text{He}] + k_{\text{NO,He}}^{1-0} [\text{NO}][\text{He}]$$

Le dernier terme de cette équation est celui qui peut faire varier la pente des droites tracées. Ayant observé des phénomènes en accord avec cette description cinétique il conclut que le processus de relaxation en choc triple existe. Cependant STEPHENSON<sup>(24)</sup> a repris les mêmes expériences et a obtenu un résultat négatif sur ce point, ce qui le conduit à conclure que si la relaxation en choc triple existe, sa constante de vitesse est inférieure à l'erreur expérimentale soit :

$$k_{\text{NO,He}}^{1-0} \leq 8.10^{-35} \text{ cm}^6 \text{ molécule}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Donc si le dimère de collision existe et permet une redistribution de l'énergie vibrationnelle avec dissociation, sa durée de vie est nécessairement inférieure au temps d'un libre parcours moyen en choc triple.

Toujours dans l'hypothèse de ce dimère excité servant d'intermédiaire, NIKITIN<sup>(2)</sup> a calculé la valeur de la probabilité de transition  $P_{\text{NO}}^{1-0}$  en utilisant les caractéristiques physiques de  $(\text{NO})_2$ . Il obtient alors une probabilité de transfert d'énergie  $P_{\text{NO}}^{1-0} = 10^{-4}$ , qui se trouve dans le domaine des valeurs définies expérimentalement. Les travaux expérimentaux de WRAY<sup>(20)</sup>, en tube de choc, dans le domaine

de 1500 à 7000°K montrent que la probabilité obtenue à 1500°K s'accorde bien avec les valeurs calculées par la théorie de NIKITIN. Celle-ci fait intervenir la possibilité d'une conversion interne de l'énergie de vibration en énergie électronique. Pour NO dont l'état fondamental est un doublet, le choc NO,NO peut donner naissance à plusieurs états électroniques de  $(NO)_2$  ( $^3\Sigma^-$ ,  $^1\Delta_g$ ,  $^1\Sigma_g^+$ ,  $^3\Delta_u$ ,  $^3\Sigma_u^+$ ,  $^1\Sigma_u^-$ ). Au point de croisement des courbes de potentiel  $\{(NO)_2 v''=1\}$ ,  $(NO)_2$  il y a résonance entre l'énergie de vibration et l'énergie électronique et donc une très grande efficacité de transfert. Mais à 7000°K le résultat expérimental s'accorde mieux avec la théorie SSH<sup>(46)</sup> d'un choc sans complexe intermédiaire. Entre ces deux valeurs extrêmes WRAY obtient un ensemble de valeurs dont la meilleure représentation calculée est obtenue en faisant la somme des probabilités obtenues par les deux théories. WRAY conclut que l'influence du dimère dans la relaxation vibrationnelle n'a lieu qu'à basse température, domaine où celui-ci devrait avoir une durée de vie permettant une redistribution de l'énergie avant dissociation.

Etude de la valeur de la probabilité de transfert (V-V) NO,NO.

L'approximation que nous avons proposée pour la détermination de cette probabilité de transfert Vibration-Vibration à partir de nos résultats expérimentaux est en partie justifiée par les résultats expérimentaux de BOXALL, SIMONS<sup>(51)</sup> sur les transferts d'énergie entre  $NO(X^2\Pi(v''=1 \text{ et } 2))$  et  $N_2O$ . Ces auteurs obtiennent pour des transferts de ce type des constantes de vitesse semblables :

$$k_{N_2O}^{1-0} = (1,5 \pm 0,2) 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad k_{N_2O}^{2-1} = (1,1 \pm 0,2) 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

pour des excès d'énergie voisins. Il était donc raisonnable de considérer la valeur de  $k_{NO}^{2-1}$  voisine de  $k_{NO}^{1-0}$ .

Il est intéressant de remarquer que ce type de transfert est 100 fois plus rapide que les transferts (V-T) et de ce fait il contribue largement aux processus de retour à l'équilibre de BOLTZMANN. Nous allons comparer notre valeur avec celles obtenues pour des transferts (V-V) entre NO et CO d'une part et NO et  $N_2$  d'autre part (BASCO<sup>(10)</sup>). Nous les présentons sur la figure 10 qui est un diagramme de LAMBERT-SALTER où l'on porte

$$\log P(a,b) = \Delta E.A + B$$

avec  $P(a,b)$  probabilité d'échange vibrationnel entre les molécules  $a$  et  $b$ ,  $\Delta E$  l'excès d'énergie mis en jeu et  $A, B$  sont des constantes.

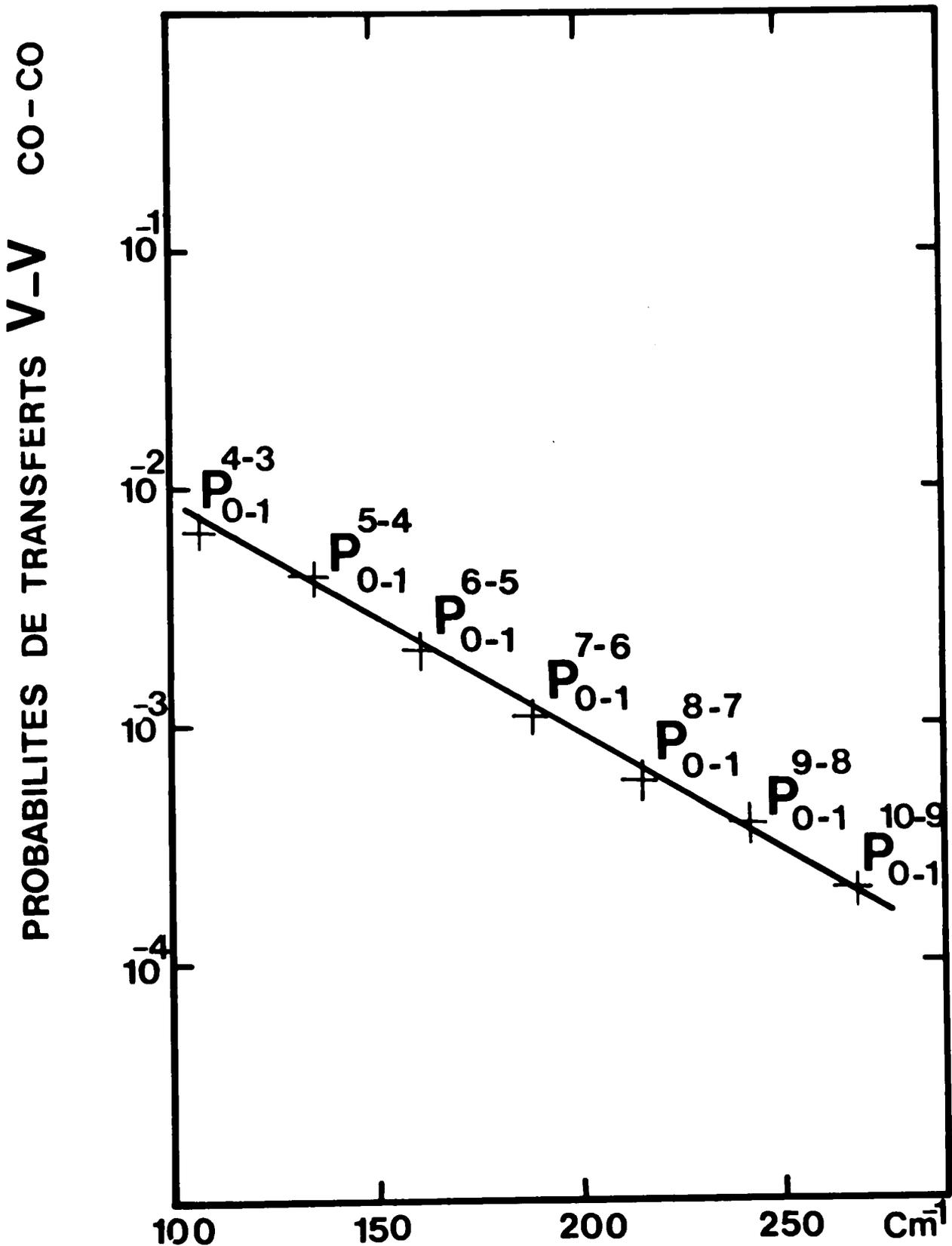
Nous avons mesuré  $P^{2,1}(\text{NO}, \text{NO})$  pour la réaction endothermique et nous utiliserons les valeurs endothermiques de BASCO dans notre diagramme.

L'ensemble des résultats s'aligne dans ce graphique. Le comportement des transferts d'énergie (V-V) dans le cas des chocs NO, NO est semblable à celui des autres molécules. En comparant les deux diagrammes tracés sur les figures 9 et 10, on constate que le comportement de l'oxyde azotique est différent pour les transferts (V-T) et les transferts (V-V). Alors que dans le cas des transferts (V-T) entre  $\text{NO}(X^2\Pi(v''=1))$  et  $\text{NO}(X^2\Pi(v''=0))$  les résultats obtenus peuvent être expliqués par la formation d'un dimère excité intermédiaire avec conversion interne de l'énergie, au contraire dans le cas du transfert (V-V) la valeur obtenue peut être expliquée par un choc binaire simple.

Le diagramme de LAMBERT-SALTER, figure 10, montre que le transfert résonnant ( $\Delta E = 0$ )(NO,NO) a une probabilité de  $P_{0-1}^{1-0}(\text{NO}, \text{NO}) = 1,8 \cdot 10^{-2}$  supérieure à celle des transferts (V-V)  $P_{0-1}^{2-1}$ . Dans le cas d'un oscillateur anharmonique la relation  $P_{v,v-1}^{n,n+1} = (n+1)(v)P_{0-1}^{1-0}$  n'est pas utilisable ; il faudra donc dans un système vibrationnel quelconque déterminer chaque constante de vitesse ou bien utiliser une relation empirique de type LAMBERT-SALTER. Dans le cas de NO celle-ci sera

$$\log P_{v,v-1}^{n,n+1} = -0,0106 \cdot \Delta E - 1,745$$

Ce résultat est à rapprocher de ceux de HANCOCK<sup>(52)</sup> sur les transferts (V-V)(CO,CO) à température ambiante. Nous avons reporté ces valeurs dans un diagramme de LAMBERT-SALTER et nous obtenons une droite correspondant aux différentes valeurs de  $P_{0,1}^{v,v-1}$  (figure 11).



Evolution des probabilités (V-V) pour le monoxyde de carbone en fonction de la valeur de l'écart d'énergie provoqué par l'anharmonicité de la vibration.

(Résultats de G. HANCOCK, I.W.M. SMITH, Appl. Opt. (1971), 10, 1827)

Figure 11

Valeur du transfert (V-T) NO, He.

Nos résultats sont obtenus par extrapolation de la courbe

$$10 \leq P_{NO} \leq 100 \text{ torrs}$$

$$P_{He} = 610 \text{ torrs}$$

et les résultats de STEPHENSON sont

$$1 \leq P_{NO} \leq 10 \text{ torrs}$$

obtenus pour un domaine de pressions

$$P_{He} = 500 \text{ torrs}$$

Il est délicat de discuter la validité de ces résultats car les domaines de pression ne se recouvrent pas. L'extrapolation de STEPHENSON donne une valeur plus faible de  $k_{He}^{1-0}$  que la nôtre mais la droite expérimentale du diagramme STERN-VOLMER a une pente plus forte de telle sorte que l'écart peut être en partie expliqué par la valeur des mesures. Dans le tableau IV ci-dessous, nous avons rassemblé les diverses valeurs obtenues pour les transferts (V-T) avec l'Hélium et l'Argon. L'accord sur les constantes de vitesse est médiocre.

Dans la suite de nos expériences sur la molécule CS nous veillerons à avoir une contribution des (V-T) avec le gaz rare supérieure à celle avec d'autres espèces, ainsi l'extrapolation à pression nulle sera plus précise.

Tableau IV

M	$k_M^{1-0}$	Référence
He	$(1,7 \pm 0,3)10^{-15}$	notre valeur
	5,8 $10^{-16}$	(42)
	1 $10^{-16}$	(21)
Ar	1,1 $10^{-17}$	(21)
	1,7 $10^{-16}$	(15) valeur obtenue par extrapolation à 300°K

## 5. Conclusion.

L'accord qui existe entre les résultats expérimentaux obtenus pour les transferts (V-T)(NO,NO) à température ambiante avec la théorie de NIKITIN faisant intervenir un dimère excité intermédiaire semble prouver l'existence de ce dimère, cependant les résultats négatifs de STEPHENSON indiquent que celui-ci disparaît avec une constante de vitesse  $k_{\text{He,NO}} \leq 8.10^{-35} \text{ cm}^6 \text{ molécule}^{-2} \text{ s}^{-1}$  et celle-ci augmente quand la température du milieu augmente puisque les résultats de WRAY à 7000°K s'éloignent de la théorie précédemment citée pour être en accord avec la théorie SSH du choc binaire. Ainsi à 1500°K l'influence de ce complexe excité intermédiaire est ressentie mais à 7000°K l'énergie du système est telle que celui-ci a une durée de vie trop faible pour permettre une redistribution interne de l'énergie.

Le résultat obtenu pour les transferts (V-V)(NO,NO) avec deux quanta de vibration traduit un comportement identique à celui de NO(V-T) porté à haute température. La conversion de l'énergie vibrationnelle en énergie thermique donne une température équivalente de 2140°K correspondant au domaine de disparition du dimère excité comme intermédiaire dans la relaxation.

### Résultats théoriques.

Les valeurs théoriques des probabilités de transfert d'énergie ont été calculées à partir des relations énoncées en annexe nous les présentons dans le tableau V avec les valeurs obtenues expérimentalement.

Tableau V

	Valeurs théoriques	Valeurs expérimentales	Rapport Th/Ex
P <sup>1-0</sup> NO	$1,4.10^{-9}$	$2,3.10^{-4}$	$6,1.10^{-6}$
P <sup>1-0</sup> He	$1,4.10^{-5}$	$4,4.10^{-6}$	3,2
P <sup>2-1</sup> O-1	$1,4.10^{-3}$	$1,1.10^{-2}$	$1,3.10^{-1}$

L'accord entre les résultats expérimentaux et théoriques est médiocre pour les transferts (V-T) NO,NO mais nous venons d'en préciser les raisons ; par contre les résultats obtenus pour les transferts (V-T) NO,He et (V-V)NO,NO sont en désaccord d'un ordre de grandeur ce qui est faible compte tenu des approximations effectuées dans le calcul (voir annexe).

## Chapitre VI

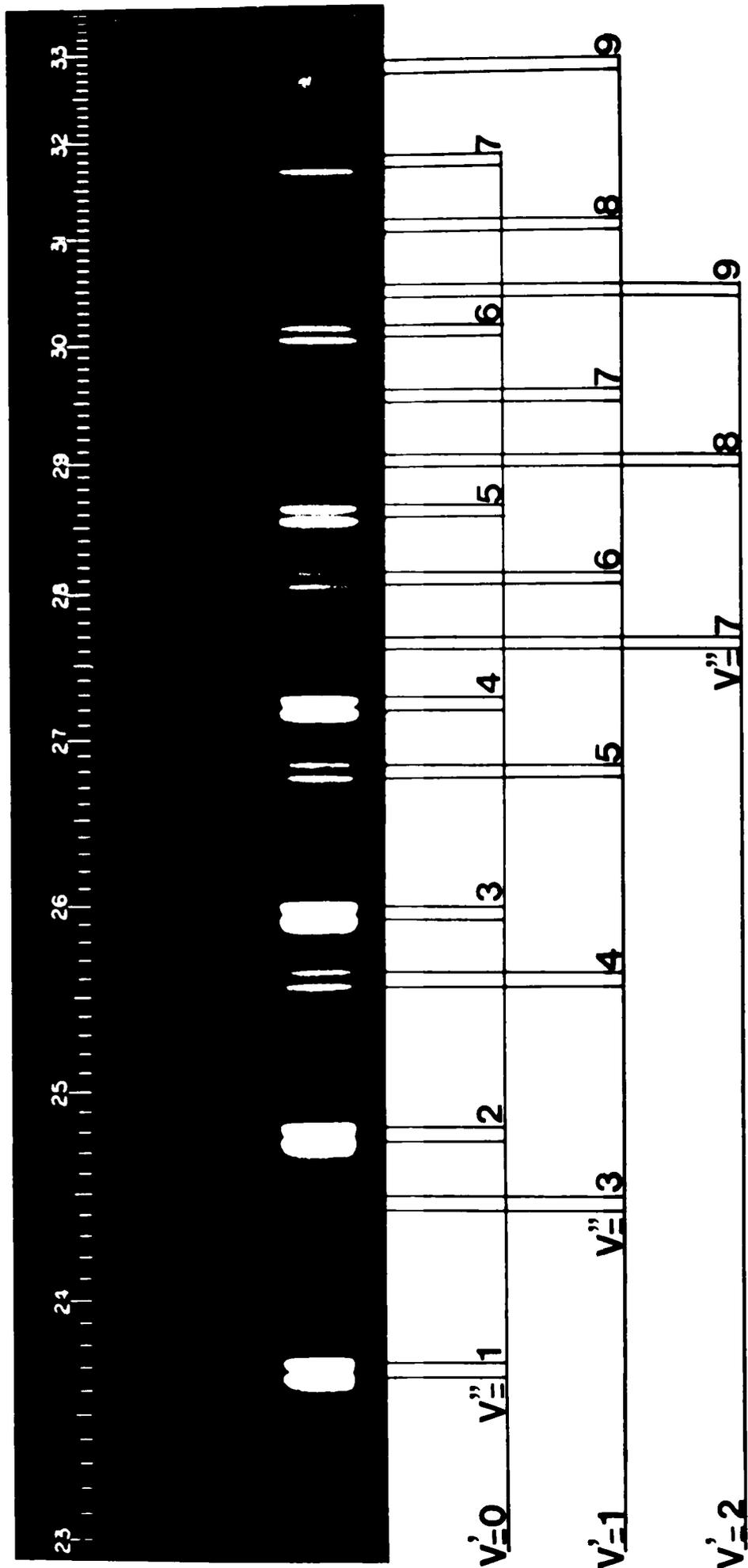
### ETUDE DES TRANSFERTS (V-T) et (V-V) DE CS $X^1\Sigma^+$

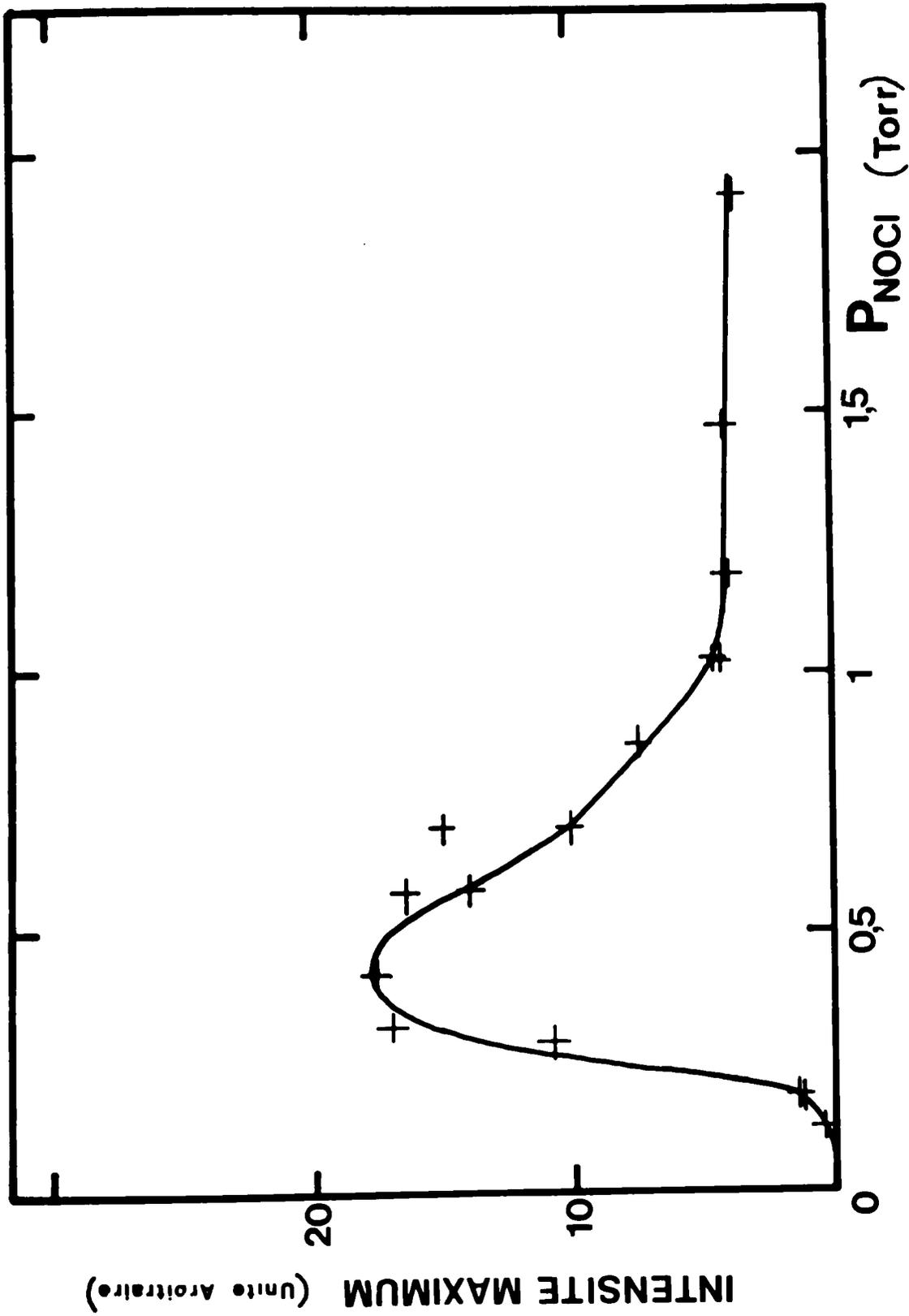
Après avoir déterminé les constantes de vitesse des différents types de transfert intervenant dans les mélanges NO, He nous avons essayé de créer une population vibrationnelle hors d'équilibre de BOLTZMANN répartie sur plusieurs niveaux de vibration de l'état électronique fondamental, pour étudier le comportement d'un système anharmonique. Notre première tentative a été de former NO( $X^2\Pi(v''=n)$ ) par la dissociation de la molécule de Chlorure de Nitrosyle dans des conditions expérimentales semblables à celles utilisées précédemment. Nous avons observé une fluorescence très intense du système  $\gamma$  de NO dont un spectre est présenté figure 12. Nous avons noté la présence d'un seuil d'apparition de la fluorescence en fonction de la pression de NOCl. Ce seuil a été observé pour l'émission de la transition NO ( $A^2\Sigma^+(v'=0) \rightarrow X^2\Pi(v''=2)$ ) (figure 13). Celui-ci correspond probablement à la formation de NO vibroniquement excité à partir de la réaction  $\text{NOCl}^* + \text{NOCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{NO}(A^2\Sigma^+)$  qui n'est possible que si la durée de vie du Chlorure de Nitrosyle excité est supérieure au temps nécessaire pour effectuer sa desexcitation non radiative par collision. (Le seuil d'apparition correspond à une pression de 0,18 torr de NOCl soit un temps de 120 à 160 ns). Ce seuil est observable en absorption pour le même domaine de pression, mais il ne nous a pas été possible de résoudre spectralement en absorption les bandes de NO, car un continuum d'absorption très intense masquait l'ensemble du spectre de  $\lambda = 230 \text{ nm}$  à  $\lambda = 280 \text{ nm}$ .

Après plusieurs essais infructueux nous avons trouvé que la molécule  $\text{CS}_2$  dont la dissociation produit la molécule CS dans des niveaux de vibration s'étendant jusqu'à  $v''=7$  dans un domaine de longueur d'onde optimum du point de vue de la résolution spectrale, se prêtait mieux que NOCl à l'étude d'un système à  $n$  niveaux de vibration.

Figure 12

SPECTRE D'EMISSION DE  $\text{NO}[\text{A}^2\Sigma \rightarrow \text{X}^2\Pi]$





Evolution de l'intensité maximum de l'émission  $\text{VO} \left[ A^2 \Sigma^+ \rightarrow \sqrt{2} \Pi \right] (0,2)$  produite par dissociation de  $\text{NOCl}$ , en fonction de la pression de ce gaz.

Figure 13

Le but de cette seconde étude est d'observer la relaxation vibrationnelle d'une répartition de population initiale hors d'équilibre de BOLTZMANN obtenue par dissociation moléculaire. Nous pourrions ainsi espérer voir si l'anharmonicité du puits de potentiel joue un rôle dans les phénomènes de relaxation. D'autre part, en utilisant différents gaz rares diluant, nous pourrions mettre en évidence l'effet de la masse réduite de collision. Un tel système ne nous permettra pas d'atteindre les valeurs des transferts (V-V) entre molécules CS, comme nous le verrons plus loin, mais nous pourrions mesurer les transferts CS,CS<sub>2</sub> et CS, gaz rare. Nous utiliserons dans nos expériences une valeur élevée du rapport  $P_{\text{gaz rare}} / (P_{\text{CS}}, P_{\text{CS}_2})$  afin d'obtenir une forte contribution des transferts CS, gaz rare à la constante de temps mesurée ; nous pourrions ainsi avoir une meilleure extrapolation à pression nulle de CS<sub>2</sub> des diagrammes STERN-VOLMER comme nous l'avons fait remarquer lors de l'étude des transferts NO, He.

Etude d'un système vibrationnel hors d'équilibre.

La molécule de CS formée par radiolyse de CS<sub>2</sub> dans son état électronique fondamental est observée en absorption dans la transition ( $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ ) pour des niveaux vibrationnels allant de  $v''=0$  à  $v''=7$ . Les transitions vibroniques étudiées seront choisies en fonction de leur intensité. Les cinétiques que nous allons observer se situent dans des échelles de temps allant de 10 à 100  $\mu\text{s}$  environ.

1. Formation de CS et peuplement des niveaux vibrationnels de l'état électronique fondamental.

Les processus de transfert d'énergie par l'intermédiaire des états excités des gaz rares sont semblables à ceux déjà discutés au paragraphe V.2.a, le rôle principal étant joué par les états métastables  $M^m$ .

Nous aurons donc :



suivi de :



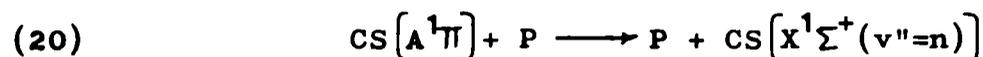
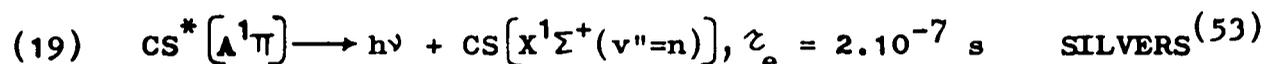
Mais à ce mode de formation passant par une espèce ionique on peut ajouter la formation par l'intermédiaire d'espèces excitées dans des états électroniques dissociatifs.



L'état excité de  $\text{CS}_2$  peut être, soit le premier état excité dont la dissociation conduit à :

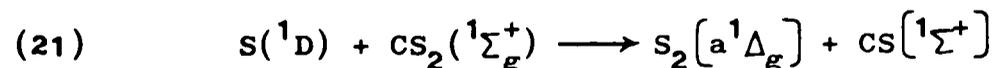


où la molécule est directement formée dans l'état électronique fondamental, soit on produit CS dans le premier état électronique excité  $A(^1\Pi)$  qui par fluorescence et desexcitation collisionnelle donnera l'état électronique fondamental.



où P représente un gaz rare ou  $\text{CS}_2$  ; la desexcitation collisionnelle par CS a une constante de vitesse de  $3,7.10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (53).

A cet ensemble simple de réactions de formation il se superpose des réactions secondaires telles que par exemple :



Cette réaction est rapide et produit la molécule de soufre dans un état électronique singulet métastable, l'état fondamental étant  $S_2 \left[ ^3\Sigma_g^- \right]$ . La durée de vie de cet état métastable est supérieure à 1 heure (FOWLES<sup>(54)</sup>) mais nous n'avons pas observé le spectre d'absorption de cette espèce dans la région spectrale de 335 à 240 nm de la transition  $\left[ f^1\Delta_u \leftarrow g^1\Delta_g \right]$ . L'absence de cet état est due essentiellement au fait que le soufre atomique  $S(^1D)$  est desexcité très rapidement par les gaz rares pour donner l'état  $S(^3P)$ . Les valeurs des constantes de desexcitation données par DONOVAN<sup>(55)</sup> pour He, Ar, Xe sont résumées dans le tableau VI.

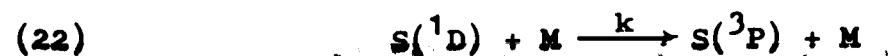
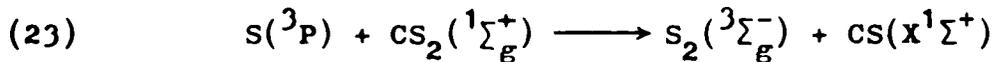


Tableau VI

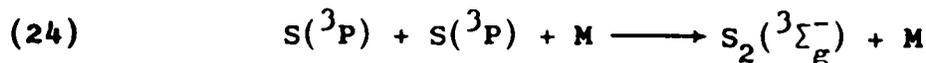
M	k cm <sup>3</sup> molécule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Les valeurs obtenues avec les différents gaz nous laissent prévoir une valeur pour le Néon comprise entre celles de l'Hélium et de l'Argon.
He	< 4,4.10 <sup>-14</sup>	
Ne	non mesuré	
Ar	> 1,9.10 <sup>-12</sup>	
Xe	≥ 6,7.10 <sup>-12</sup>	

Ces valeurs correspondent dans nos conditions expérimentales à des demi-durées de vie de S(<sup>1</sup>D) de 10<sup>-6</sup> s, 10<sup>-6</sup> à 10<sup>-8</sup> s, 3.10<sup>-8</sup> s respectivement en présence d'He, Ne, Ar. Elles représentent des temps courts par rapport à nos échelles de mesure (10 à 100 μs), ce qui nous permet de négliger les réactions (21) et (22). Quant à l'état S(<sup>3</sup>P) deux réactions sont possibles et entrent en compétition pour la disparition de cette espèce :



dont la constante de vitesse de réaction mesurée par PORTER<sup>(56)</sup> est égale à 2,6.10<sup>-15</sup> cm<sup>3</sup> molécule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> ce qui représente dans nos conditions expérimentales une demi-durée de vie comprise entre 0,15 et 0,04 s, correspondant à une apparition lente dans l'intervalle de temps où ont lieu nos mesures.

Il se produit aussi la recombinaison des atomes de soufre en chocs triples :



Cette recombinaison peut aussi produire les états <sup>1</sup>A<sub>g</sub>, <sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> et <sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> de S<sub>2</sub> mais aucune émission ou absorption de ces espèces n'a été observée dans nos expériences. C'est pour cette raison que nous ne considérons que la réaction (24). La formation de soufre S<sub>2</sub>(<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>) est observée en absorption tout au long de nos mesures. La vitesse d'apparition de S<sub>2</sub> varie en fonction du gaz diluant (elle croît lorsque celui-ci devient plus léger). On peut donc considérer que la réaction (24) est très importante car c'est la seule sensible à la pression d'un gaz diluant.

### Analyse du spectre d'absorption.

La molécule CS est observée en absorption dans la région de 255 à 284 nm dans la transition électronique  $[A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+]$  pour des niveaux vibrationnels de l'état fondamental allant de  $v'' = 0$  à  $v'' = 7$  ; le choix des transitions sur lesquelles sont effectuées les mesures, est fait en fonction des intensités des différentes bandes. Quant au soufre moléculaire  $S_2$  il est aussi observable dans la transition  $[B^3\Sigma^-(v') \leftarrow X^3\Sigma^-(v''=0)]$  avec  $6 \leq v' \leq 18$ . Ce spectre présente des bandes d'absorption très intenses qui se superposent parfois au spectre de CS, aussi l'analyse cinétique pour certaines bandes de CS est délicate du fait de cette superposition.

Le spectre d'absorption de  $CS_2$  se situe dans le domaine de 300 à 335 nm et donc heureusement hors du domaine d'observation de CS.

Les spectres sont obtenus sur plaques ILFORD HP3 (400 ASA), nous en présentons un densitogramme sur la figure 14, obtenu avec une pression de  $CS_2$  égale à 0,083 torr et une pression de gaz rare de 340 torrs de Néon. Nous présentons sur la figure 14a l'évolution temporelle du spectre d'absorption de CS pour ces pressions.

Nous avons ainsi mesuré par spectroscopie sur plaque résolue dans le temps l'évolution d'un système à quatre niveaux de vibration dont a priori la population du niveau  $v''=0$  n'est pas prédominante. Nous allons d'abord résoudre le système différentiel décrivant le phénomène physique, avant de présenter les résultats expérimentaux.

### 2. Equation générale de relaxation.

Nous utiliserons par commodité d'écriture les notations suivantes :

- Pour un niveau vibrationnel  $v''$  de CS :

$v$  :  $v''$

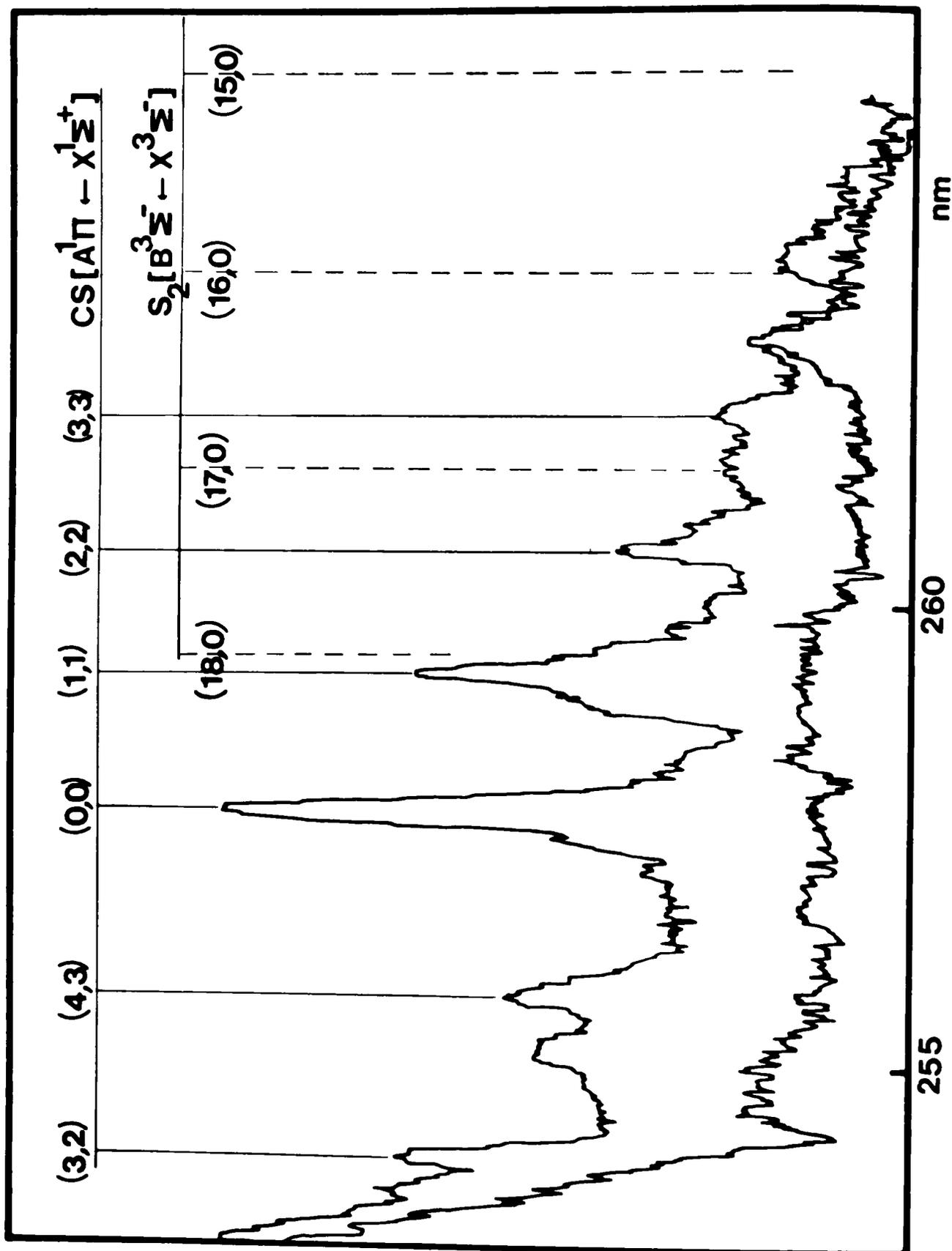
$(V)$  : concentration du niveau vibrationnel  $v''$

$E_v$  : énergie de ce niveau

- Pour les espèces  $Y$  différentes de CS on notera  $(Y)$  leur concentration.

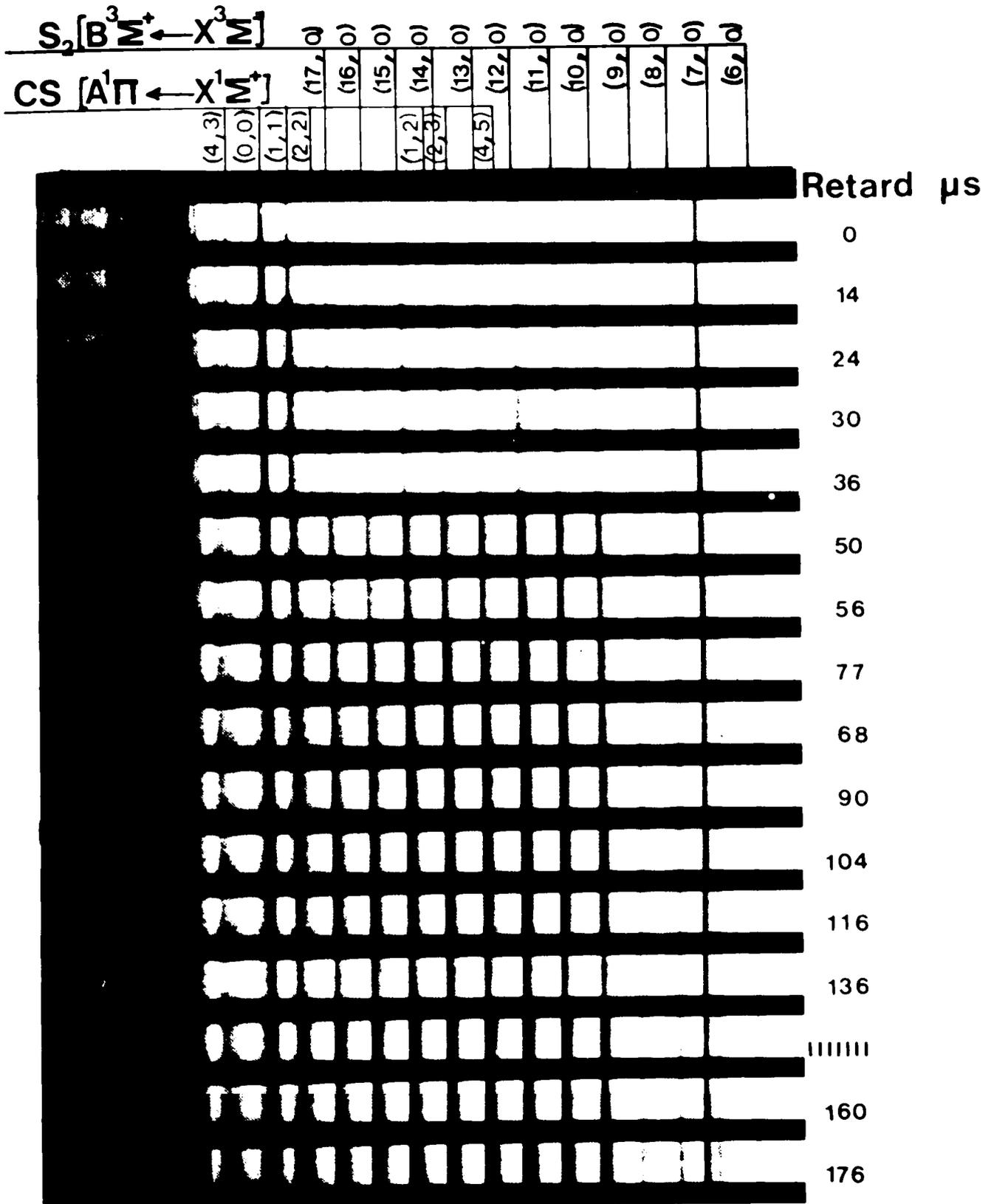
Le principe du bilan détaillé à l'équilibre thermique permet d'écrire la relation suivante pour les transferts (V-T)

$$P^{v-1,v} = P^{v,v-1} \exp\left[-(E_v - E_{v-1})/kT\right] \quad (b)$$



SPECTRE D'ABSORPTION DE CS POUR LA TRANSITION ELECTRONIQUE  $[A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+]$

Figure 14



0,08 Torr  $CS_2$       340 Torr Ne       $L=540$  Cm

EVOLUTION TEMPORELLE DES SPECTRES D'ABSORPTION DE CS et  $S_2$

Figure 14 a

et pour les transferts (V-V)

$$P_{v+1,v}^{k,k+1} = P_{v,v+1}^{k+1,k} \exp\left[-(E_{k+1} + E_v - E_k - E_{v+1})/kT\right] \quad (c)$$

La théorie SSH<sup>(46, 57)</sup> des transferts (V-T) et (V-V) donne dans le cas d'un oscillateur harmonique les relations suivantes :

$$P^{v,v-1} = (v) P^{1-0} \quad \text{avec } \Delta E_c = \text{cte} \quad (d)$$

$$P_{v+1,v}^{k,k+1} = (v+1)(k+1) P_{1-0}^{0-1} \quad \text{avec } \Delta E = 0 \quad (e)$$

Nous prendrons l'hypothèse formulée pour le calcul des transferts d'énergie à savoir que ceux-ci n'ont lieu qu'entre niveaux adjacents  $\Delta v = \pm 1$ . Cette relation est aussi valable pour les transitions infra-rouges.

L'équation de relaxation d'un niveau vibrationnel  $v$  pris dans un ensemble de  $m$  niveaux vibrationnels excités va donc s'écrire sous la forme d'une somme de cinq termes :

$$\frac{d(v)}{dt} = A + B + C + D + E$$

$$A = \sum_Y \pi \omega_Y^2 \bar{v}_Y P^{v+1,v} \left\{ (v+1)(Y) - \exp\left(-\frac{E_{v+1} - E_v}{kT}\right) (v)(Y) \right\}$$

Terme de formation et de disparition par transfert (V-T) entre l'oscillateur et l'espèce (Y) pour les niveaux  $v$  et  $v+1$ .

$$B = - \sum_Y \pi \omega_Y^2 \bar{v}_Y P^{v,v-1} \left\{ (v)(Y) - \exp\left(-\frac{E_v - E_{v-1}}{kT}\right) (v-1)(Y) \right\}$$

Terme de disparition et de formation par transfert (V-T) avec Y entre les niveaux  $v$  et  $v-1$ .

$$C = + \pi \omega^2 \bar{v} \left\{ \sum_{k=0}^{m-1} P_{v-1,v}^{k+1,k} \left[ (k+1)(v-1) - (k)(v) \exp\left(-\frac{E_{k+1} + E_{v-1} - E_k - E_v}{kT}\right) \right] \right\}$$

Terme d'apparition et de disparition par transfert (V-V) entre les niveaux k+1, v-1 et k, v .

$$D = - \pi \sigma^2 \bar{V} \left\{ \sum_{k=0}^{m-1} P_{v, v+1}^{k+1, k} \left[ (K+1)(V) - (K)(V+1) \exp\left(-\frac{E_{k+1} + E_v - E_k - E_{v+1}}{kT}\right) \right] \right\}$$

Terme de disparition et d'apparition par transfert (V-V) entre les niveaux k+1, v et k, v+1.

$$E = - \left(\frac{1}{\tau_v}\right)(V) + \left(\frac{1}{\tau_{v+1}}\right)(V+1)$$

Terme de disparition et d'apparition par émission infrarouge à partir des niveaux v et v+1

$\sigma_Y$  et  $\bar{V}_Y$  représentent le rayon de collision et la vitesse de collision des espèces CS et Y.

Où Y représente un gaz rare ou CS<sub>2</sub> et  $\sigma$  et  $\bar{V}$  représentent le rayon de collision et la vitesse de collision CS-CS.

Les termes  $(1/\tau)$  sont les constantes de temps d'émission infrarouge.

La méthode de résolution de cette équation proposée par SCHULER<sup>(58)</sup> et BRAY<sup>(59)</sup> consiste à étudier l'évolution au cours du temps du nombre moyen de quanta de vibration par molécule, c'est-à-dire à mesurer le rapport :

$$\frac{\sum_{v=0}^m (v)(V)}{\sum_{v=0}^m (v)}$$

Détermination de la quantité présente au numérateur.

Nous multiplions chaque équation différentielle par le nombre de quanta du niveau décrit et dans un premier temps nous faisons la somme de ces nouvelles équations. Le terme obtenu est :

$$\sum_{v=0}^m (v) \frac{d(V)}{dt}$$

Dans le cas d'un oscillateur harmonique ou de faible anharmonicité (cas de CS :  $\omega_e x_e = 8,46 \text{ cm}^{-1}$ ) les transferts (V-V) pour les bas niveaux de vibration ne modifient pas le nombre moyen de quanta du système observé ; en effet au cours du transfert un niveau perd un quantum de vibration alors qu'un autre niveau le gagne. Le bilan des transferts (V-V) sur l'ensemble des niveaux sera donc nul, il ne reste alors que les termes de transfert (V-T) et d'émission infrarouge.

Remarque :

Dans le cas de l'étude d'un oscillateur fortement anharmonique et pour des hauts niveaux vibrationnels on peut envisager des transferts (V-V) quasi résonnants du type  $m + n \rightleftharpoons (m-2) + (n+1)$  avec  $m \gg n$  ; le bilan des termes (V-V) n'est alors pas nul et il faut en tenir compte.

Il ne reste donc que les termes de transfert (V-T) et nous allons définir la somme de ces termes dans le cas d'un oscillateur harmonique en remplaçant les valeurs de  $p^{v,v-1}$  par les relations données précédemment dans la théorie (b)(d). Nous noterons  $\alpha = [\exp - \Delta E_c / kT]$  pour simplifier l'écriture, il vient alors :

$$\sum_{v=0}^m (v) \frac{d(v)}{dt} = \sum_Y \pi \sigma_Y^2 \bar{V}_Y(Y) P_Y^{1-0} \sum_{v=0}^m \left\{ (v)(v+1)(V+1) - (v)(v)(V) - \alpha \left( (v)(v+1)(V) - (v)(v)(V-1) \right) \right\} - \sum_{v=0}^m \frac{1}{\tau_v} (v)$$

Le second terme de la somme sur v est nul pour v=0 et aussi pour v=m+1 car ce niveau n'apparaît pas expérimentalement, on peut donc remplacer ce terme par (v+1)(v+1)(V+1) sans changer la valeur de la somme. Nous pourrions de la même façon changer le quatrième terme de la somme, nul pour v=0 et aussi nul pour v=m car il représente alors un transfert fictif de m vers m+1 (m+1 n'étant pas observé) nous prendrons le terme (v+1)(v+1)(V). L'équation devient alors :

$$\sum_{v=0}^m (v) \frac{d(v)}{dt} = \sum_Y \pi \sigma_Y^2 \bar{V}_Y(Y) P_Y^{1-0} \sum_{v=0}^m \left\{ (v)(v+1)(V+1) - (v+1)^2(V+1) - \alpha \left( (v)(v+1)(V) - (v)^2(V) \right) \right\} - \sum_{v=0}^m \frac{1}{\tau_v} (v)$$

L'évolution du nombre moyen de quanta par molécule sera alors obtenue en divisant les deux membres de l'égalité par  $\sum_0^m (v)$  après simplification du deuxième membre on obtient finalement l'équation :

$$\frac{d \xi(t)}{dt} = - \sum_Y \pi \sigma_Y^2 \bar{v}_Y(Y) P_Y^{1-0} \left\{ \xi(t) - \alpha \xi(t) - \alpha \right\} - \sum_{v=0}^m \frac{1}{\tau_v} (v) / \sum_{v=0}^m (v)$$

où  $\xi(t) = \frac{\sum_{v=0}^m (v)(v)}{\sum_{v=0}^m (v)}$  est maintenant le nombre moyen de quanta de vibration par molécule.

Nous venons de définir l'équation générale de relaxation d'un système à  $m$  niveaux de vibration dans le cas harmonique.

Cette équation peut être simplifiée dans le cas de la molécule (CS), en effet la valeur de  $\alpha = \exp \left\{ -\Delta E_c / kT \right\}$  est égale à  $2.10^{-3}$ , le terme  $\alpha \cdot \xi(t)$  est de ce fait négligeable devant  $\xi(t)$ , d'autre part l'expérience nous montrera que la valeur de  $\xi(t)$  mesurée est dans tous les cas supérieure ou égale à  $4.10^{-1}$  de telle sorte que  $\alpha$  est négligeable devant  $\xi(t)$ .

Examinons maintenant le terme de disparition par émission infrarouge.

Pour un oscillateur harmonique (ZITLAU<sup>(59a)</sup>) le coefficient d'émission spontanée  $A^{v,v-1}$  du niveau  $v$  vers le niveau  $v-1$  est lié au coefficient  $A^{1-0}$  par la relation :

$$A^{v,v-1} = v A^{1-0} \quad \text{et de plus} \quad A^{v,v-1} = \frac{1}{\tau_v}$$

Dans notre cas nous aurons donc en utilisant les constantes de vitesse

$$d\xi(t)/dt = \xi(t) \left\{ - A^{1-0} - \sum_Y k_Y^{1-0}(Y) \right\}$$

où  $Y$  est le partenaire de collision de CS. L'intégration conduit à la relation :

$$\xi(t) = \xi(0) \exp \left\{ - \left( A^{1-0} + \sum_Y k_Y^{1-0}(Y) \right) t \right\} \quad \text{avec } t \text{ tel que } \xi(t) \gg \alpha$$

Détermination des coefficients de normalisation.

Dans cette étude, la relaxation vibrationnelle ne peut être étudiée pour chacun des niveaux séparément, aussi il est nécessaire de normaliser les populations des différents niveaux par un coefficient  $\alpha_v$  fonction des facteurs de FRANCK-CONDON des transitions observées.

Nous avons la relation :

$$\int k_\nu d\nu = B_{v,v'} h\nu_{v,v'} N_v$$

pour une transition du niveau  $v$  vers le niveau  $v'$ . Soit en l'exprimant à l'aide du facteur de FRANCK-CONDON de la transition :

$$\int k_\nu d\nu = \frac{8\pi^3}{3hc} |R_e|^2 \cdot N_v \cdot \nu_{v,v'} q(v,v')$$

on considérera la valeur de  $|R_e|^2$  constante. Le facteur de normalisation sera donc :

$$\alpha_v = \nu_{v,v'} q(v,v')$$

avec  $\nu_{v,v'}$  en nombre d'onde. Les valeurs de  $q(v, v')$  sont tirées du travail de FELENBOK<sup>(60)</sup>.

Les facteurs de normalisation utilisés sont résumés dans le tableau VII ci-dessous :

Tableau VII

Transition	(0,0)	(1,1)	(2,2)	(4,3)	(3,4)	(4,5)	(4,6)	(5,7)
$\nu_{v,v'}$	38 809	38 573	38 361	39 119	36 900	36 664	35 461	35 263
$q(v,v')$	0,775	0,404	0,151	0,291	0,276	0,182	0,228	0,221
$\alpha_v$	1	0,52	0,19	0,38	0,34	0,22	0,27	0,26

pour la transition électronique observée  $[A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+]$ .

### 3. Résultats expérimentaux.

#### a) Etude du domaine de linéarité des plaques ILFORD HP3.

La linéarité des plaques photographiques est caractérisée par la grandeur  $\gamma$  qui est la pente de la droite  $DO = \gamma \text{Log}(E_x)$ , ( $E_x$  est l'Exposition). Nous avons étudié la linéarité des plaques avec l'impulsion lumineuse d'analyse. La variation de l'intensité arrivant sur la fente du spectroscope est effectuée à l'aide de filtres optiques neutres M.T.O. dont les densités sont égales à 0,5 et 1. Les valeurs de densité optique intermédiaires sont obtenues en faisant varier le parcours optique dans la cuve à réflexions multiples, on obtient ainsi une atténuation optique fonction du coefficient de réflexion des miroirs. Cette expérience est faite avec des miroirs neufs ayant un coefficient de réflexion de 0,9. La variation du nombre de réflexions se fait par pas de 4 soit une atténuation de  $D.O = 0,18$ . La courbe de densité optique en fonction de l'atténuation est présentée figure 15. On mesure une valeur de  $\gamma = 0,5$ . Nous devons utiliser les plaques dans un domaine où cette variation est linéaire, c'est-à-dire où le  $\gamma$  est constant, l'intensité transmise devra donc être toujours supérieure à la valeur 0,15 de la densité optique des plaques si l'on veut obtenir des valeurs absolues de densité optique.

#### Influence de la valeur de $\gamma$ sur les résultats.

La densité optique réelle d'absorption sera égale à la densité optique mesurée divisée par la valeur de  $\gamma$ , mais notre méthode de mesure de relaxation vibrationnelle consiste à faire un rapport de densité optique et de ce fait le terme  $\gamma$  n'intervient pas.

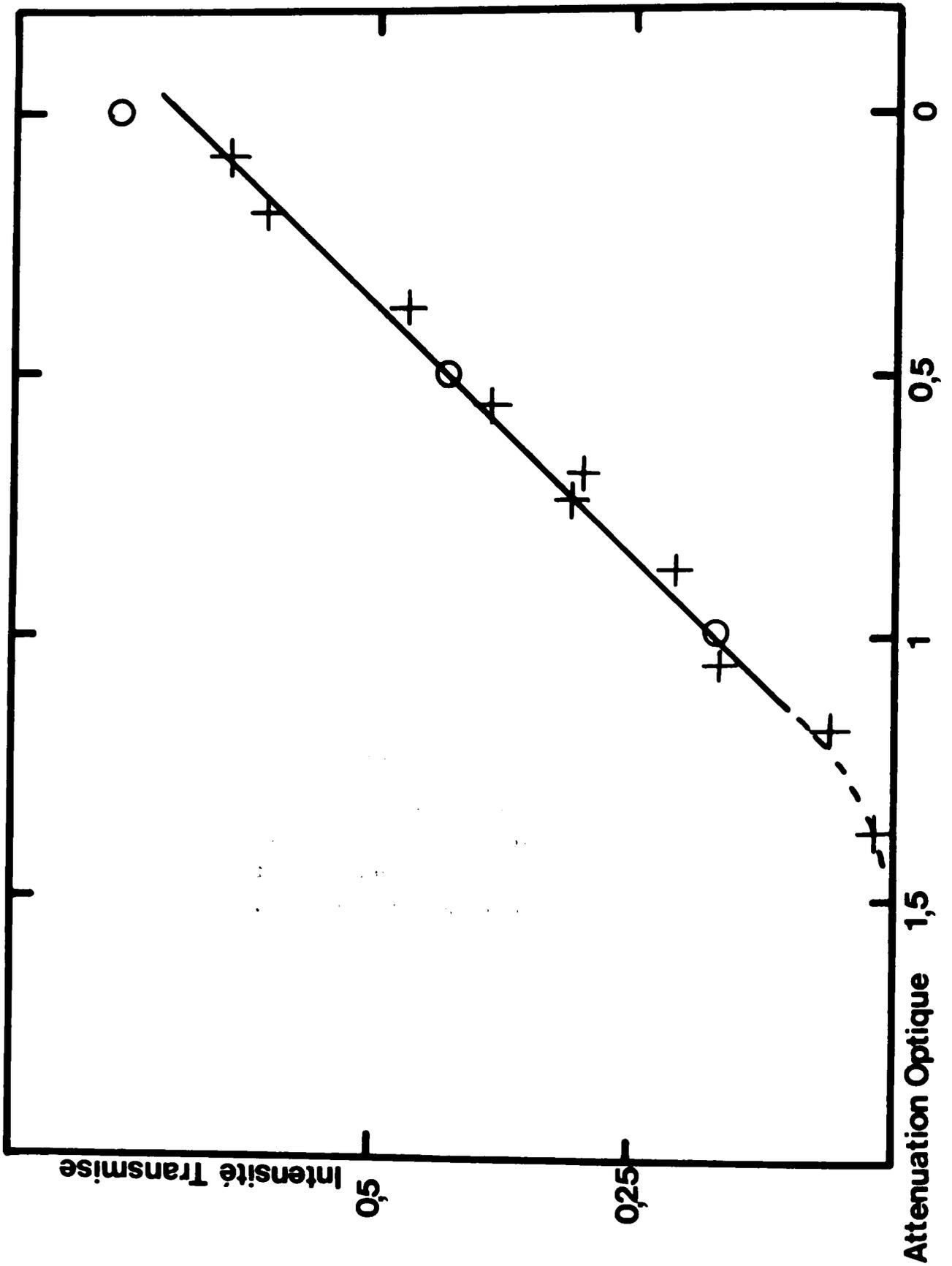
$$\mathcal{E}(t) = \Sigma(\nu) \left[ \frac{\nu}{\nu} \right] = \Sigma(\nu) \alpha_{\nu} \{ DO/\gamma \} / \Sigma \alpha_{\nu} \{ DO/\gamma \} = \Sigma(\nu) \alpha_{\nu} [D.O] / \Sigma \alpha_{\nu} [D.O]$$

$\alpha_{\nu}$  étant le coefficient de normalisation précédemment défini.

#### b) Etude de l'absorption.

##### Cas de l'Hélium.

Les deux méthodes de détection (photoélectrique et spectroscopique) ont été utilisées dans cette étude expérimentale. Nous avons donc



Etude du domaine de linéarité des plaques photographiques ILFORD-HP3.

Figure 15

étudié la loi d'absorption en fonction du parcours optique pour les deux cas :

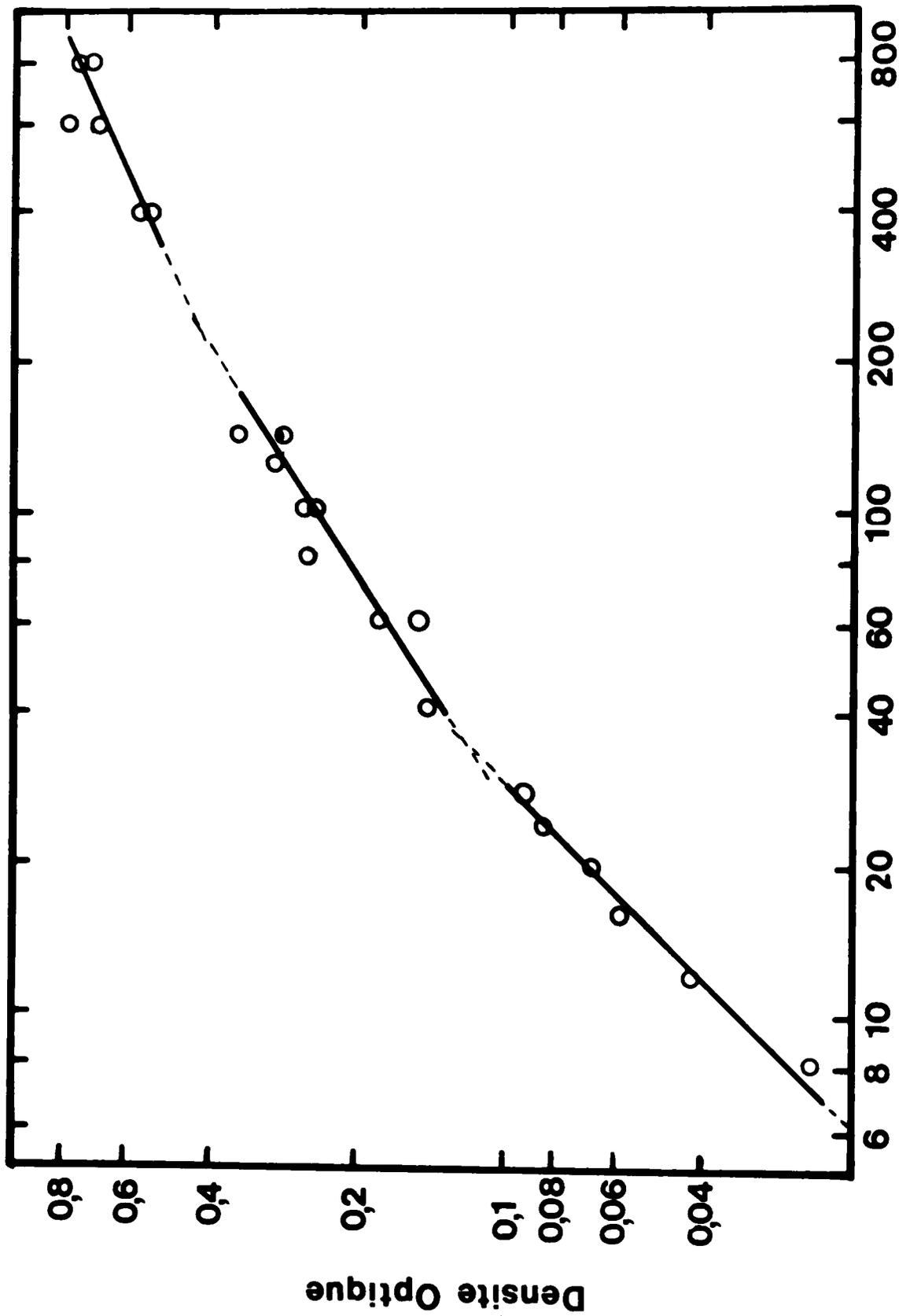
- La détection photoélectrique permet d'obtenir une réponse linéaire dans un grand domaine de variation de l'intensité reçue. Avec un tel système il sera donc possible d'enregistrer des valeurs de faible intensité transmise (c'est-à-dire des densités optiques fortes 1 et plus), ainsi que des transmissions fortes (densité optique faible) ceci nous laisse alors la possibilité de faire varier le parcours optique de 180 cm à 1080 cm pour étudier la loi d'absorption. La figure 16 représente la loi d'absorption obtenue avec cette méthode. Les trois fragments de droite représentent les mesures obtenues pour les transitions (4,3), (2,2), (0,0). Nous utiliserons cette courbe pour obtenir les densités optiques vrais à partir des densités optiques mesurées. Le choix du parcours optique pour les mesures cinétiques a été fixé à 540 cm correspondant à un meilleur rapport signal sur bruit.

- Dans le cas de la détection photographique, l'étude du  $\sigma$  des plaques nous a montré que la sensibilité de détection chute pour les fortes absorptions (faibles transmissions), aussi la variation du parcours optique est limitée aux valeurs de 180 cm à 720 cm pour les transitions les moins intenses. Pour la transition (0,0) intense, il n'est pas possible de faire varier le parcours optique à plus de 540 cm. Les points expérimentaux sont donc peu nombreux mais ils traduisent cependant une loi de variation linéaire de la densité optique avec le parcours d'absorption comme pour les autres transitions. Les résultats de cette étude sont présentés sur la figure 17.

#### Cas du Néon et de l'Argon.

L'ensemble des expériences avec ces deux gaz s'est effectué sur plaques photographiques selon une étude semblable à celle de l'Hélium. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures 18 et 19.

Nous avons observé que les miroirs dans la cuve à réflexions multiples perdent leur qualité de réflexion à cause du dépôt de soufre et donc les intensités  $I_0$  et  $I$  diminuent au fur et à mesure de l'accumulation des expériences. Si nous choisissons un parcours optique trop grand, ( $I$  proche du seuil non linéaire des plaques) très rapidement nous serons dans le domaine non linéaire, et il faudra changer les miroirs. Il y a donc intérêt à utiliser un parcours optique faible assurant un nombre de mesures suffisant. C'est pour cette raison que nous



Loi d'absorption He/CS.  $\epsilon_{LC}$  Unites Arbitraires

Figure 16

Loi d Absorption CS/He

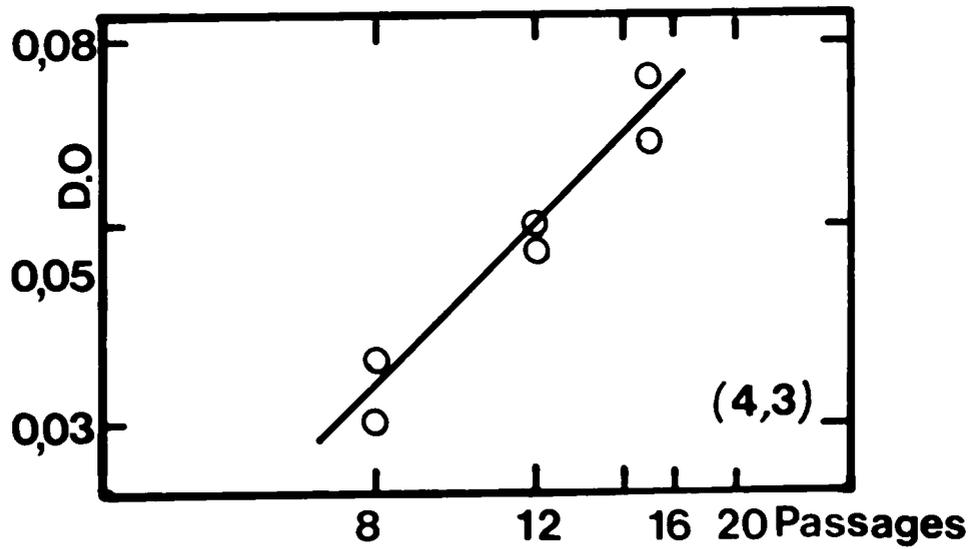
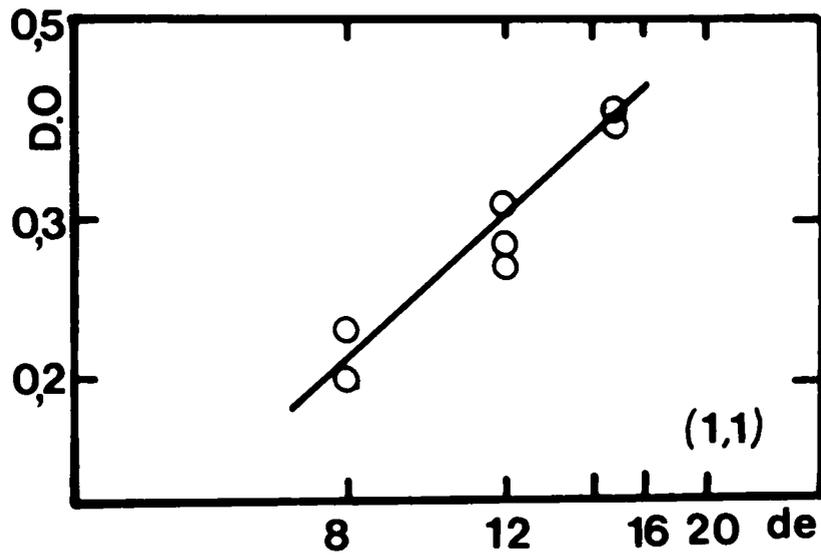
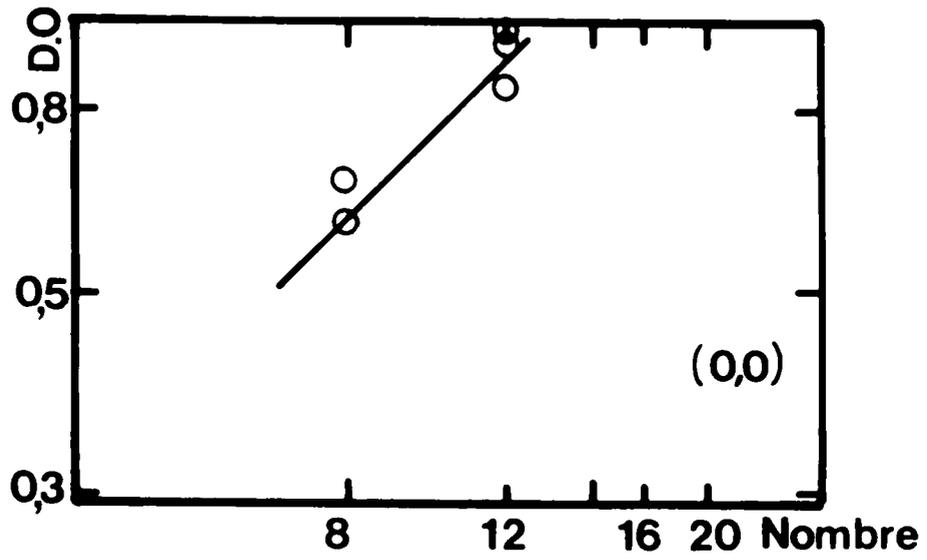


Figure 17

Loi d'Absorption CS/Ne

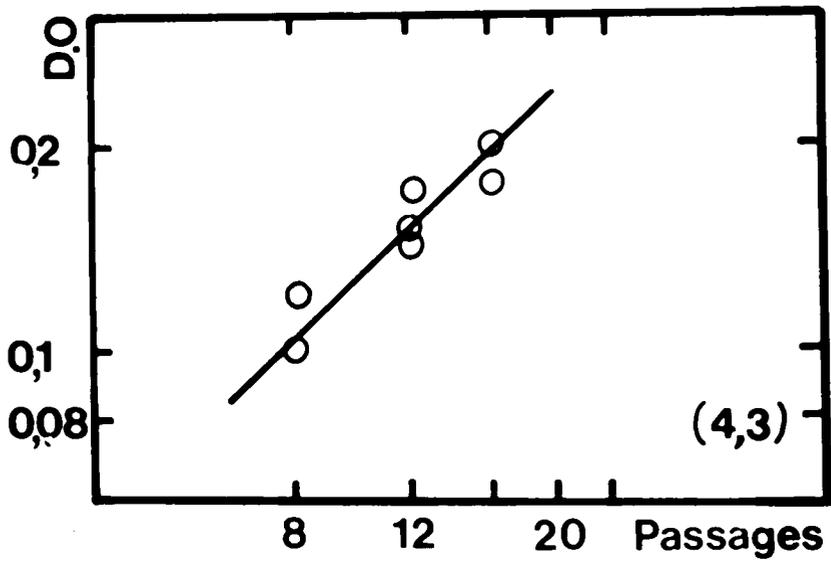
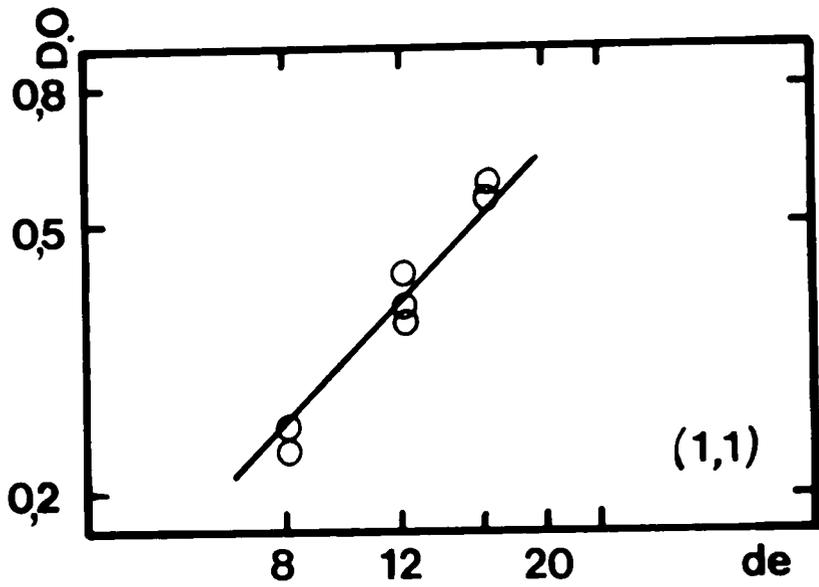
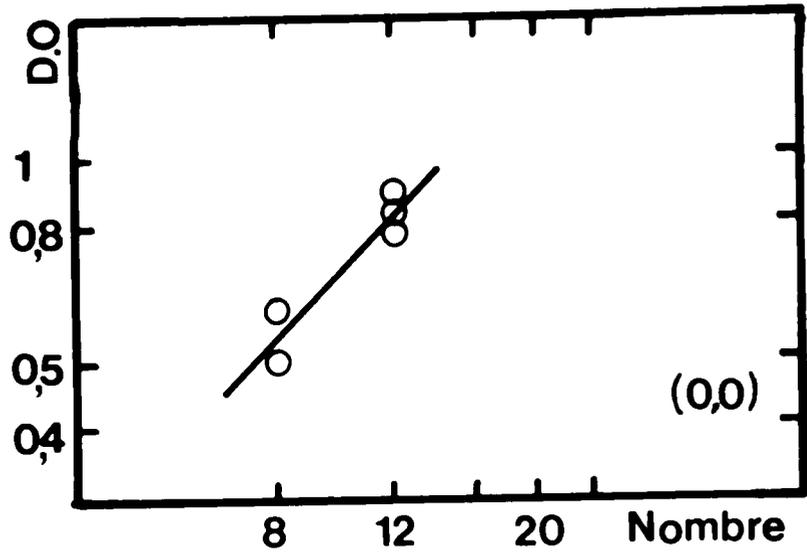


Figure 18

Loi d'Absorption CS/Ar

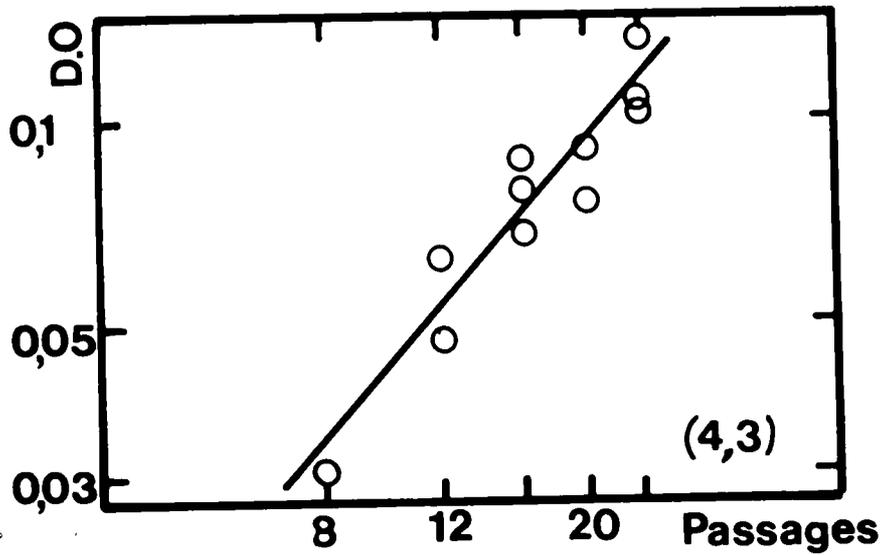
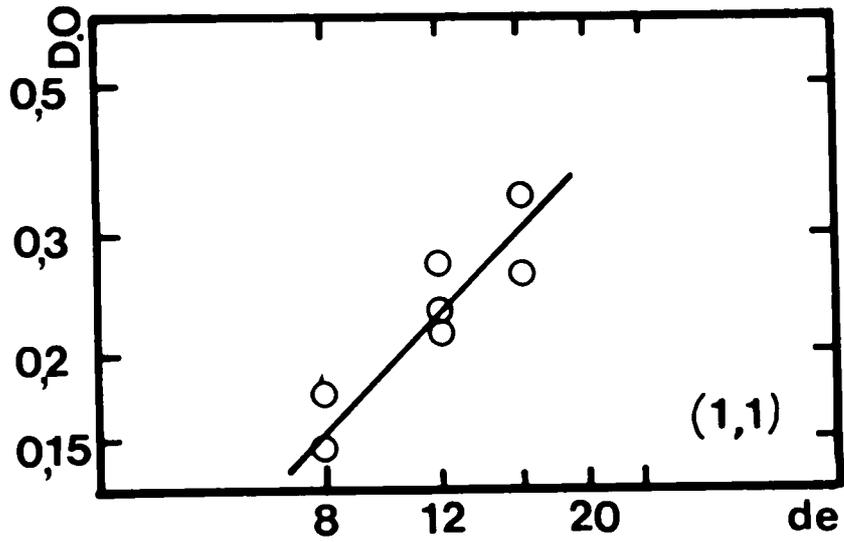
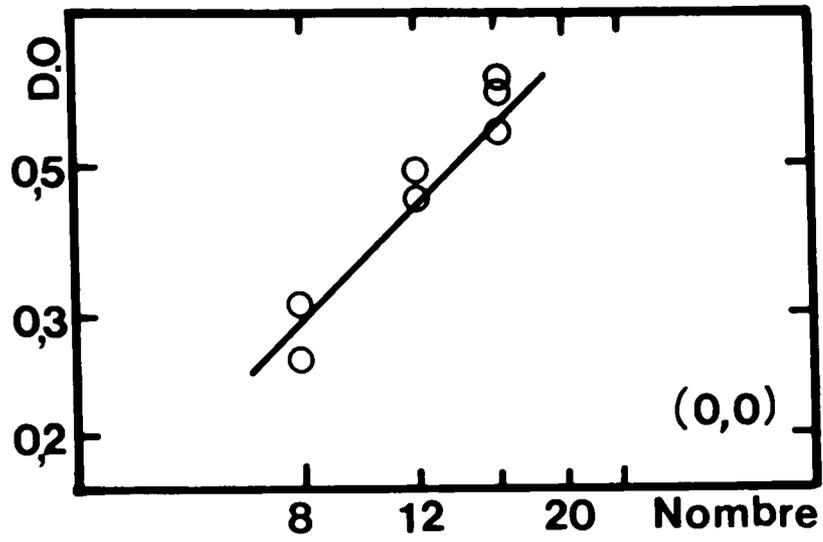


Figure 19

avons étudié la transition (0,0) avec un parcours optique variant de 180 à 360 cm selon les cas, et les autres transitions avec un parcours de 360 à 720 cm.

Résultats expérimentaux.

Mélanges CS<sub>2</sub>, He

A l'aide de la première méthode de détection nous avons observé l'évolution temporelle des huit premiers niveaux vibrationnels de la molécule CS, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus pour un mélange (0,07 torr CS<sub>2</sub>, 430 torr He) sur la figure 20. Nous n'avons pas tracé la cinétique de  $v''=7$  pour éviter de surcharger la figure. Il faut noter que la durée de vie des espèces décroît lorsque le niveau quantique croît de telle sorte que les niveaux vibrationnels  $v''=5, 6, 7$  ne sont observables que durant les dix premières microsecondes, aussi la seconde méthode de détection utilisée ne nous permettra pas d'observer ces niveaux à cause de sa faible résolution temporelle, 10  $\mu$ s. Dans ce dernier cas nous observons seulement les quatre niveaux vibrationnels de CS représentés sur la figure 21 pour une pression de 0,031 torr de CS<sub>2</sub> et 430 torrs d'Hélium.

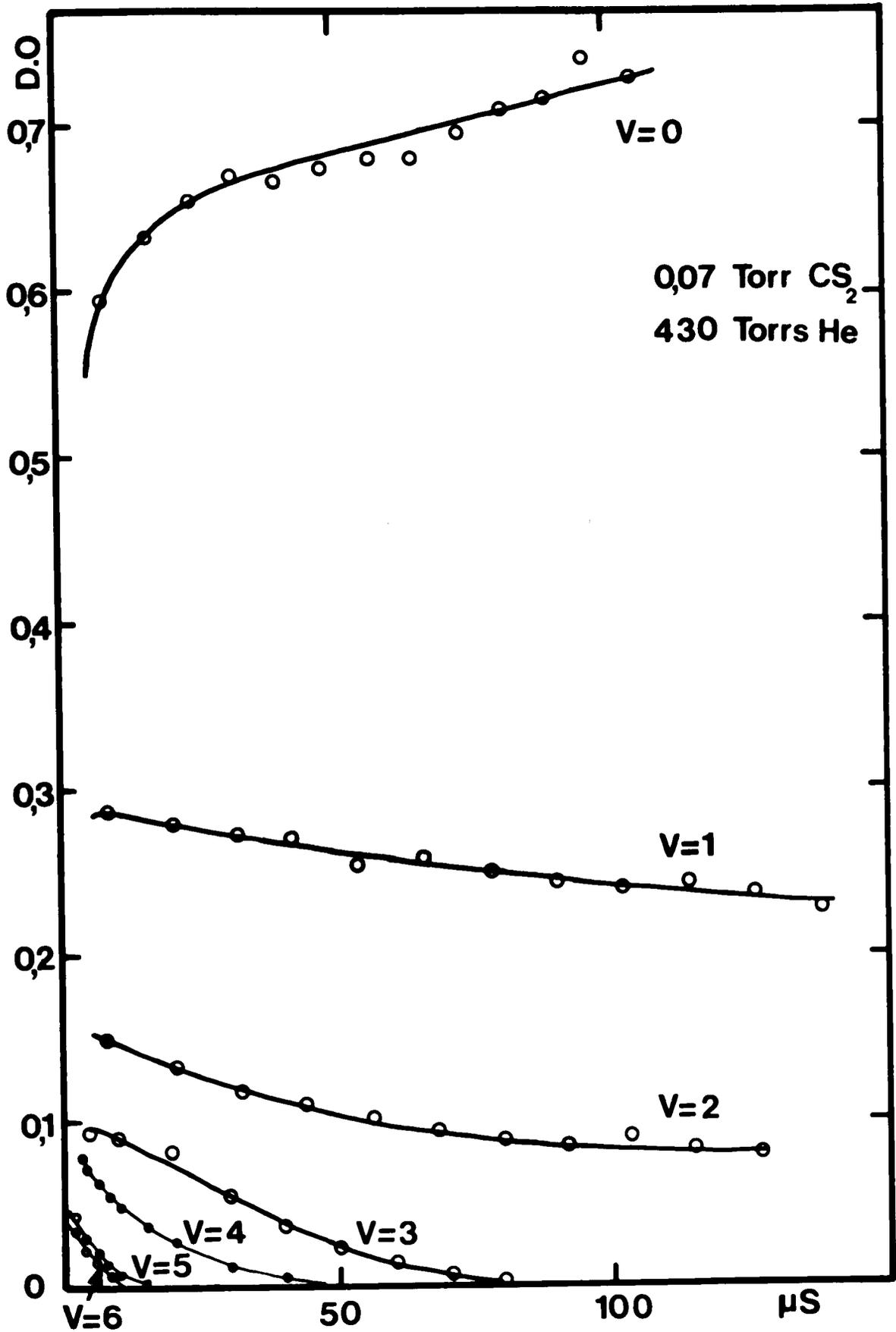
Mélanges (CS<sub>2</sub>,Ne) et (CS<sub>2</sub>,Ar)

Pour ces deux mélanges nous avons observé comme dans le cas de l'Hélium les quatre premiers niveaux vibrationnels et des exemples de leur évolution temporelle sont présentés sur les figures 22 et 23 avec respectivement 0,036 torr de CS<sub>2</sub> et 340 torrs de Ne ou d'Argon.

c) Etude de la fonction  $\xi(t)$  (nombre moyen de quanta de vibration par molécule).

La fonction  $\xi(t)$  fait intervenir la concentration totale des espèces CS vibrationnellement excitées ou non ( $\Sigma [v]$ ). L'étude de la stabilité dans le temps de CS( $X^1\Sigma^+$ ) présentée plus loin montre que cette quantité peut être considérée constante au cours de nos mesures. En effet la molécule CS est très stable et sa polymérisation s'effectue lentement dans des temps supérieurs à 40 s. Donc le phénomène mesuré sera uniquement la relaxation vibrationnelle.

Nous avons étudié le comportement de  $\xi(t)$  au cours du temps avec différentes compositions de mélanges CS<sub>2</sub> gaz rare. La



Evolution de la population vibrationnelle des sept premiers niveaux de CSX<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup> en fonction du temps.  
Etude faite avec la détection photoélectrique.

Figure 20

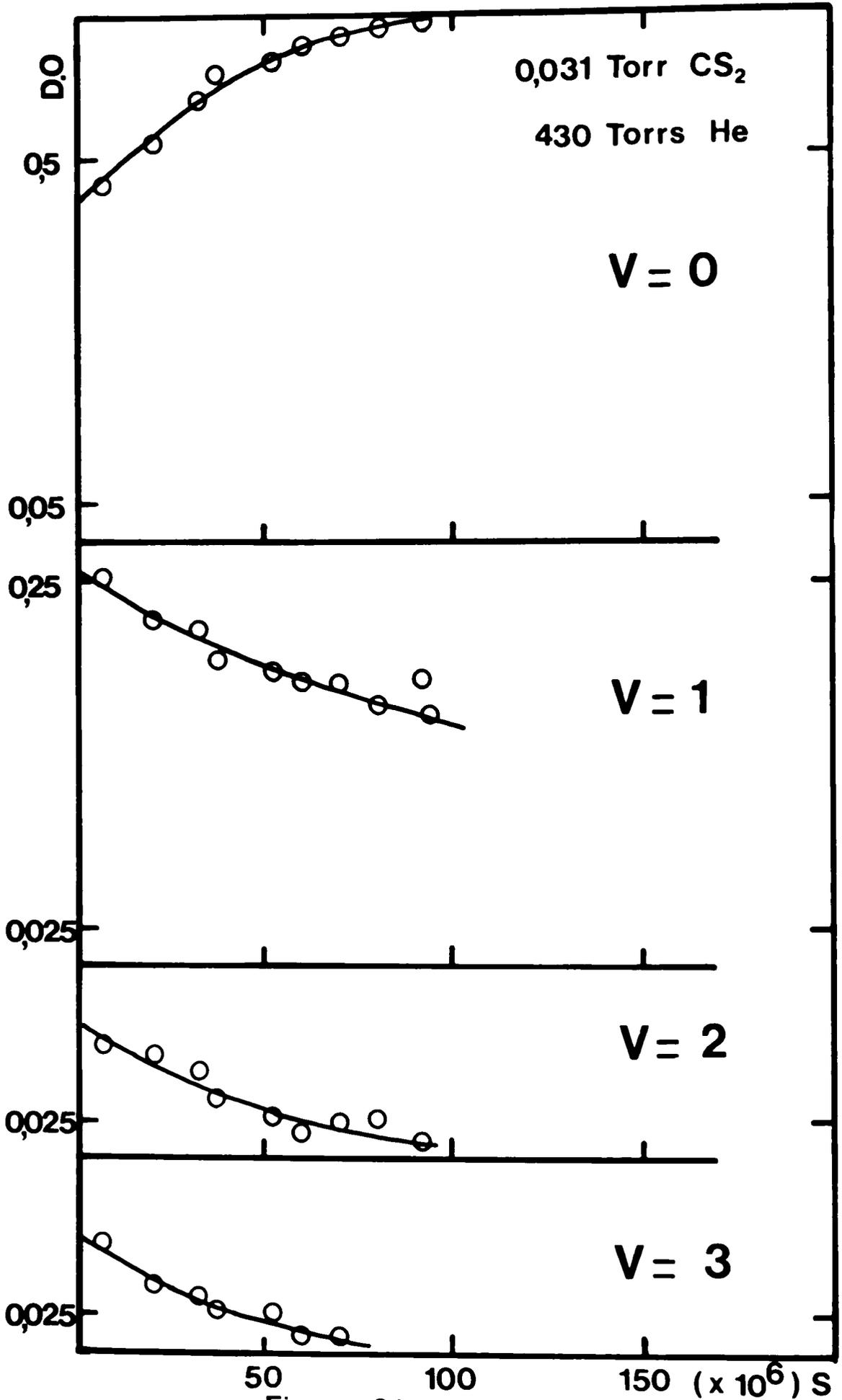
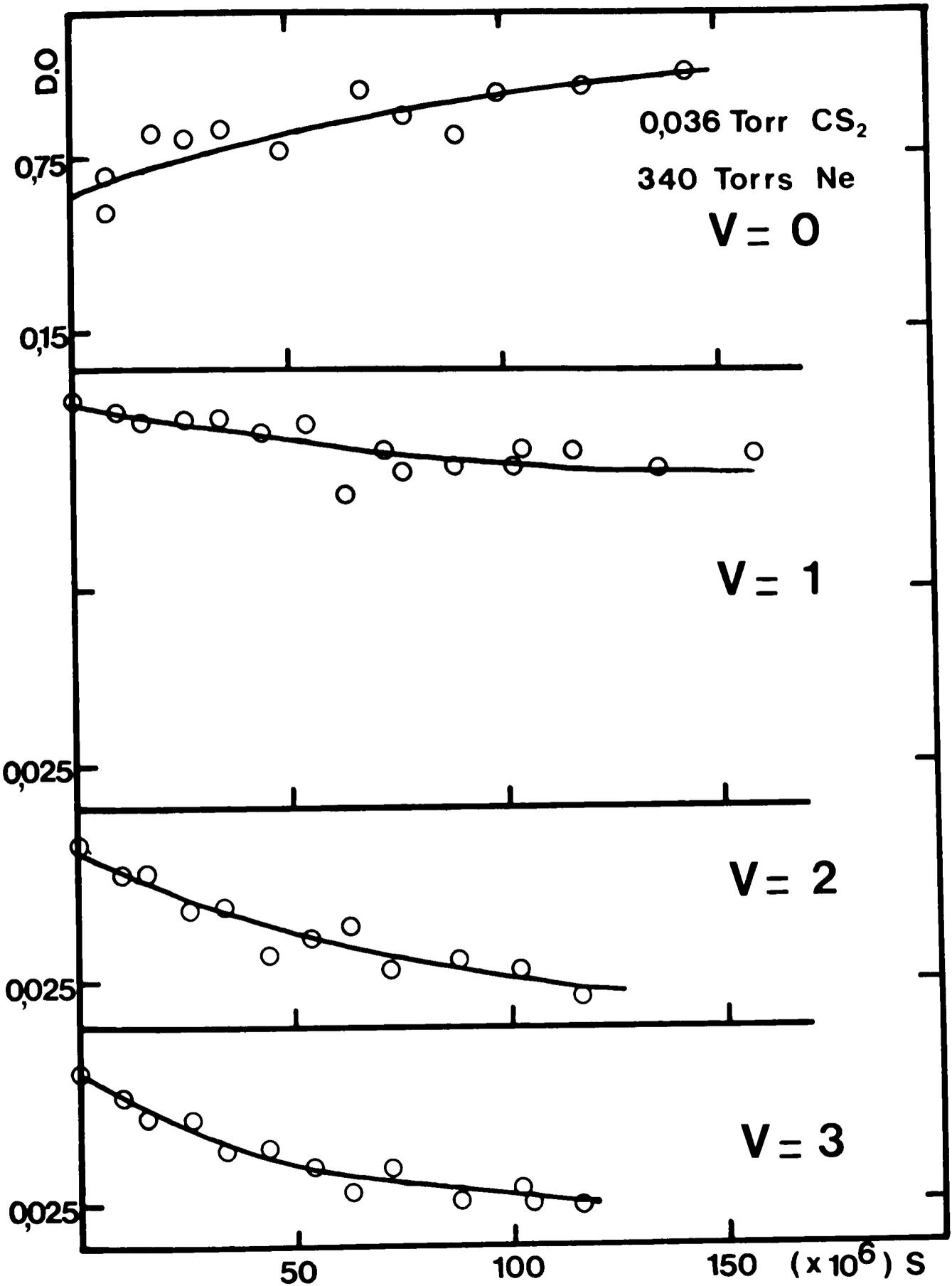
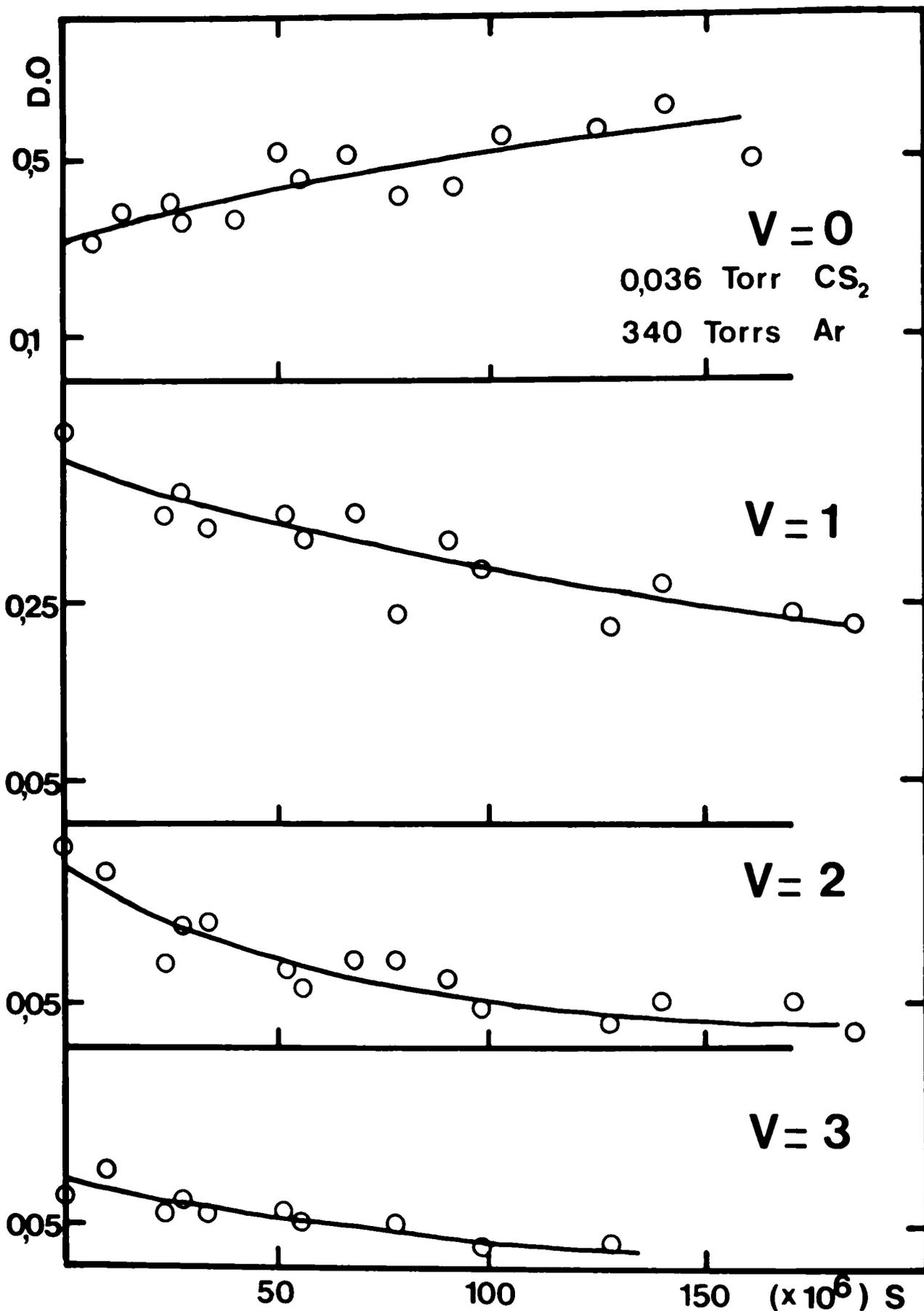


Figure 21



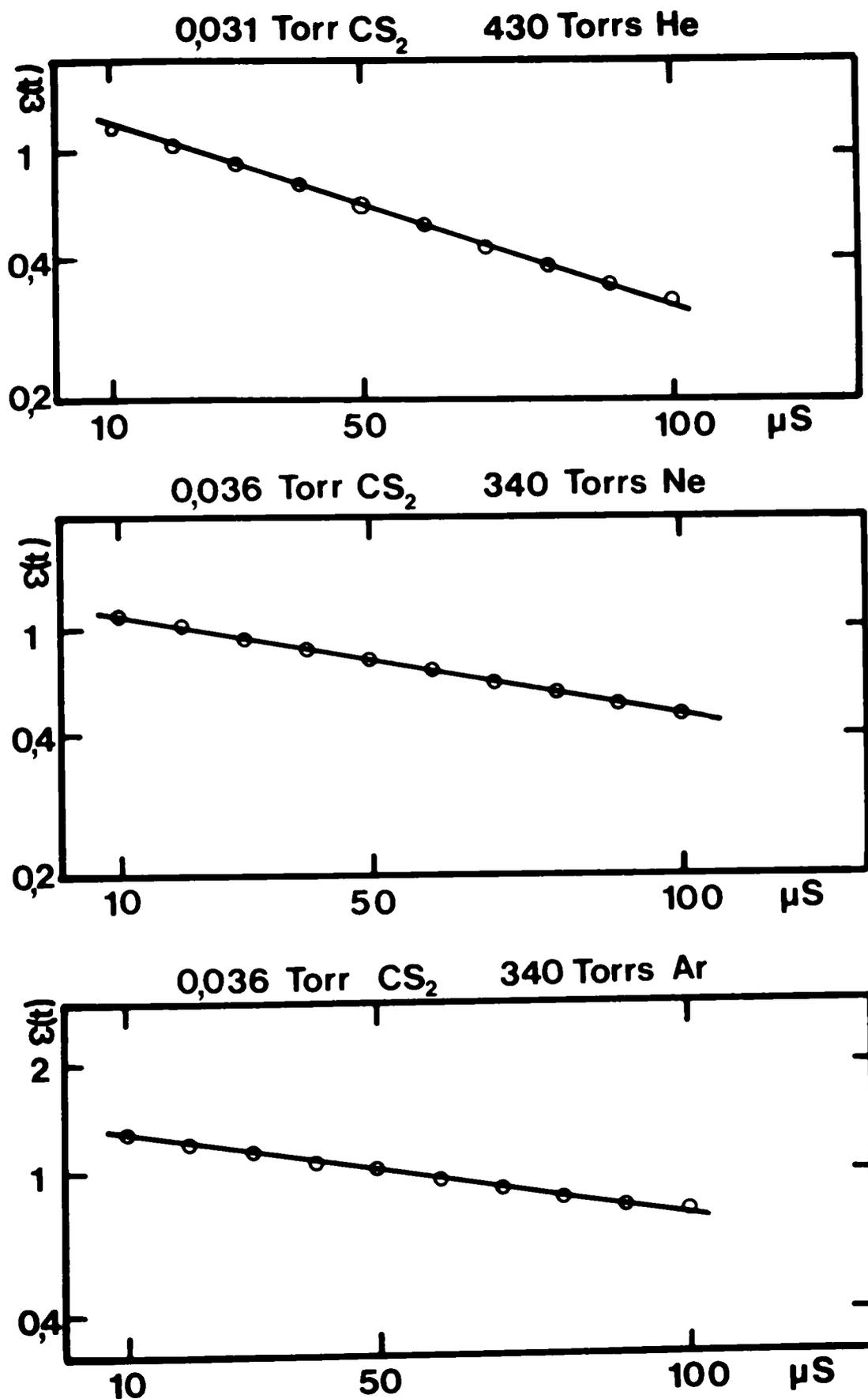
Evolution de la population vibrationnelle de CSX<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>.  
Etude faite avec la détection photographique.

Figure 22



Evolution de la population vibrationnelle de  $CSx^1\Sigma^+$ .  
Etude faite avec la détection photographique.

Figure 23



Evolution de la fonction  $\epsilon(t)$  en fonction du temps pour trois types de mélanges utilisés.

Figure 24

pression de  $\text{CS}_2$  variait de  $3 \cdot 10^{-2}$  à  $3 \cdot 10^{-1}$  torr et la pression de gaz rare était de 430 torrs pour He et 340 torrs pour Ne et Ar. Le tracé pour chacun des mélanges du logarithme de  $\epsilon(t)$  en fonction de  $t$  donne une droite (figure 24) représentative d'une cinétique du premier ordre comme le suggère la résolution mathématique du système vibrationnel.

L'extrapolation de cette droite  $\text{Log } \epsilon(t) = f(t)$  au temps nul donne toujours une valeur de  $\epsilon(0)$  comprise entre 1,2 et 1,4 ; ce qui représente une énergie moyenne de formation par oscillateur de  $1,2 \times 1272 = 1530 \text{ cm}^{-1}$  à  $1780 \text{ cm}^{-1}$  ou encore 4,9 à 5,8 Kcal/mole. Le fait d'obtenir une valeur identique pour les trois mélanges suggère un mode de formation identique de CS pour les trois cas.

d) Obtention des constantes de vitesse.

Le tracé en diagramme STERN-VOLMER des constantes de temps obtenues à partir des mesures de  $\epsilon(t)$  en fonction de la pression de  $\text{CS}_2$  donne dans chaque cas une droite comme dans l'expérience avec l'oxyde azotique (figures 25, 26, 27).

L'ordonnée à l'origine donnera la valeur de  $A^{1-0} + k_Y^{1-0}(Y)$  avec Y représentant un gaz rare (He, Ne, Ar) et la pente des droites obtenues sera représentative de la constante de vitesse

$$\left\{ k_{\text{CS}_2}^{1-0} + k_{\text{CS}}^{1-0} \right\}.$$

Pour déterminer la valeur de  $k_Y^{1-0}$  il faut déterminer la constante de temps d'émission infrarouge. Dans ce but nous avons fait varier la pression d'Argon en conservant la pression de  $\text{CS}_2$  constante et égale à  $8 \cdot 10^{-2}$  torr. Le diagramme STERN-VOLMER alors obtenu figure 27a, a pour valeur de la pente  $k_{\text{Ar}}^{1-0}$  et pour ordonnée à l'origine

$$A^{1-0} + \left\{ K_{\text{CS}_2}^{1-0}(\text{CS}_2) + K_{\text{CS}}^{1-0}(\text{CS}) \right\}$$

On peut alors déterminer la valeur de  $A^{1-0}$  à partir des résultats des deux séries d'expériences sur l'Argon, l'une à pression constante d'Argon l'autre à pression constante de  $\text{CS}_2$ . La valeur de la constante de temps d'émission infrarouge est alors :

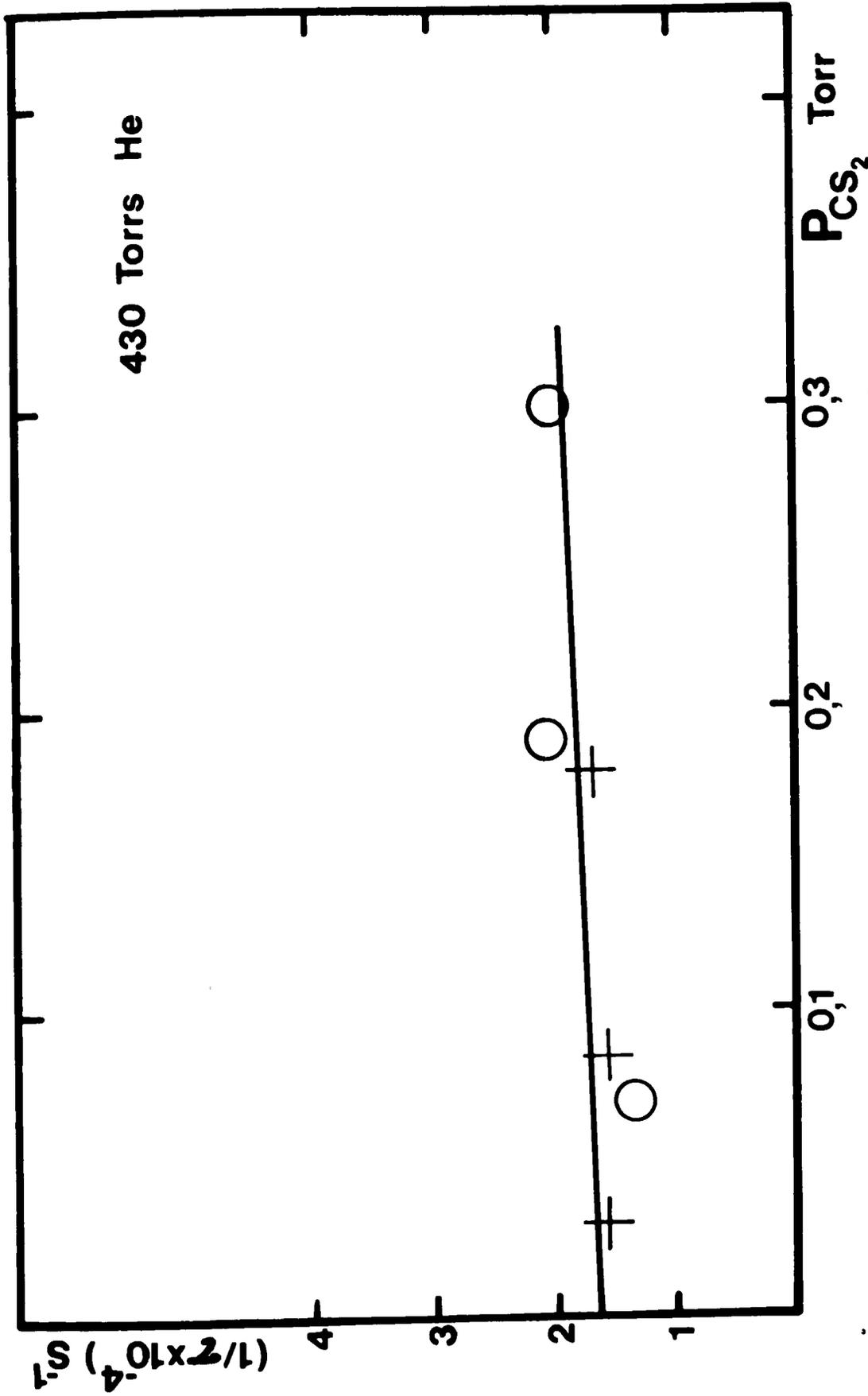


Diagramme de Stern-Volmer pour le système vibrationnel  $CSX^1\Sigma^+ v'' \leq 7$  en présence d'Hélium.  $(1/\tau \times 10^{-4}) s^{-1}$  en fonction de la pression de  $CS_2$ .  
O Détection photoélectrique ; + Détection photographique.

Figure 25

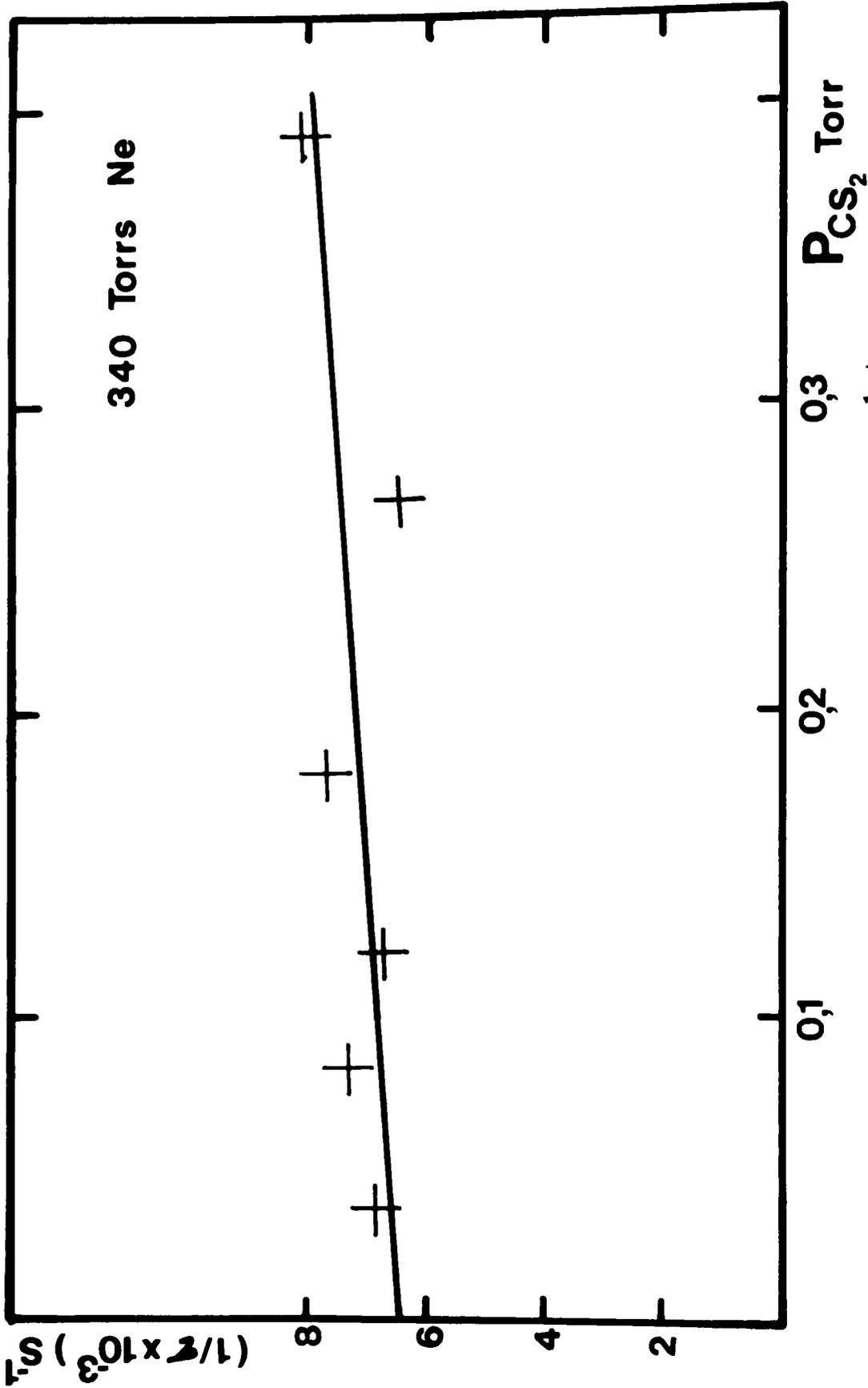


Diagramme de Stern-Volmer pour le système vibrationnel  $CSX^1\Sigma^+ v'' \leftarrow 3$ , en présence de Néon.  $(1/\tau \times 10^{-3}) s^{-1}$  en fonction de la pression de  $CS_2$ . Détection photographique.

Figure 26

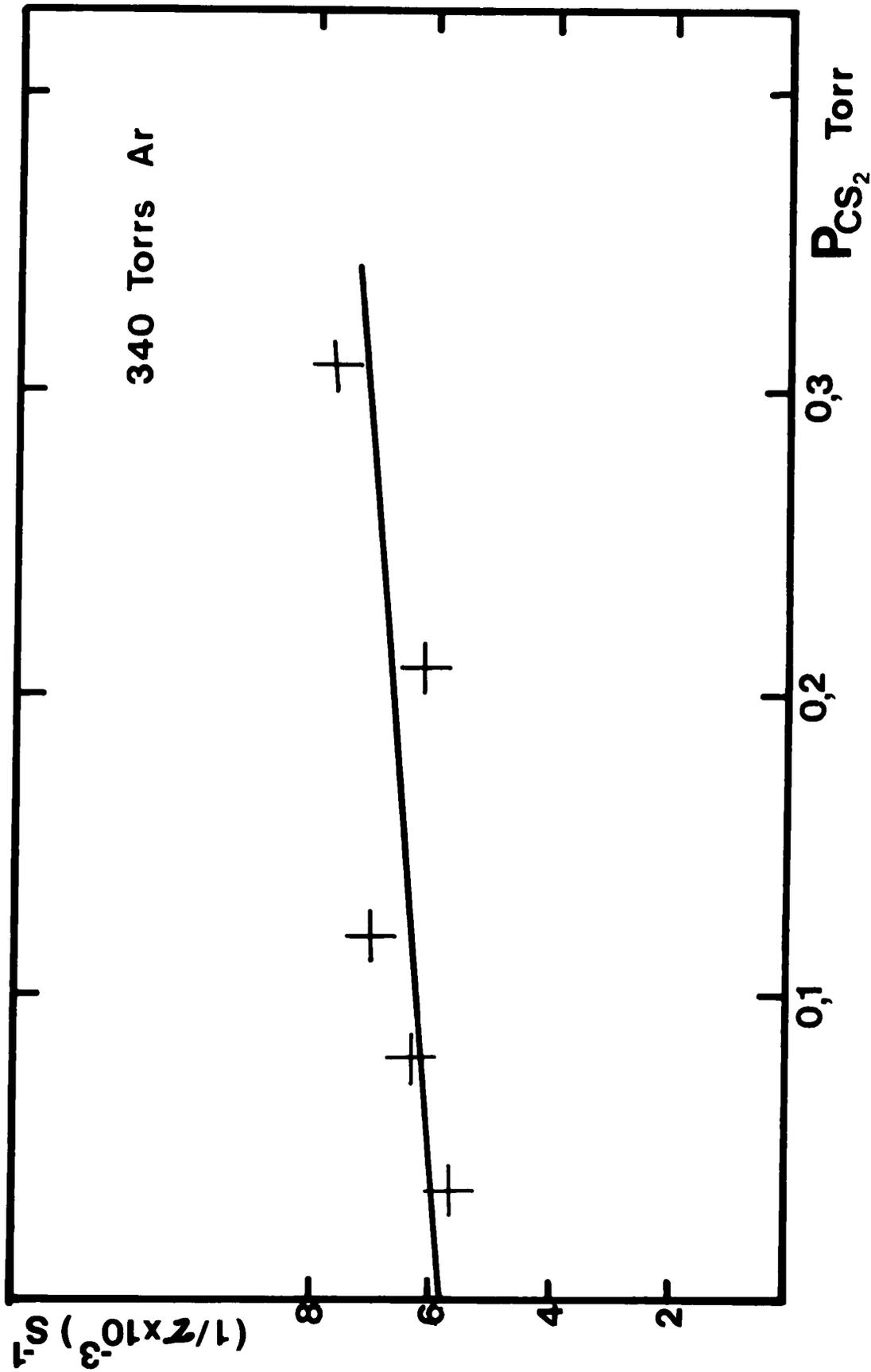


Diagramme de Stern-Volmer pour le système vibrationnel CSX<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup> v" ≤ 3 en présence d'Argon. (1/τ x 10<sup>-3</sup>)s<sup>-1</sup> en fonction de la pression de CS<sub>2</sub>. Détection photographique.

Figure 27

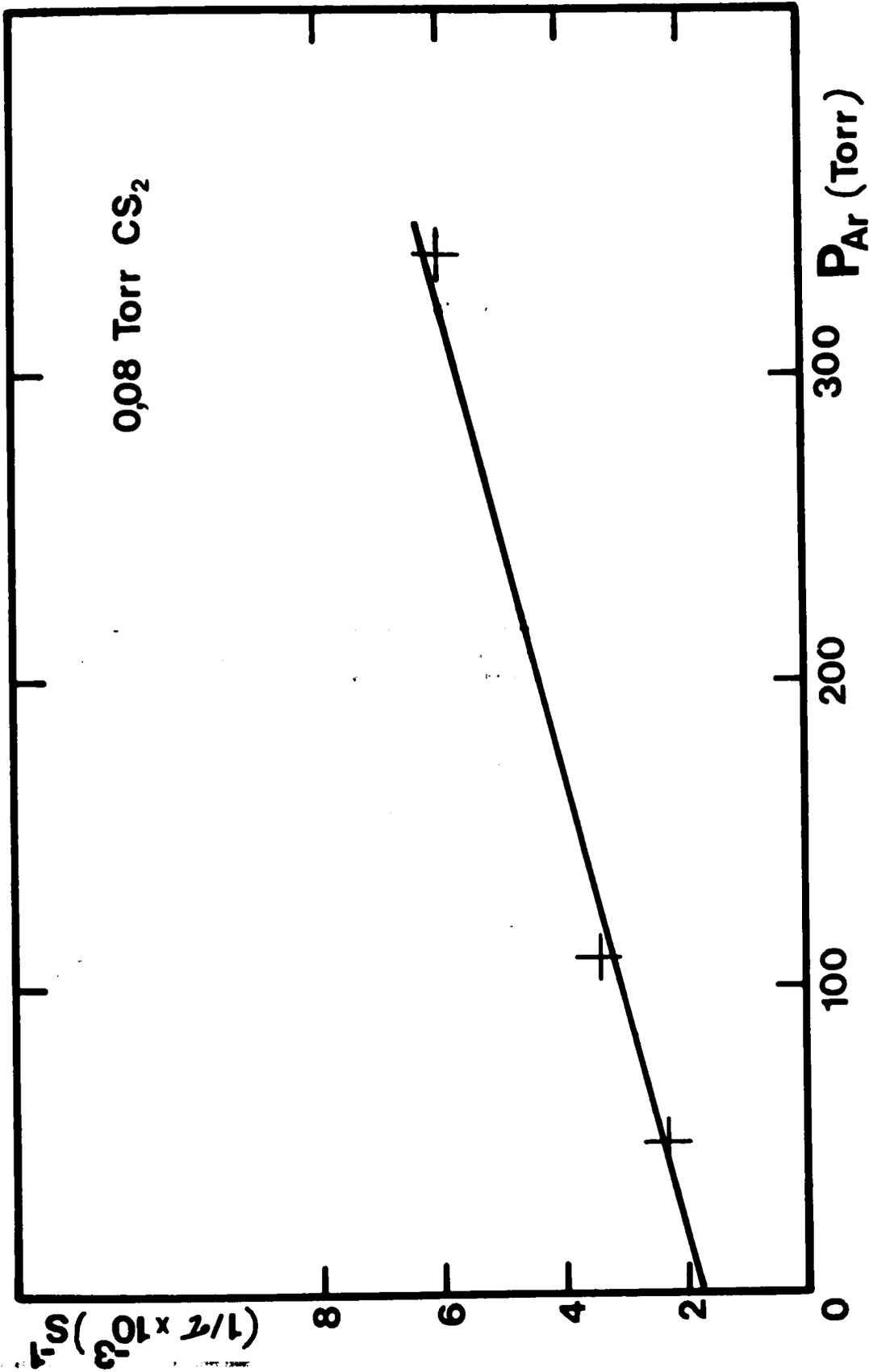


Diagramme de Stern-Volmer du système CSX<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup> v'' ≤ 3 (1/τ × 10<sup>-3</sup>) s<sup>-1</sup>  
en fonction de la pression d'Argon.

Figure 27 a

$$\Lambda^{1-0} = (1,3 \pm 0,2) 10^3 \text{ s}^{-1}$$

Cette valeur est à rapprocher de celle obtenue par COUCHOURON<sup>(61)</sup> en photolyse éclair  $\sim 1,7 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ . Nous pouvons désormais calculer les valeurs des différentes constantes de vitesse. Nous les présentons dans le tableau VIII avec les probabilités de transfert d'énergie correspondantes, calculées à partir de la relation donnée dans le chapitre V.3. Les valeurs des rayons de collision utilisés sont :

$$\sigma_{\text{CS}} = 0,42 \text{ nm} ; \sigma_{\text{He}} = 0,26 \text{ nm} ; \sigma_{\text{Ne}} = 0,28 \text{ nm} ; \sigma_{\text{Ar}} = 0,34 \text{ nm} ;$$

$$\sigma_{\text{CS}_2} = 0,44 \text{ nm}.$$

Tableau VIII

Constantes de vitesse	Probabilités de transfert d'énergie	Nombre de chocs nécessaires	Energie transférée de la Vibration à la Translation
$k_{\text{He}}^{1-0} = (9,8 \pm 1,5) \cdot 10^{-16}$ et $k_{\text{He}}^{n,n-1} = n k_{\text{He}}^{1-0} \quad n \leq 7$	$P_{\text{He}}^{1-0} = 2 \cdot 10^{-6}$	$Z_{\text{He}}^{1-0} = 5 \cdot 10^5$	1285 $\text{cm}^{-1}$
$k_{\text{Ne}}^{1-0} = (4,3 \pm 0,6) 10^{-16}$ et $k_{\text{Ne}}^{n,n-1} = n k_{\text{Ne}}^{1-0} \quad n \leq 3$	$P_{\text{Ne}}^{1-0} = 1,7 \cdot 10^{-6}$	$Z_{\text{Ne}}^{1-0} = 5,9 \cdot 10^5$	1285 $\text{cm}^{-1}$
$k_{\text{Ar}}^{1-0} = (3,7 \pm 0,6) 10^{-16}$ et $k_{\text{Ar}}^{n,n-1} = n k_{\text{Ar}}^{1-0} \quad n \leq 3$	$P_{\text{Ar}}^{1-0} = 1,5 \cdot 10^{-6}$	$Z_{\text{Ar}}^{1-0} = 6,5 \cdot 10^5$	1285 $\text{cm}^{-1}$
$k_{\text{CS}_2}^{1-0} + k_{\text{CS}}^{1-0} = 2,4 \cdot 10^{-13}$ $k_{\text{CS}_2}^{1-0} = 1,1 \cdot 10^{-13}$	$P_{\text{CS}_2}^{1-0} = \frac{8,7}{4} \cdot 10^{-4}$	$Z_{\text{CS}_2}^{1-0} = \frac{1,2 \cdot 10^3}{2,5 \cdot 10^3}$	Mesurée avec He Mesurée avec Ne ou Ar 46 $\text{cm}^{-1}$

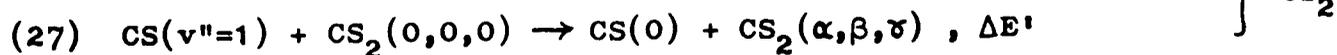
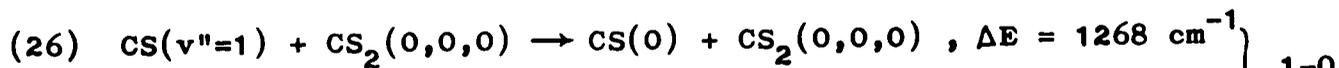
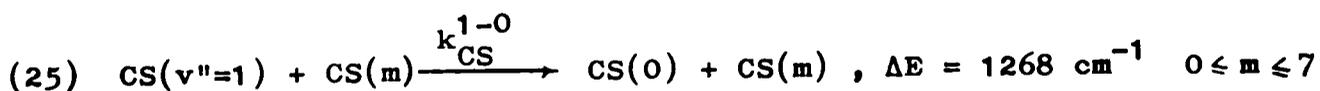
e) Etude de la distribution vibrationnelle.

La dissociation du sulfure de carbone dans les trois mélanges étudiés, produit la molécule  $[CS \ X^1\Sigma^+]$  avec une répartition de population vibrationnelle hors d'équilibre de BOLTZMANN. Le niveau vibrationnel ( $v''=3$ ) est moins peuplé que les niveaux  $v''=0, 1, 2$  et de ce fait sa population varie lentement dans le temps jusqu'à l'obtention d'un équilibre transitoire de température vibrationnelle. C'est le niveau ( $v''=2$ ) qui est le plus peuplé des niveaux vibrationnels, aussi sa population décroît-elle rapidement pour atteindre cet équilibre transitoire vibrationnel. Nous présentons sur les figures 28, 29 et 30 l'évolution des distributions vibrationnelles au cours du temps obtenue avec les différents mélanges. L'équilibre transitoire de température est atteint dans tous les cas au bout d'un temps de l'ordre de 100  $\mu s$  et la température vibrationnelle alors définie est de l'ordre de 1700°K pour l'Hélium, 2200°K pour le Néon et 2700°K pour l'Argon.

4. Discussion.

a) Transfert (V-V) multiquantique.

La valeur des constantes de vitesse ( $k_{CS}^{1-0} + k_{CS_2}^{1-0}$ ) représente l'ensemble des échanges suivants :



}  $k_{CS_2}^{1-0}$

Les fréquences fondamentales de  $CS_2$  ont les valeurs suivantes :

$$\nu_1 = 657 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_2 = 397 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_3 = 1523 \text{ cm}^{-1}$$

Les réactions (25) et (26) représentent les transferts (V-T) entre molécules CS ou entre une molécule CS et  $CS_2$ , elles mettent en jeu les mêmes énergies que les transferts avec les gaz rares. Il faut donc s'attendre, pour ces types de transfert d'énergie à des valeurs des probabilités du même ordre de grandeur que celles obtenues pour les gaz

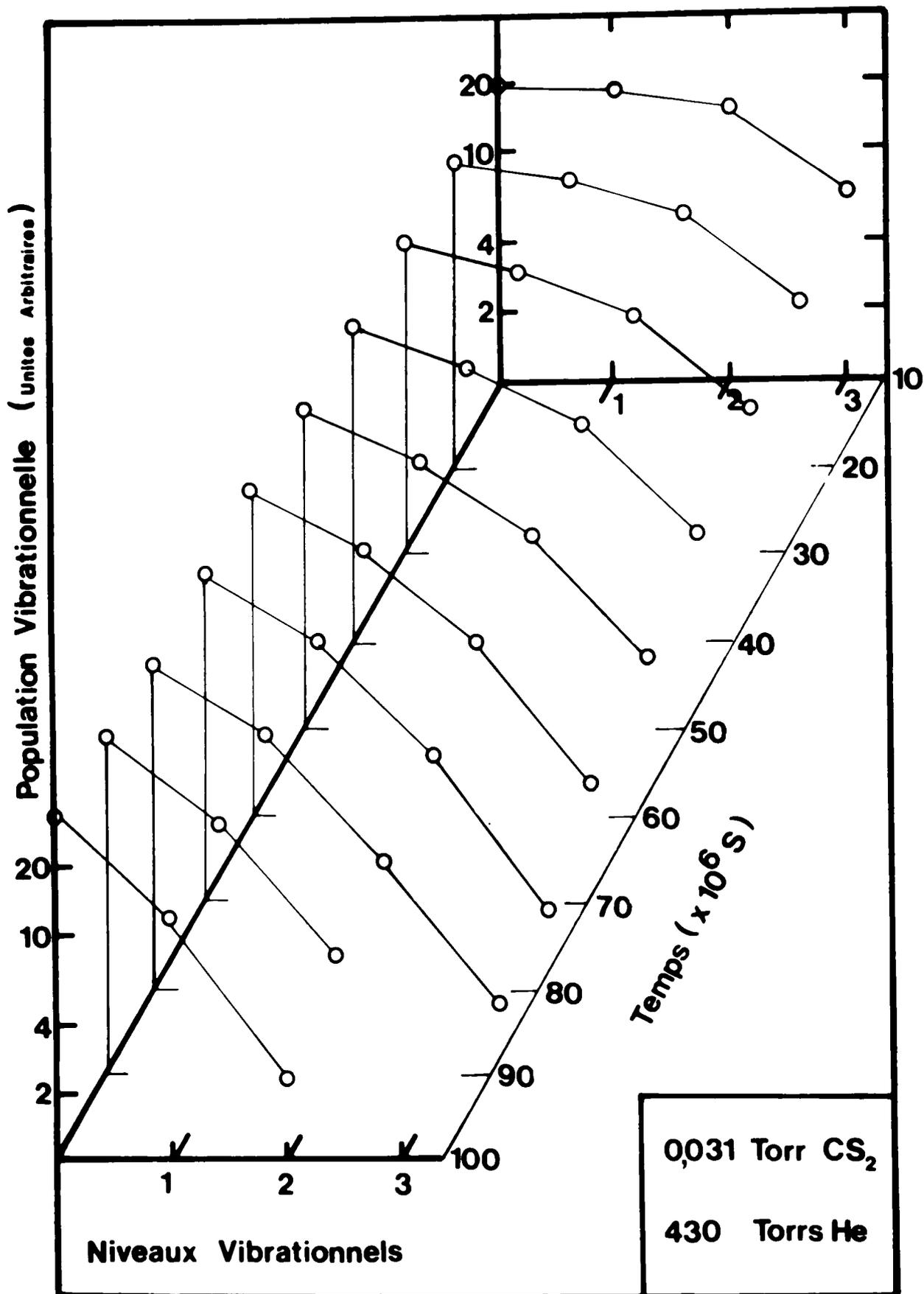


Figure 28

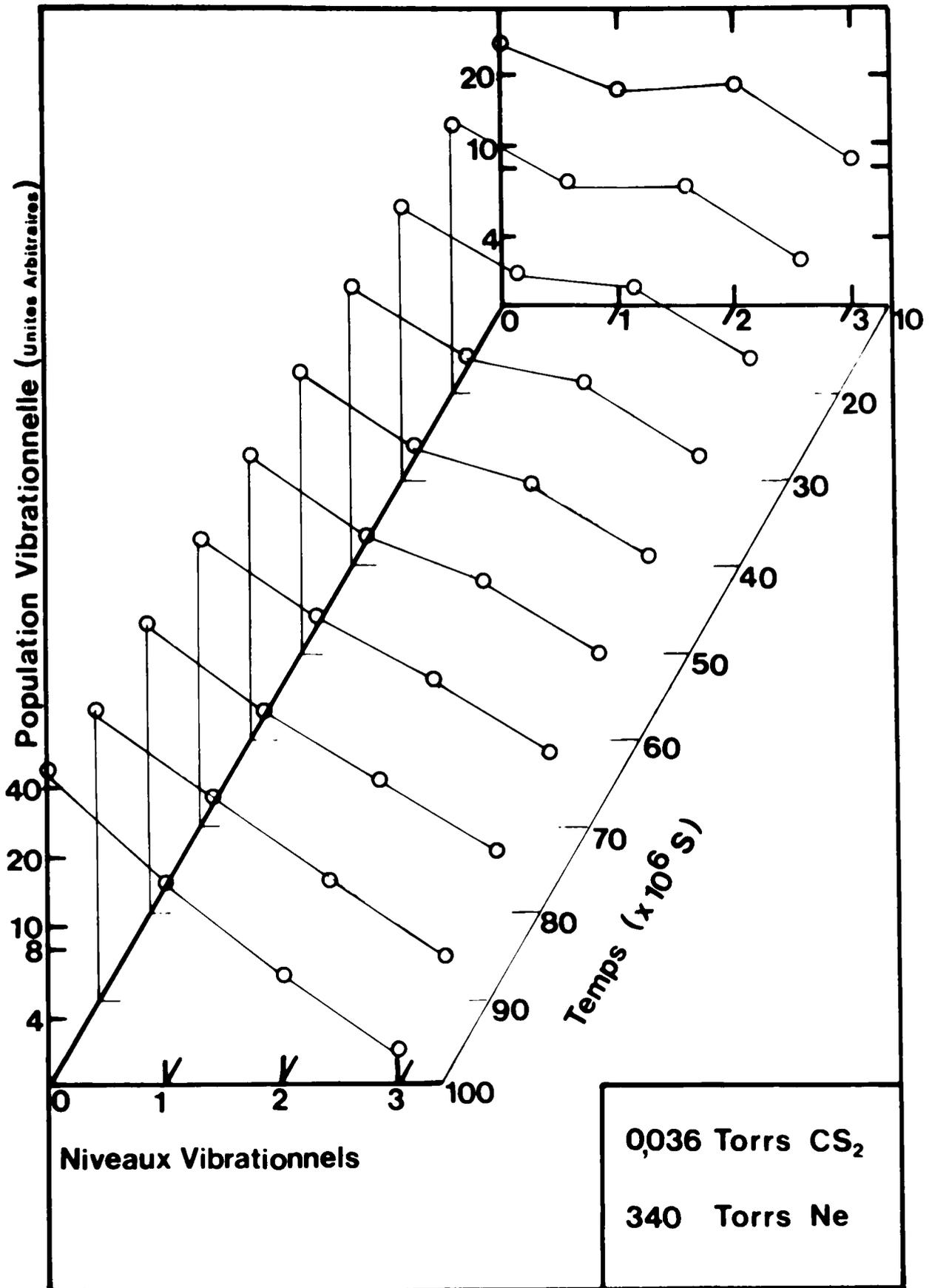


Figure 29

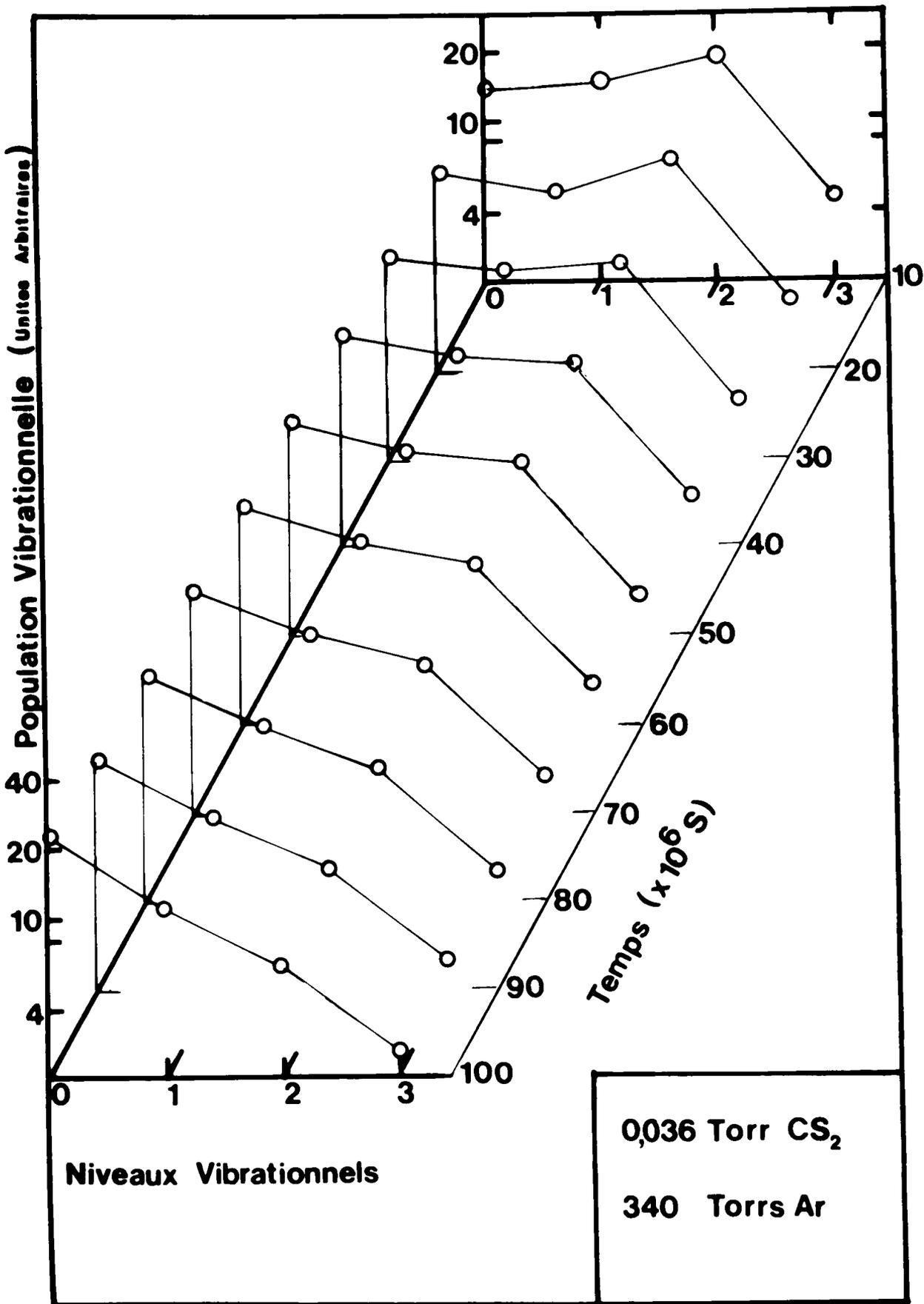
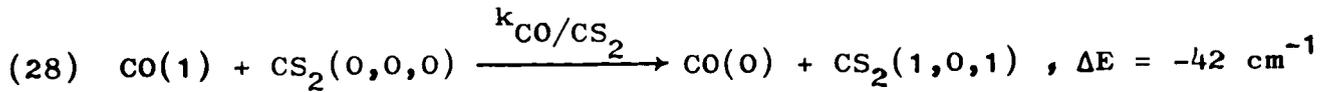


Figure 30

rare, c'est-à-dire  $10^{-6}$  environ, ce qui représente des constantes de vitesse de l'ordre de  $3.10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Quant à la réaction (27) elle représente un transfert (V-V) entre CS et CS<sub>2</sub>. Plusieurs types de transfert (V-V) peuvent avoir lieu suivant que le quantum de CS donne naissance, soit à un quantum dans CS<sub>2</sub> et un grand excès d'énergie donné à la translation, soit à deux quanta dans CS<sub>2</sub> et un faible écart d'énergie transféré avec la translation.

Le mode de transfert représenté par la réaction (27) est à comparer avec les résultats de RICHMAN, MILLIKAN<sup>(62)</sup> et KOVACS<sup>(63)</sup> pour des échanges (V-V) mettant en jeu plusieurs quanta de vibration dans les mélanges (CO, CS<sub>2</sub>). Le transfert étudié est de la forme :

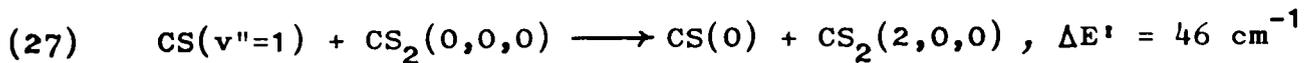


Les niveaux vibrationnels de CS<sub>2</sub> peuplés par ce transfert ont été observés en émission infrarouge qualitativement afin de définir avec certitude le transfert<sup>(62)</sup>. La constante de vitesse mesurée par RICHMAN et MILLIKAN est  $k_{\text{CO,CS}_2}^{1-0} = 3,8.10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et celle donnée par KOVACS est  $k_{\text{CO,CS}_2}^{1-0} = 1,9.10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ce qui correspond respectivement à des probabilités de transfert  $P_{\text{CO,CS}_2}^{1-0} = 13.10^{-4}$  et  $6,6.10^{-4}$ .

Dans le cas des réactions (25) (26) (27) que nous avons étudiées nous mesurons une constante de vitesse :

$$(k_{\text{CS}}^{1-0} + k_{\text{CS}_2}^{1-0}) = 1,1.10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad P_{\text{CS}}^{1-0} + P_{\text{CS}_2}^{1-0} = 4.10^{-4}$$

La valeur obtenue pour la probabilité de transfert d'énergie, proche de celle obtenue par (52) et (53) suggère une réaction avec un faible excès d'énergie échangé avec la translation, la seule possible est :



L'efficacité de tels transferts montre la prédominance de (27) sur (25) et (26) de telle sorte que nous pourrions considérer que la somme des constantes de vitesse mesurée représente uniquement le transfert quasi-résonnant CS, CS<sub>2</sub>

$$k_{\text{CS}}^{1-0} + k_{\text{CS}_2}^{1-0} \approx k_{\text{CS}_2}^{1-0} = 1,1.10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

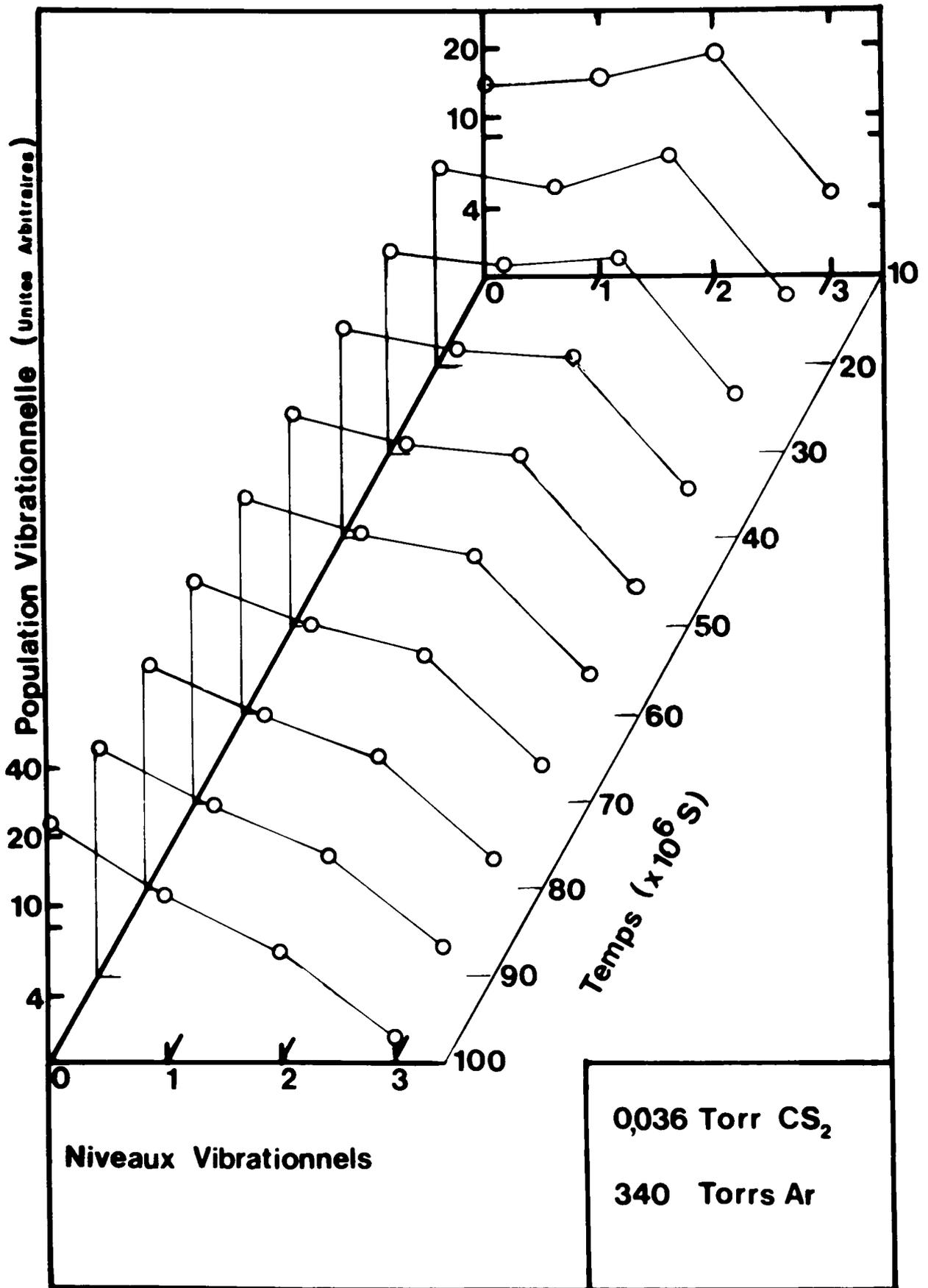
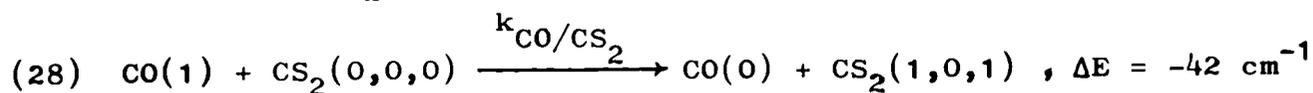


Figure 30

rares, c'est-à-dire  $10^{-6}$  environ, ce qui représente des constantes de vitesse de l'ordre de  $3.10^{-16}$  cm<sup>3</sup> molécule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. Quant à la réaction (27) elle représente un transfert (V-V) entre CS et CS<sub>2</sub>. Plusieurs types de transfert (V-V) peuvent avoir lieu suivant que le quantum de CS donne naissance, soit à un quantum dans CS<sub>2</sub> et un grand excès d'énergie donné à la translation, soit à deux quanta dans CS<sub>2</sub> et un faible écart d'énergie transféré avec la translation.

Le mode de transfert représenté par la réaction (27) est à comparer avec les résultats de RICHMAN, MILLIKAN<sup>(62)</sup> et KOVACS<sup>(63)</sup> pour des échanges (V-V) mettant en jeu plusieurs quanta de vibration dans les mélanges (CO, CS<sub>2</sub>). Le transfert étudié est de la forme :

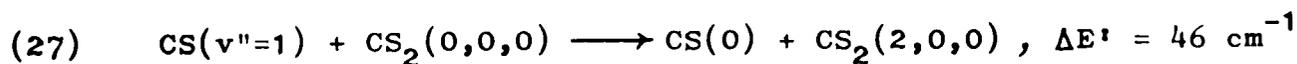


Les niveaux vibrationnels de CS<sub>2</sub> peuplés par ce transfert ont été observés en émission infrarouge qualitativement afin de définir avec certitude le transfert<sup>(62)</sup>. La constante de vitesse mesurée par RICHMAN et MILLIKAN est  $k_{\text{CO,CS}_2}^{1-0} = 3,8.10^{-13}$  cm<sup>3</sup> molécule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> et celle donnée par KOVACS est  $k_{\text{CO,CS}_2}^{1-0} = 1,9.10^{-13}$  cm<sup>3</sup> molécule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> ce qui correspond respectivement à des probabilités de transfert  $P_{\text{CO,CS}_2}^{1-0} = 13.10^{-4}$  et  $6,6.10^{-4}$ .

Dans le cas des réactions (25) (26) (27) que nous avons étudiées nous mesurons une constante de vitesse :

$$(k_{\text{CS}}^{1-0} + k_{\text{CS}_2}^{1-0}) = 1,1.10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad P_{\text{CS}}^{1-0} + P_{\text{CS}_2}^{1-0} = 4.10^{-4}$$

La valeur obtenue pour la probabilité de transfert d'énergie, proche de celle obtenue par (52) et (53) suggère une réaction avec un faible excès d'énergie échangé avec la translation, la seule possible est :



L'efficacité de tels transferts montre la prédominance de (27) sur (25) et (26) de telle sorte que nous pourrions considérer que la somme des constantes de vitesse mesurée représente uniquement le transfert quasi-résonnant CS, CS<sub>2</sub>

$$k_{\text{CS}}^{1-0} + k_{\text{CS}_2}^{1-0} \cong k_{\text{CS}_2}^{1-0} = 1,1.10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Le résultat que nous obtenons n'est pas en accord avec celui de SMITH<sup>(64)</sup>  
 $k_{CS_2}^{1-0} = 2,1 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , valeur qui représente un écart d'un  
ordre de grandeur avec la nôtre. Ceci est peut être lié au fait que la  
méthode de photolyse utilisée par cet auteur fait appel à un mélange  
initial ( $CS_2, NO_2$ , gaz rare) produisant de l'oxygène atomique par irra-  
diation de  $NO_2$  à 300 nm selon la réaction  $NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$  suivie de  
la réaction de formation  $O + CS_2 \rightarrow SO^* + CS_2^*$  avec les deux fragments  
vibrationnellement excités. L'observation cinétique a donc lieu dans  
un mélange  $NO, SO, CS, CS_2, NO_2$ . Plusieurs modes de transfert d'énergie  
de vibration peuvent avoir lieu dans un tel système comme par exemple le  
transfert entre  $SO$  et  $CS$  ou encore le transfert entre  $NO$  et  $CS_2$  qui  
peuple  $CS_2$  et ensuite l'échange de  $CS_2$  à  $CS$  de l'énergie de vibration.  
Il est alors possible dans un tel système d'observer globalement une  
diminution apparente de la vitesse de réaction  $CS, CS_2$ .

Nous venons de voir dans le cas de transferts (V-V) entre un  
oscillateur et une molécule polyatomique que la réaction prédominante  
est celle faisant intervenir le minimum d'échange d'énergie entre la  
translation et la vibration. Ces transferts se font avec la combinaison  
énergétique la plus proche de la résonance de telle sorte que des  
échanges d'une énergie totale de  $2140 \text{ cm}^{-1}$  pour  $CO$  et  $1268 \text{ cm}^{-1}$  pour  $CS$   
se font avec des probabilités comparables en transférant cette énergie  
dans les modes  $\nu_1$  et  $\nu_3$  pour  $CO, CS_2$  et  $2\nu_1$  pour  $CS, CS_2$ .

Ce fait confirme l'hypothèse faite pour les transferts (V-T)  
et (V-V)  $CS, CS$  et  $CS$ , gaz rare, à savoir que ceux-ci ne se font que par  
échange de quantum par quantum c'est-à-dire avec le minimum de conver-  
sion d'énergie vibrationnelle en énergie de translation.

#### b) Transferts (V-V) entre molécules CS.

SCHULER<sup>(65)</sup> a montré que dans le cas d'un système vibration-  
nellement excité, avec une distribution de population définie par une  
température  $T_v$ , celui-ci évolue vers l'équilibre thermodynamique en  
conservant une température vibrationnelle. La perte d'énergie se fait  
donc par les transferts (V-T), et les transferts (V-V) plus rapides  
comme nous l'avons vu avec ( $NO, NO$ ) et ( $CS, CS_2$ ) permettent de conserver  
une température vibrationnelle. Dans nos expériences la répartition  
vibrationnelle initiale qui est hors d'équilibre vibrationnel évolue

vers un équilibre transitoire et l'atteint au bout d'un temps d'environ 100  $\mu$ s. Ce temps est court par rapport au temps nécessaire au système pour revenir à l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire trois à quatre fois la durée de vie de relaxation mesurée dans nos expériences soit (500  $\mu$ s à 600  $\mu$ s).

Ce retour à une distribution vibrationnelle en équilibre transitoire de BOLTZMANN caractérise en fait les échanges (V-V) entre molécules CS qui redistribuent l'énergie sur les différents niveaux ; c'est pour cette raison que le niveau ( $v''=2$ ) plus peuplé que les autres niveaux paraît se dépeupler plus rapidement que le niveau ( $v''=3$ ) dont la population est faible vis-à-vis des autres niveaux vibrationnels. Le temps nécessaire à la remise en équilibre transitoire de BOLTZMANN de la vibration suggère un processus de transfert plus rapide que les transferts (V-T) mesurés avec les gaz rares.

c) Transfert (V-T) entre CS et les gaz rares.

Influence de la masse réduite de collision.

Peu de travaux ont été effectués sur les échanges (V-T) entre une molécule diatomique et la série des gaz rares à température ambiante, pour étudier les effets de la masse réduite de collision. MILLIKAN<sup>(24)</sup> a étudié ces échanges avec la molécule CO à haute température (580 à 1500°K avec l'Hélium ; 1400 à 300°K avec le Néon ; 1700 à 2700°K avec l'Argon). Il note une variation importante des probabilités de transfert (V-T) en fonction du gaz rare présent dans le mélange. Les valeurs que nous avons définies à partir de ses résultats pour une température de 1500°K sont  $P_{\text{He}}^{1-0}(\text{CO}) = 4.10^{-6}$  ;  $P_{\text{Ne}}^{1-0}(\text{CO}) = 4.10^{-7}$  ;  $P_{\text{Ar}}^{1-0}(\text{CO}) = 4,6.10^{-8}$ . Il y a une variation d'un ordre de grandeur entre chaque gaz rare étudié et cet écart va croissant quand la température diminue de telle sorte que les valeurs extrapolées à 300°K auraient une variation de deux ordres de grandeur entre chaque valeur, résultat en accord avec les probabilités prédites par la théorie SSH.

Nous avons donc étudié la molécule CS à 300°K. SMITH avait étudié la valeur du transfert (CS,He) par photolyse éclair et COUCHOURON<sup>(61)</sup> les transferts (CS,Ar) par la même technique. Il nous paraissait donc important d'étudier par une technique unique l'ensemble des mélanges, afin de pouvoir tirer une conclusion.

Nous présentons dans le tableau IX nos résultats expérimentaux des constantes de vitesse mesurées ainsi que celles obtenues par les auteurs précédemment cités. La troisième colonne représente les valeurs théoriques des probabilités (V-T) que nous avons calculées. On peut remarquer que nos valeurs expérimentales sont en accord avec celles proposées par les autres auteurs ; nous apportons d'autre part pour la première fois la connaissance des transferts (V-T) CS,Ne. Contrairement à nos prévisions théoriques, la variation de la masse réduite de collision est sans influence sur la valeur des probabilités de transfert d'énergie obtenues. Nous allons tout d'abord discuter la validité de nos résultats en examinant différentes possibilités d'erreurs expérimentales.

Tableau IX

Constantes de vitesse $\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$		Probabilités (V-T) expérimentales		Probabilités (V-T) théoriques	Méthode expérimentale	Auteur	Réf.
$k_{\text{He}}^{1-0}$	$2,6 \cdot 10^{-15}$	$P_{\text{He}}^{1-0}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	Photolyse éclair Photolyse éclair Photolyse pulsée	SMITH MORLEY NOUS	(64) (66)
	$2,2 \cdot 10^{-15}$		$4,2 \cdot 10^{-6}$				
	$(9,8 \pm 1,5) \cdot 10^{-16}$		$2 \cdot 10^{-6}$				
$k_{\text{Ne}}^{1-0}$	$(4,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-16}$	$P_{\text{Ne}}^{1-0}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-7}$	Radiolyse pulsée	NOUS	
$k_{\text{Ar}}^{1-0}$	$< 2,2 \cdot 10^{-16}$	$P_{\text{Ar}}^{1-0}$	$10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-8}$	Photolyse éclair Photolyse éclair Radiolyse pulsée	SMITH COUCHOURON NOUS	(64) (61)
	$3,5 \cdot 10^{-16}$		$1,4 \cdot 10^{-6}$				
	$(3,7 \pm 0,6) \cdot 10^{-16}$		$1,5 \cdot 10^{-6}$				

- Impuretés dans les gaz.

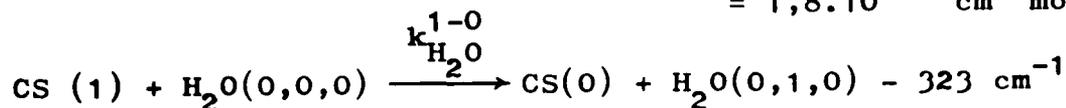
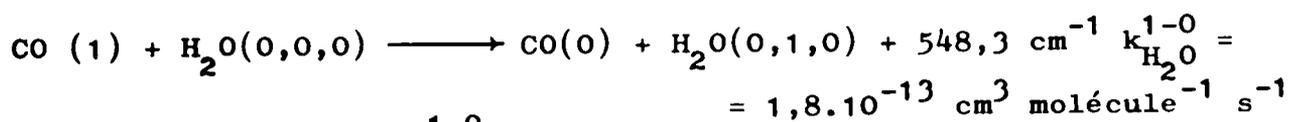
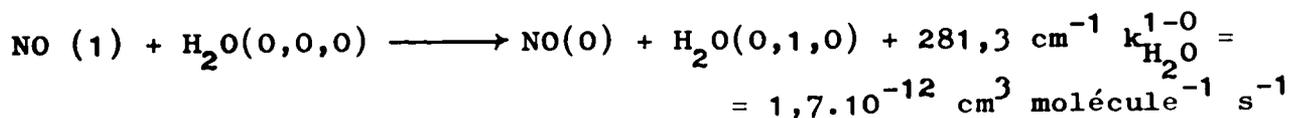
Les impuretés dans les gaz (molécules polyatomiques) ont souvent de grandes efficacités de relaxation vibrationnelle. L'eau et les oléfines sont les deux impuretés éventuellement présentes dans nos expériences.

Les valeurs des probabilités de transfert (V-T) sont obtenues par extrapolation à pression nulle de CS<sub>2</sub> des diagrammes de STERN-WOLMER. La participation d'une constante de temps d'une impureté à la constante de temps mesurée pour le gaz rare seul (P<sub>CS<sub>2</sub></sub> → 0) peut seule expliquer une constante de vitesse rapide. En effet à pression nulle de CS<sub>2</sub>, l'impureté doit être présente dans le gaz rare ou dans l'enceinte de réaction (pression résiduelle). La cuve peut être maintenue à un vide statique inférieur à 10<sup>-4</sup> torr.

- Impuretés dans les gaz rares.

Nous avons donné précédemment la pureté des gaz inertes utilisés. L'Argon est du N55 avec moins de 2 ppm d'eau et 3 ppm d'azote ; le Néon est du N40 et la principale impureté est l'Hélium (< 80 ppm) suivie de l'azote (< 15 ppm) et de l'eau (< 3 ppm). Ces puretés des produits utilisés ne justifient donc pas cette hypothèse. (Ces gaz sont fournis par l'AIR LIQUIDE).

STEPHENSON<sup>(28)</sup> a mesuré les constantes de vitesse de transfert des échanges (NO, H<sub>2</sub>O) et (CO, H<sub>2</sub>O) et a montré que l'eau a une grande efficacité dans la relaxation vibrationnelle ; comme nous l'avons vu pour le transfert CS, CS<sub>2</sub> ces échanges mettent en jeu le minimum d'énergie convertie en translation, on aura donc :



La valeur expérimentale de cette constante de vitesse a été mesurée par MORLEY<sup>(66)</sup> et est égale à 5.10<sup>-12</sup> cm<sup>3</sup> molécule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, ainsi dans ces conditions une quantité de 100 ppm d'H<sub>2</sub>O fausserait complètement la mesure. Pour que l'influence de l'eau soit négligeable il faudrait une tension de vapeur inférieure à 10 ppm. Nous avons mesuré à l'aide d'un RECOMAT le nombre de ppm d'H<sub>2</sub>O présent dans le gaz après balayage de la ligne à vide. Cet appareil permet de détecter des valeurs de 0,1 à 10 000 ppm en régime statique ou dynamique. Nous avons obtenu une valeur inférieure à 4 ppm lorsque nous remplissons la cuve avec l'Argon. Ainsi l'hypothèse d'une relaxation vibrationnelle par l'eau est à rejeter.

### Pression résiduelle

La pression statique de l'enceinte de réaction est inférieure à  $10^{-4}$  torr après pompage entre chaque expérience. Une espèce chimique efficace dans la relaxation de la molécule CS devrait alors avoir une très grande probabilité de transfert ( $P^{1-0} \sim 10^{-1}$ ) ceci est peu probable. Toutefois nous avons effectué dans le cas des mélanges CS<sub>2</sub>, Ar, des expériences avec 50 et 110 torrs d'Argon et 0,08 torr de CS<sub>2</sub> pour diminuer la contribution de l'Argon à la constante de temps mesurée. Si l'impureté est responsable de la valeur précédemment obtenue avec 340 torr d'Argon, nous devons dans le cas présent observer une constante de temps similaire. L'expérience montre que la constante de temps obtenue varie linéairement avec la pression d'Argon, (figure 27a) il faut donc rejeter l'hypothèse d'un "mauvais vide".

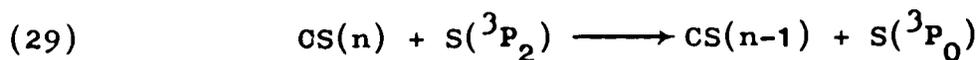
Les possibilités d'erreurs expérimentales étant écartées nous devons envisager les effets cinétiques susceptibles de rendre compte des résultats obtenus.

### Disparition chimique de la molécule CS

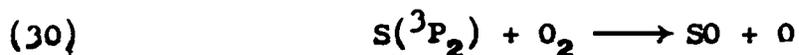
Une disparition chimique de la molécule CS n'est pas envisageable. Cette disparition agirait sur le numérateur et le dénominateur de la fonction  $\xi(t)$  et serait peu sensible ; d'autre part le tracé de  $\Sigma[V] = f(t)$  présenté sur la figure 31 montre que la concentration totale en molécules reste constante au cours de l'étude expérimentale. Cette molécule a une durée de vie de 40 s, indépendante de la pression de gaz inerte WRIGHT<sup>(67)</sup>.

### Relaxation par une espèce atomique formée dans le milieu.

Lorsque CALLEAR<sup>(17)</sup> a observé qualitativement la relaxation vibrationnelle de CS formé par photolyse éclair de CS<sub>2</sub>, il a remarqué que les transferts étaient rapides. Cet auteur proposait alors la possibilité d'une réaction du type :



pour expliquer le phénomène. Pour mettre en évidence l'influence du soufre atomique S(<sup>3</sup>P) il ajoutait de l'oxygène dans le milieu, ceci avait pour but de capter le soufre par l'intermédiaire de la réaction :



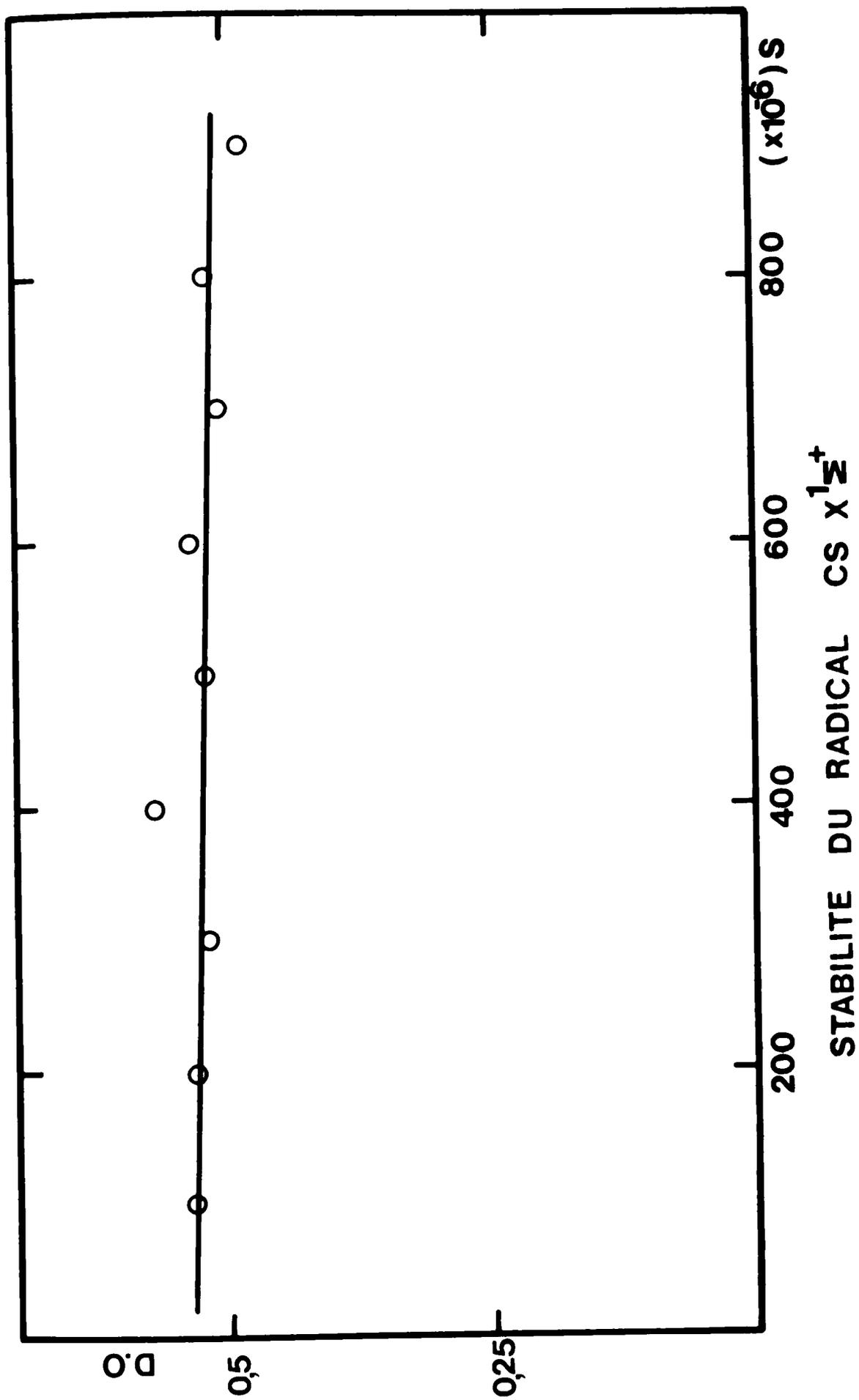
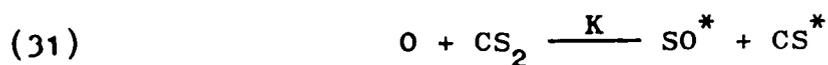


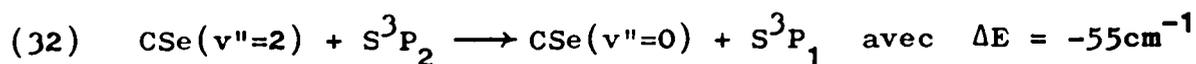
Figure 31

CALLEAR observait alors une vitesse de relaxation plus lente et en concluait que la réaction (29) est très importante dans le processus de dés-excitation. Toutefois il faut se souvenir que l'addition d'oxygène peut ralentir la cinétique de relaxation de CS par l'intermédiaire de la formation d'une quantité de CS supplémentaire par la réaction :



( $k = 4.10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  à 305°K) qui déséquilibre alors le système (HANCOCK<sup>(68)</sup>). Le résultat est donc peu satisfaisant.

Toujours dans le but d'étudier l'influence des atomes dans la relaxation vibrationnelle CALLEAR et TYERMAN<sup>(18)</sup> ont étudié la photolyse de CSe<sub>2</sub>. Celui-ci par décomposition photolytique produit l'atome de Sélénium dans les trois états  $^3P_j$  :  $^3P_2 = 0 \text{ cm}^{-1}$  ;  $^3P_1 = 1989 \text{ cm}^{-1}$  ;  $^3P_0 = 2534 \text{ cm}^{-1}$ . Dans des expériences menées avec de faibles pressions d'Argon la recombinaison du Sélénium en choc triple n'intervient plus et la concentration de Sélénium change peu. Ils observent alors que la réaction :



est peu importante. De ce fait la présence d'espèces atomiques dans le milieu n'affecte pas la relaxation vibrationnelle de manière notable, leur effet n'est donc pas prouvé.

Enfin l'ensemble des expériences effectuées par SMITH va à l'encontre de cette hypothèse. Cet auteur photolyse NO<sub>2</sub> pour produire de l'oxygène atomique ; les atomes d'oxygène réagissent alors avec CS<sub>2</sub> selon la réaction (31) pour produire SO\* + CS\*. Dans ces expériences, il n'y a pas de soufre atomique, ni de réactions secondaires importantes, cependant les résultats expérimentaux de SMITH (Tableau IX) sont en accord avec les nôtres et ceux de COUCHOURON. Les espèces atomiques n'ont pas un rôle important dans les transferts d'énergie de vibration.

Les résultats expérimentaux que nous présentons semblent donc corrects. Nous allons tout d'abord les comparer à ceux obtenus par d'autres auteurs avec d'autres molécules diatomiques et ensuite nous analyserons les raisons du désaccord qui existe entre nos valeurs théoriques et expérimentales.

Comparaison avec d'autres molécules diatomiques

Jusqu'à ce jour la plupart des résultats pour la relaxation vibrationnelle ont été obtenus par la technique des tubes de choc introduisant une élévation de température. Aussi il y a peu de résultats susceptibles d'être comparés avec les nôtres à température ambiante. Actuellement les études effectuées avec les lasers chimiques HCl, HBr, HF fournissent des connaissances sur les transferts (V-T) de ces molécules ; mais nous considérerons cette catégorie à part du fait de l'influence probable de la rotation sur les constantes de vitesse obtenues, en effet les halogénures d'Hydrogène ont des vitesses de relaxation supérieures à celles des molécules non hydrogénées et ceci pour des échanges d'énergie semblables.

Dans le tableau X nous présentons les résultats de MILLIKAN<sup>(24)</sup> obtenus à 1500°K avec l'oscillateur CO et les gaz rares, en tube de choc. Ceux-ci présentent une grande variation de la probabilité de transfert (V-T) en fonction de la masse réduite de collision (deux ordres de grandeur lorsqu'on passe de l'Hélium à l'Argon). MILLIKAN<sup>(71)</sup> a corrélé ses résultats obtenus à haute température par les relations :

Tableau X

	He	Réf.	Ne	Réf.	Ar	Réf.
CO 2140 cm <sup>-1</sup>	4.10 <sup>-6</sup>	1500°K	(24)	4.10 <sup>-5</sup>	1500°K	(24)
	3,1.10 <sup>-8</sup>	286°K	(71)	4,4.10 <sup>-9</sup>	286°K	(71)
NO 1836 cm <sup>-1</sup>	1,5.10 <sup>-6</sup>	(48)			8,5.10 <sup>-7</sup>	(21)
	2,6.10 <sup>-7</sup>	(27)			5.10 <sup>-8</sup>	(27)
	4,4.10 <sup>-6</sup>	Notre valeur			>2,1.10 <sup>-7</sup> ; 6.10 <sup>-7</sup> <	(13)
CS 1268 cm <sup>-1</sup>	4,2.10 <sup>-6</sup>	(66)			1,4.10 <sup>-6</sup>	(61)
	2 .10 <sup>-6</sup>	Notre valeur	1,7.10 <sup>-6</sup>	Notre valeur	1,5.10 <sup>-6</sup>	Notre valeur
	5.10 <sup>-6</sup>	(64)			< 10 <sup>-6</sup>	(64)
DC1	1,8.10 <sup>-7</sup>	(30)	< 9.10 <sup>-8</sup>	(30)	< 5.10 <sup>-8</sup>	(30)
HCl 2886 cm <sup>-1</sup>	1,7.10 <sup>-7</sup>	(30)			>1,5.10 <sup>-7</sup> ; 3.10 <sup>-7</sup> <	(69)
HBr 2559 cm <sup>-1</sup>	≤7,5.10 <sup>-7</sup>	(70)	< 7,5.10 <sup>-7</sup>	(70)	≤ 2,3.10 <sup>-7</sup>	(70)

$$\log_{10}(\tau P \text{ atms}) = 37,8 T^{-1/3} - 8,3 \text{ pour les \u00e9changes CO, He}$$

et

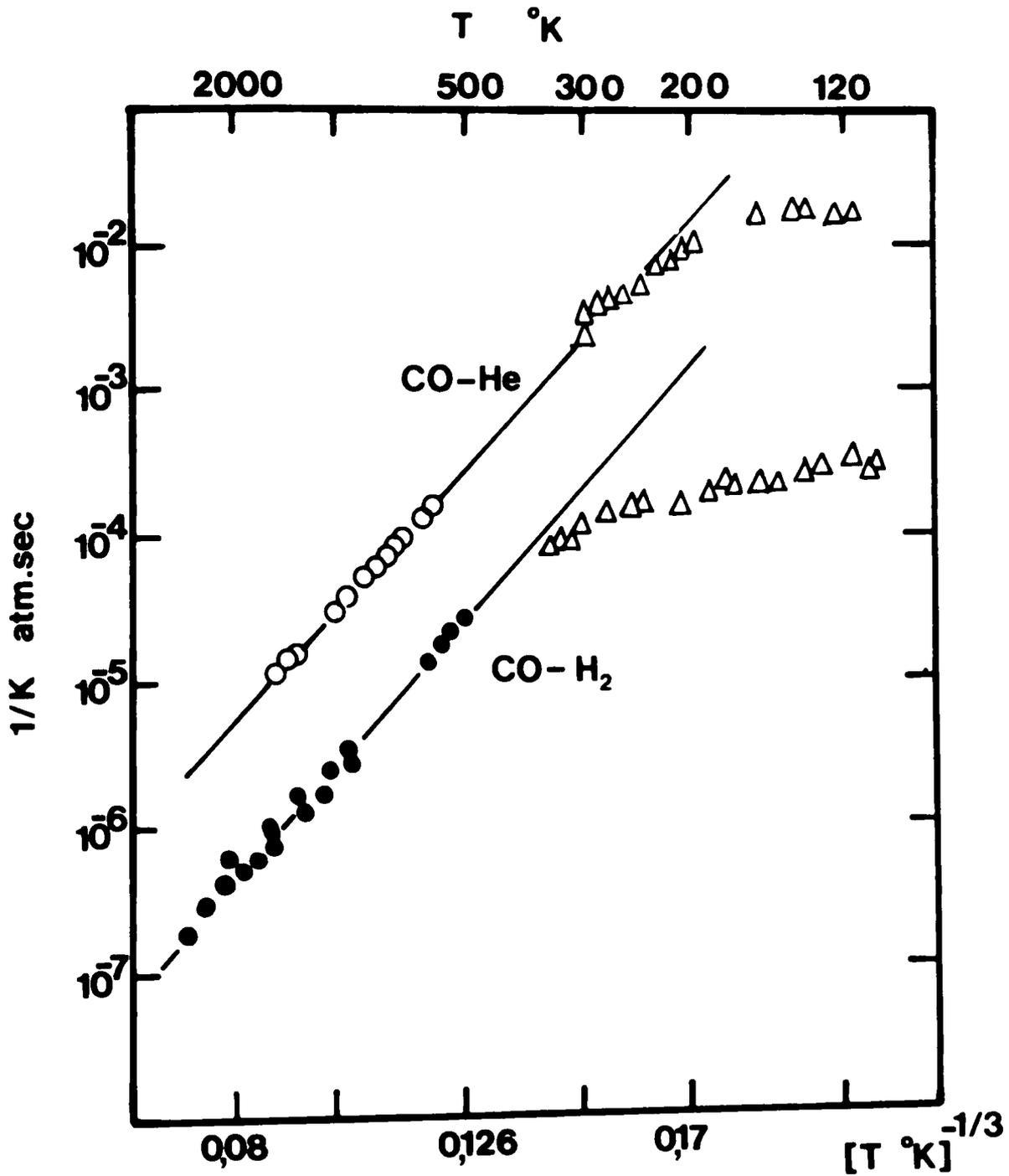
$$\log_{10}(\tau P \text{ atms}) = 61,7 T^{-1/3} - 9,16 \text{ " " " CO, Ne}$$

\u00c0 l'aide de ces relations nous pouvons estimer les constantes de vitesse \u00c0 286\u00b0K et donc d\u00e9duire les probabilit\u00e9s (V-T) \u00c0 cette temp\u00e9rature ; ainsi il nous sera possible d'effectuer une comparaison de ces r\u00e9sultats et des valeurs exp\u00e9rimentales et th\u00e9oriques obtenues par MILLIKAN<sup>(71)</sup> \u00c0 286\u00b0K pour l'H\u00e9lium et le N\u00e9on (Tableau XI).

Tableau XI

	Valeurs extrapol\u00e9es des r\u00e9sultats haute temp\u00e9rature	Valeurs exp\u00e9rimentales	Valeurs th\u00e9oriques
$P_{\text{He}}^{1-0} \text{ (CO)}$	$3,3 \cdot 10^{-8}$	$3,1 \cdot 10^{-8}$	$10^{-4}$
$P_{\text{Ne}}^{1-0} \text{ (CO)}$	$10^{-10}$	$4,3 \cdot 10^{-9}$	$3,3 \cdot 10^{-8}$

On doit remarquer que l'extrapolation des r\u00e9sultats \u00c0 1500\u00b0K et au-dessus conduit \u00c0 un rapport ( $P_{\text{He}}/P_{\text{Ne}}$ ) de  $310^2$  traduisant ainsi un fort effet de la masse r\u00e9duite de collision, on retrouve le m\u00eame sens de variation dans les r\u00e9sultats exp\u00e9rimentaux et th\u00e9oriques mais ces derniers laissent esp\u00e9rer une variation de  $310^3$  valeur tr\u00e8s au-dessus de la r\u00e9alit\u00e9 exp\u00e9rimentale 7,2. L'influence de la masse r\u00e9duite de collision \u00c0 temp\u00e9rature ambiante est donc moins forte que ce qui \u00e9tait pr\u00e9vu tant par le calcul que par l'extrapolation des r\u00e9sultats \u00c0 haute temp\u00e9rature. On doit remarquer aussi que le rapport ( $P_{\text{He}}/P_{\text{Ne}}$ )<sub>CO</sub> passe de 10 \u00c0 7 (Tableau X) lorsque la temp\u00e9rature passe de 1500\u00b0K \u00c0 286\u00b0K. Enfin dans l'\u00e9tude de la mol\u00e9cule de monoxyde de carbone nous citerons les travaux de MILLER et MILLIKAN<sup>(72)</sup> dans le domaine de 300 \u00c0 100\u00b0K pour les m\u00e9langes CO, He et CO, H<sub>2</sub>. Leurs r\u00e9sultats exp\u00e9rimentaux sont pr\u00e9sent\u00e9s sur la figure 32, les triangles montrent que la constante de vitesse (et donc la probabilit\u00e9 de transfert (V-T)) ne d\u00e9cro\u00eet pas selon la loi obtenue \u00c0 haute temp\u00e9rature, celle-ci atteint une valeur limite aux alentours de 200\u00b0K pour CO, He. La constante de



VARIATION DE L'INVERSE DE LA CONSTANTE DE VITESSE (atm.s)  
EN FONCTION DE  $T^{-1/3}$  POUR LES MELANGES CO, He ET CO, H<sub>2</sub>.  
D.J. MILLER, R.C. MILLIKAN, J. Chem. Phys. (1970), 63, 3384

Figure 32

vitesse est alors supérieure à celle prévue par l'extrapolation des résultats à haute température et c'est le même phénomène observé dans le cas CO, Ne.

L'évolution des probabilités (V-T) s'éloigne donc des prévisions lorsque la température est abaissée et il faut étudier la contribution de celle-ci aux échanges (V-T).

Aux hautes températures, l'influence du puits de potentiel est faible devant l'énergie cinétique des particules, et donc le calcul théorique faisant abstraction du terme d'interaction attractif peut donner une bonne approximation des probabilités (V-T) ; par contre aux températures inférieures à 400°K la contribution du terme attractif à la constante de vitesse de transfert (V-T) devient plus importante du fait de sa valeur proche de l'énergie des particules et cet effet deviendra d'autant plus grand que la température sera abaissée. On peut donc supposer que ceci se produira lorsque l'énergie thermique (kT) approchera la valeur du puits de potentiel d'interaction (D). MILLER et MILLIKAN ont calculé la valeur du rapport D/kT au point de rupture des courbes de la figure 30 ; pour les deux cas (CO, He) et (CO, H<sub>2</sub>) ils obtiennent la valeur 0,13. Ainsi l'influence du terme attractif apparaît dès que la valeur de l'énergie cinétique devient égale à environ dix fois l'énergie potentielle.

La profondeur du puits de potentiel pour les mélanges moléculaires gaz rares va croissant lorsqu'on passe de l'Hélium à l'Argon de telle sorte que l'influence des forces attractives doit apparaître à des températures plus élevées pour l'Argon que pour l'Hélium ainsi nous devrions obtenir un resserrement des valeurs des probabilités (V-T) au fur et à mesure que la température diminue.

Un autre exemple de transfert (V-T) avec les gaz rares à température ambiante est donné par STEPHENSON<sup>(24)</sup> pour l'oxyde azotique en présence d'Hélium ou d'Argon. Les résultats obtenus traduisent une variation d'un facteur 5 des probabilités (V-T) lorsqu'on passe de NO, He à NO, Ar. Cette variation est plus faible que celle attendue théoriquement, facteur  $2,7 \cdot 10^4$ . Les résultats de KAMIMOTO<sup>(21)</sup> pour les mélanges NO, Ar à haute température 900 à 2700°K traduisent une faible variation de la constante de vitesse en fonction de la température et suggèrent que la collision entre NO et l'Argon n'est pas adiabatique, on observerait donc la relaxation vibrationnelle au travers d'un eximère ayant un

dédoublément de l'état électronique fondamental dû à la présence de l'électron non apparié de NO. Aussi le traitement d'un tel système par la théorie de NIKITIN qui fait intervenir un couplage entre les fonctions d'onde électroniques et vibrationnelles serait plus approprié. Mais ceci est possible uniquement dans le cas d'un dédoublement de spin, ce qui n'est ni le cas de CO ni celui de CS.

Nous présentons enfin des résultats à température ambiante pour les Halogénures d'Hydrogène en collision avec les gaz rares (Tableau X). Les valeurs des probabilités (V-T) varient peu ou pas lorsqu'on passe des mélanges HX, He aux mélanges HX, Ar ; il est possible d'après les auteurs que des traces d'eau de l'ordre du ppm permettent d'expliquer ces résultats, mais une seconde explication est possible. En effet dans le cas de HCl la formation d'un eximère est possible avec les gaz rares ; ces complexes sont connus pour (HCl, Ar) et (HCl, Xe) RANK<sup>(73)</sup>. Ce type de formation implique une stabilisation et donc une augmentation de la profondeur du puits de potentiel ; on pourrait envisager ce type d'eximère pour CS. L'hypothèse de MILLER et MILLIKAN introduisant l'effet des forces attractives pour expliquer les résultats obtenus avec CO et celle d'une formation d'un complexe intermédiaire tendent toutes les deux à augmenter l'influence de la profondeur du puits de potentiel dans le calcul des probabilités (V-T).

Dans notre cas nous avons fait varier les paramètres du potentiel d'interaction entre l'oscillateur et l'atome de gaz rare. Les résultats sont présentés sur les figures 33, 34 et 35. Pour l'Argon et le Néon il faut augmenter la valeur de D (profondeur du puits) pour obtenir une amélioration des résultats, par contre l'Hélium présente un comportement inverse.

Ainsi l'adaptation des résultats théoriques aux résultats expérimentaux nous oblige à augmenter l'influence des forces attractives ; la théorie SSH que nous utilisons tient compte de ces forces en utilisant un terme correctif  $\exp\left[\frac{D}{kT}\right]$  représentant une augmentation de l'énergie cinétique des particules de D mais il semblerait que ce terme ne soit pas suffisant. Cela va dans le sens des travaux de WAGNER et McKOY<sup>(74)</sup> qui ont comparé la théorie SSH avec un potentiel répulsif ; au calcul utilisant un potentiel LENNARD-JONES pour trois couples de molécules ( $O_2, O_2$ ) ; ( $Cl_2, Cl_2$ ) ; ( $Br_2, Br_2$ ). Ils constatent alors que la théorie SSH donne une bonne estimation des probabilités (V-T) à haute température, mais à basse température les valeurs obtenues sont

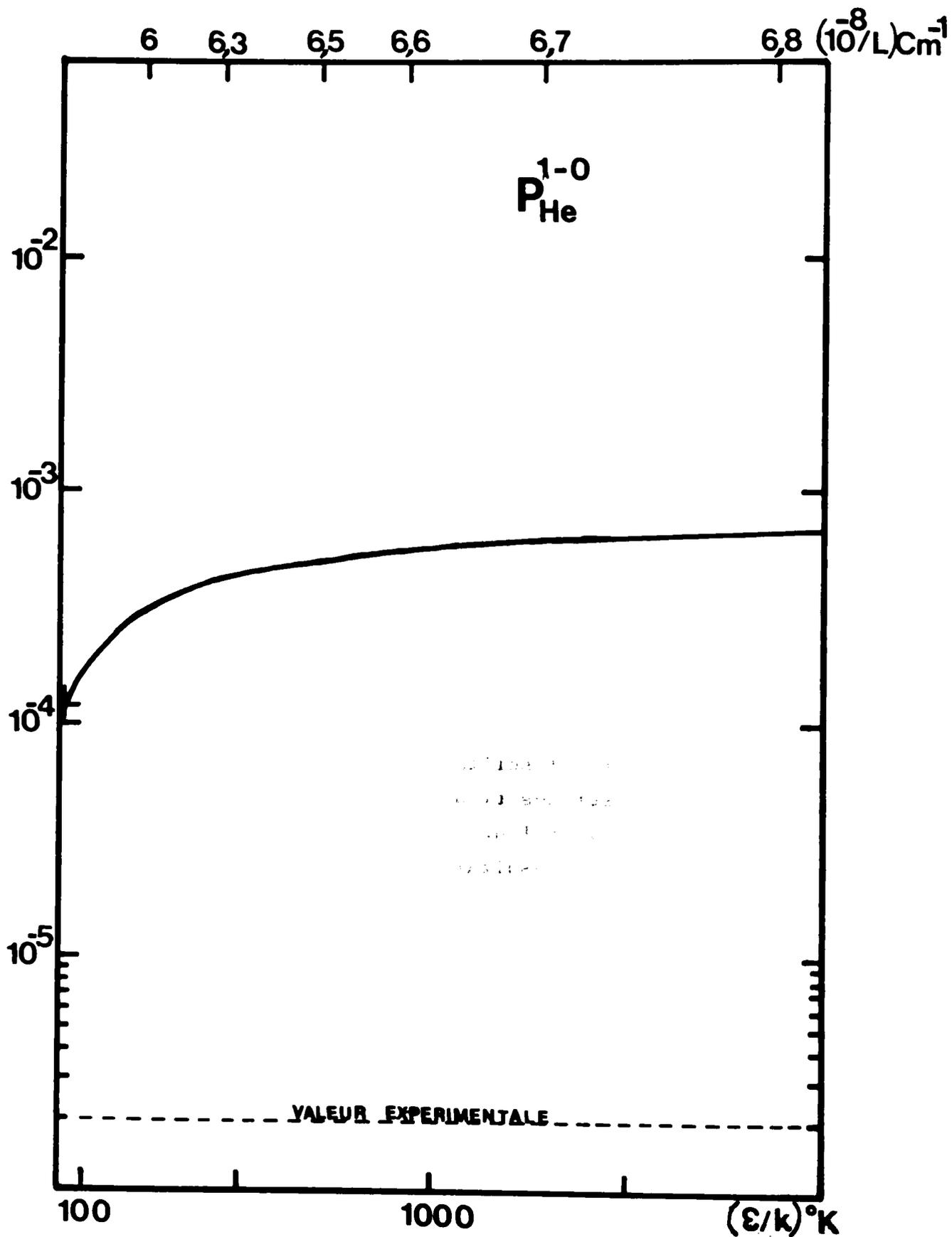


Figure 33

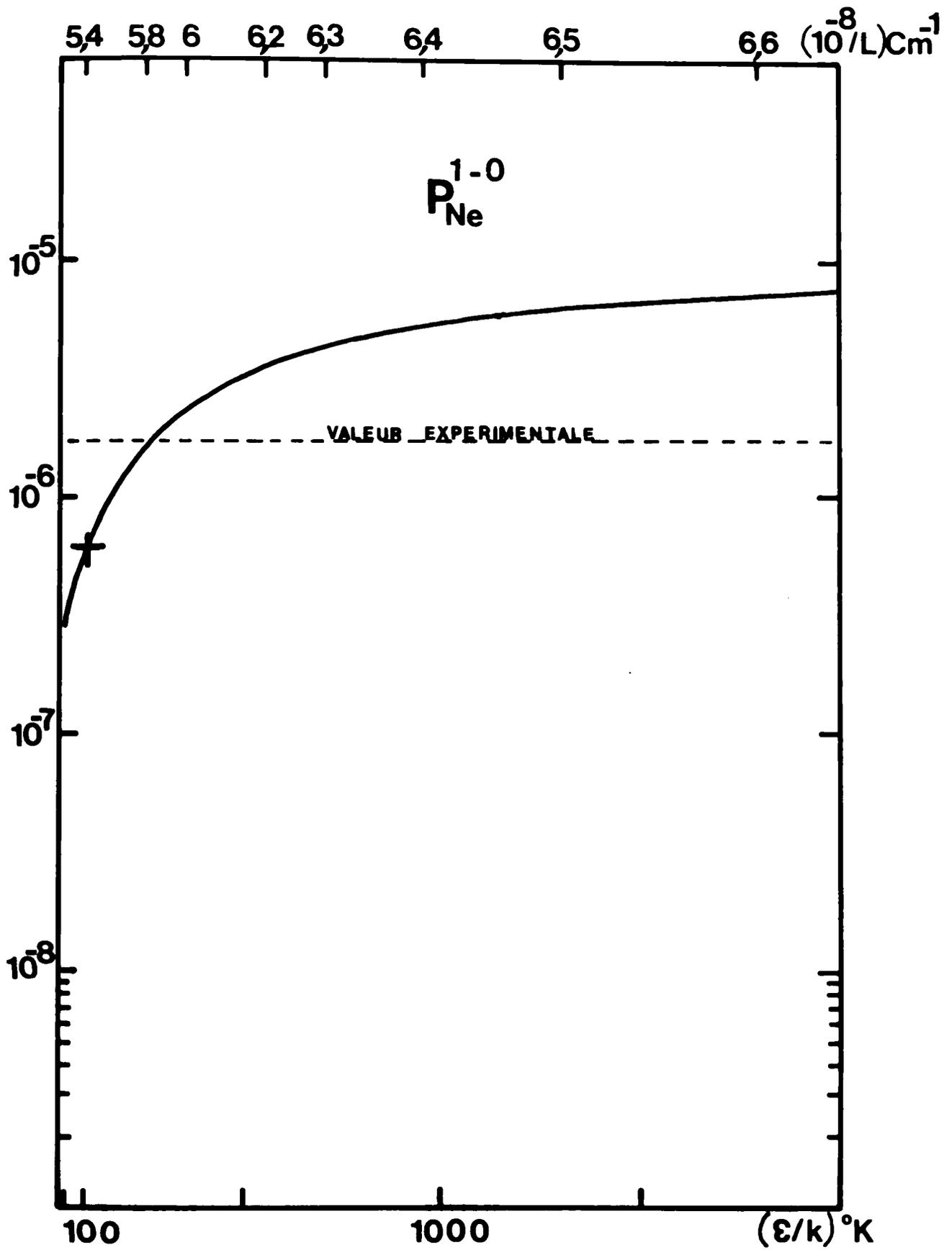


Figure 34

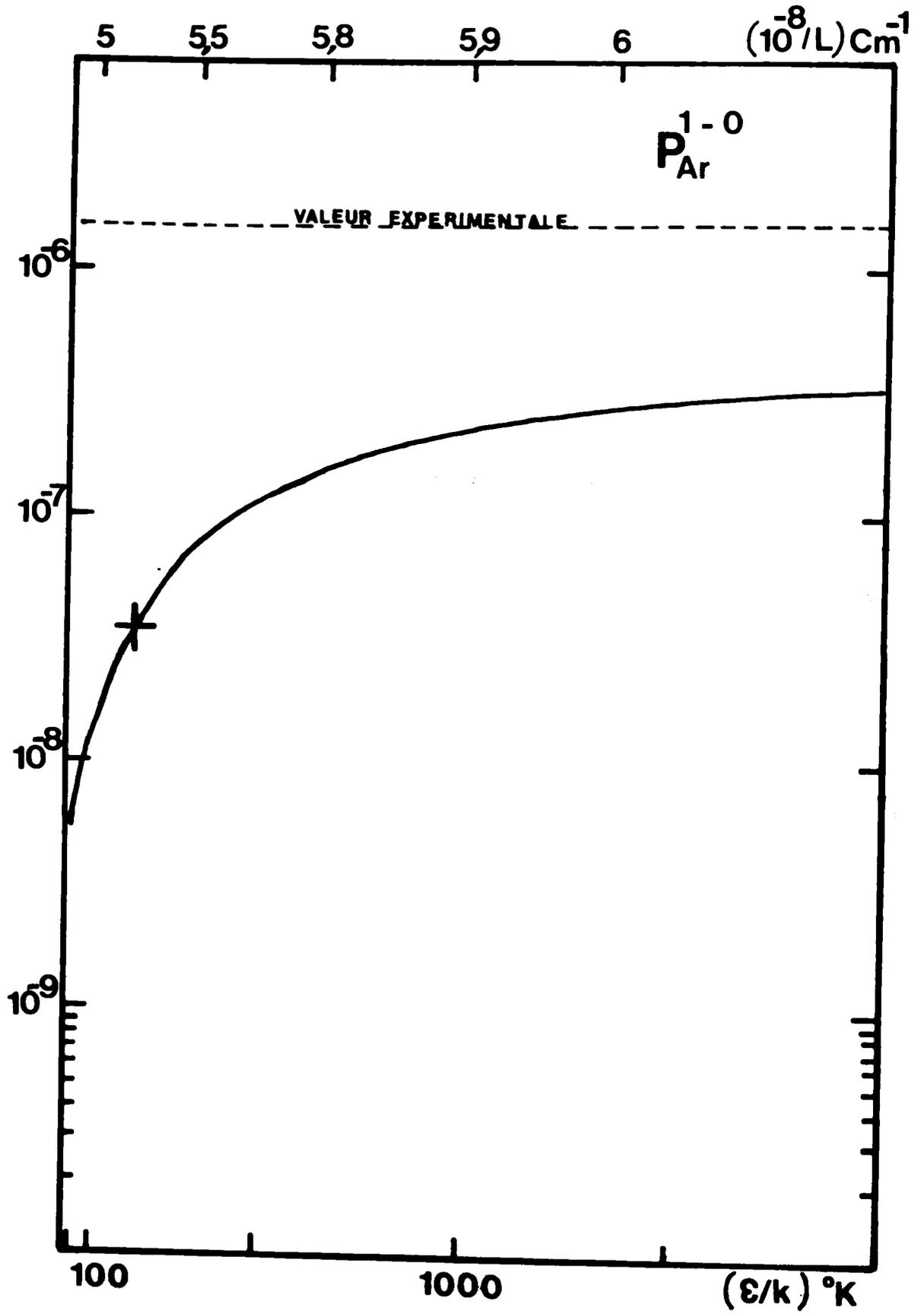


Figure 35

en désaccord avec celles obtenues avec le potentiel LENNARD-JONES cela correspond bien au fait qu'à haute température la profondeur du puits de potentiel a peu d'importance dans le calcul de l'efficacité du transfert (V-T) ; par contre le terme attractif devient prépondérant lorsqu'on abaisse la température.

Enfin nous pouvons noter que le rapport  $(P_{\text{He}}/P_{\text{Ar}})$  à 300°K diminue lorsque l'excès d'énergie échangé entre la vibration et la translation diminue

$(P_{\text{He}}/P_{\text{Ar}})_{\text{CO}} > 10$  ;  $(P_{\text{He}}/P_{\text{Ar}})_{\text{NO}} \simeq 5$  ;  $(P_{\text{He}}/P_{\text{Ar}})_{\text{CS}} = 1,3$  pour  $\Delta E = 2140 \text{ cm}^{-1}$ ,  
 $1876 \text{ cm}^{-1}$  ;  $1272 \text{ cm}^{-1}$ .

(Les valeurs des rapports présentés sont obtenues à partir des résultats du tableau X).

## Chapitre VII

### CONCLUSION

Par la méthode de radiolyse pulsée nous avons étudié les transferts Vibration-Vibration et Vibration-Translation entre oscillateurs et gaz rares à température ambiante. Jusqu'à présent les études des transferts (V-V) se limitaient aux molécules intervenant dans les lasers chimiques (HBr, HCl, HF, CO) aussi il était intéressant d'étendre les connaissances à d'autres oscillateurs NO, CS. Les deux études que nous avons menées sur ces espèces ont montré d'une part que les transferts (V-V) sont des processus très rapides contribuant à la redistribution de l'énergie vibrationnelle selon une loi de BOLTZMANN dans des temps très courts (moins de 100  $\mu$ s à  $\sim 10^{-3}$  torr de CS). L'efficacité des différents transferts (V-V) ne peut pas être estimée à partir de la théorie SSH car celle-ci sous estime l'effet de l'anharmonicité de la vibration aussi nous suggérons d'utiliser la relation empirique de LAMBERT-SALTER  $\log P_{0,1}^{v,v-1} = A \cdot \Delta E + B$  préférentiellement à celle de la théorie  $P_{n,n+1}^{v,v-1} = (v)(n+1) P_{0-1}^{1-0}$ . Enfin l'étude des transferts (V-T) entre la molécule CS et les gaz rares montre que l'oscillateur peut être traité de manière harmonique pour les premiers niveaux de vibration ( $v \leq 7$ ) de telle sorte que la relation  $P^{v,v-1} = v \cdot P^{1-0}$  donnée par la théorie SSH est valable. Toutefois la comparaison de nos différents résultats expérimentaux avec cette théorie a montré un désaccord profond qui généralement n'est pas observé à haute température. Les travaux récents sur les halogénures d'hydrogène à température ambiante, ainsi que l'étude de la validité de cette théorie à température ambiante, en accord avec nos résultats montrent que les forces d'interaction attractives ne peuvent pas être négligées comme c'est le cas dans la théorie citée. C'est la raison pour laquelle nous observons expérimentalement des probabilités de transfert (V-T) très supérieures

à celles calculées. Il est donc nécessaire d'utiliser pour les calculs un potentiel de MORSE ou de LENNARD-JONES.

Enfin l'influence de la masse réduite de collision sur l'efficacité des transferts (V-T) qui était mise en évidence dans le cas de l'oxyde de carbone à haute température semble diminuer à température ambiante en fonction de l'énergie échangée entre les modes V et T de telle sorte que dans le cas de la molécule CS cette influence est négligeable.

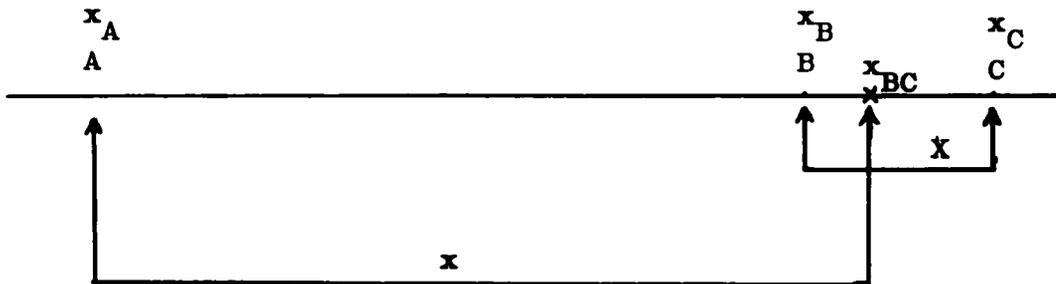
Dans les lasers à gaz la relaxation vibrationnelle sera surtout affectée par la présence de molécules polyatomiques qui ont des énergies de vibration semblables à celles de l'oscillateur que l'on veut desexciter. C'est ce qui se produit pour les couples (CS, CS<sub>2</sub>) ; (CO, CS<sub>2</sub>) ; (HCl, H<sub>2</sub>O).

## Annexe

### CALCUL THEORIQUE DES TRANSFERTS D'ENERGIE VIBRATIONNELLE

#### Définition des coordonnées de collision.

En choc colinéaire nous devons définir deux coordonnées, l'une représentant les oscillations de BC et l'autre la position relative de A par rapport à BC. La coordonnée du centre de masse par rapport au repère du laboratoire ne sera pas considérée, car elle représente le mouvement d'une particule libre (centre de masse) et donc n'intervient pas dans les transferts



#### Coordonnées de vibrations.

On la notera X et elle sera égale à  $(x_B - x_C)$  soit en fonction de la coordonnée du centre de masse de l'oscillateur BC

$$x_{BC}(m_B + m_C) = x_B m_B + x_C m_C \quad X = x_B - x_C = \frac{m_B + m_C}{m_C} (x_B - x_{BC})$$

#### Coordonnée de position de A par rapport à BC.

La valeur sera définie par rapport au centre de masse de BC

$$x = x_A - x_{BC}$$

Potentiel d'interaction.

Le potentiel intramoléculaire est défini pour un oscillateur harmonique ; il est donc de la forme :

$$V_0 = \frac{1}{2} f(X-X_0)^2$$

où  $f$  est la constante de force de l'oscillateur et  $X_0$  la position d'équilibre de BC.

Quand au potentiel intermoléculaire on le supposera sans action sur C, c'est-à-dire que C reste suffisamment éloigné de A au cours de la collision. Ce potentiel doit avoir les caractéristiques suivantes :

$$V'(x, X) \rightarrow 0 \text{ qd } x \rightarrow +\infty \text{ car il n'y a pas d'interaction à l'infini}$$

$$V'(x, X) \rightarrow \infty \text{ qd } x \rightarrow -\infty \text{ A ne peut pas traverser BC.}$$

Puisque nous considérons qu'il n'y a pas d'interaction entre A et C nous allons exprimer ce potentiel en fonction de la distance A, B.

$$x_A - x_B = x_A - x_{BC} - \frac{m_C}{m_B+m_C} X = x - \frac{m_C}{m_B+m_C} X$$

Nous posons  $\delta = \frac{m_C}{m_B + m_C}$  pour obtenir  $x_A - x_B = x - \delta X$

Le potentiel total d'interaction est donc  $V(X, x) = V'(x-\delta X) + V_0(X)$ .

Définition de  $V'(x-\delta X)$

Nous avons dit dans le chapitre II que ce potentiel était exponentiel et qu'il était déduit du potentiel (6.12) de LENNARD-JONES. Si on essaie de lisser à ce potentiel une fonction exponentielle, les pentes des courbes au point le plus probable du transfert sont rapidement différentes. Par contre si nous lisons une fonction de la forme  $A \exp\left[-\frac{x-\delta X}{L}\right]$ - D au potentiel LENNARD-JONES avec D représentatif de la profondeur du puits de potentiel alors les courbes ont des pentes semblables dans le domaine du transfert le plus probable.

On doit alors noter que ce potentiel tend vers  $(-D)$  qd  $x \rightarrow -\infty$ . HERZFELD<sup>(46-57)</sup> dans la théorie SSH propose alors d'effectuer une augmentation de l'énergie cinétique de collision de la valeur (D). Cela permet de tenir compte en partie des forces attractives. Il interviendra dans l'intégration sur la répartition de Maxwell des vitesses.

Méthode de calcul de ce potentiel.

Au point  $r_c$  où l'énergie relative de collision  $E$  des deux particules est transformée en énergie potentielle les deux courbes doivent avoir la même pente. La valeur de  $E$  est prise pour une répartition unidimensionnelle et elle doit être la valeur la plus probable pour le transfert, aussi nous prendrons celle donnée par la théorie cinétique des gaz.

Le potentiel de LENNARD-JONES est  $U = 4D \left\{ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right\}$  on remplace  $U$  par  $E$  et  $r$  par  $r_c$  qui est la valeur pour laquelle  $U = E$ . On a donc :

$$\left( \frac{r_0}{r_c} \right)^6 = (1/2) \left[ 1 + \sqrt{\frac{E}{D} + 1} \right]$$

la valeur de la pente de la courbe en ce point est :

$$\left( \frac{dU}{dr} \right)_c = \frac{-12D}{r_c} \left[ \frac{E}{D} + 1 + \sqrt{\frac{E}{D} + 1} \right]$$

la valeur de la pente du potentiel en ce même point sera

$$\left( \frac{dV'}{dr} \right)_c = - \frac{A}{L} \exp\left(-\frac{r_c}{L}\right)$$

et de plus au point  $r_c$  on a :

$$E = A \exp\left(-\frac{r_c}{L}\right) - D$$

Nous reportons cette valeur dans l'équation précédente et ensuite nous écrivons l'égalité des pentes des deux courbes. Nous obtenons :

$$\frac{1}{L} (E + D) = \frac{12D}{r_c} \left[ \frac{E}{D} + 1 + \sqrt{\frac{E}{D} + 1} \right]$$

soit en faisant intervenir la valeur de  $(r_0/r_c)$  obtenue précédemment :

$$\frac{r_0}{L} = 12 \left[ \frac{1}{2} \left( 1 + \sqrt{\frac{E}{D} + 1} \right) \right]^{1/6} \left[ 1 + \left( \sqrt{\frac{E}{D} + 1} \right)^{-1} \right]$$

Cette méthode de calcul proposée par SCHWARTZ, SLAWSKY et HERZFELD<sup>(46)</sup> (SSH) montre que dans la plupart des cas L est de l'ordre de  $r_0/17,5$ .

Equation de SCHRÖDINGER.

Le mouvement du centre de masse dans le repère du laboratoire étant sans intérêt, cette équation est de la forme :

$$-\frac{\hbar^2}{2} \left[ \frac{1}{m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{\mu} \frac{\partial^2}{\partial X^2} \right] \phi(x, X) + V(x, X) \phi(x, X) = E \phi(x, X) \quad (\text{A.1})$$

m représente la masse réduite de collision  $m = \frac{m_A(m_B + m_C)}{m_A + m_B + m_C}$

$\mu$  est la masse réduite de l'oscillateur  $\mu = \frac{m_B m_C}{m_B + m_C}$

La fonction d'onde  $\phi(x, X)$  doit être représentative des conditions suivantes.

Le flux incident de particules A est traité comme une onde plane approchant de B par la gauche avec une vitesse relative  $v_i = \frac{\hbar k_i}{m}$  et l'oscillateur harmonique est dans l'état  $\varphi_i(X)$ .

Le flux réfléchi se déplace vers la gauche avec une vitesse  $v_n = \frac{\hbar k_n}{m}$  laissant l'oscillateur dans l'état  $\varphi_n(X)$ .

Pour  $x$  grand toute fonction de la forme  $\varphi_n(X) \exp\left[\pm i k_n x\right]$  est solution de l'équation (A.1) et l'énergie totale du système est

$$E = (n+1/2)h\nu + \hbar^2 k_n^2 / 2m.$$

Ainsi pour  $x \rightarrow +\infty$  on doit avoir  $\phi(x, X) = \sum_0^{\infty} \varphi_n(X) f_n(x)$

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} \phi(x, X) = \underbrace{\varphi_i(X) \exp[-i k_i x]}_{\text{flux incident}} + \underbrace{\sum_{n=0}^{\infty} A_n \varphi_n(X) \exp(i k_n x)}_{\text{flux réfléchi}}$$

flux incident

flux réfléchi

Les valeurs des constantes  $A_n$  seront obtenues en résolvant l'équation (A.1). D'autre part on doit avoir

$$\lim_{x \rightarrow -\infty} \phi(x, X) = 0 \quad \text{car alors } V(x, X) \rightarrow \infty \text{ ceci est vrai dès que } x = \sigma X.$$

La probabilité de transfert d'énergie de l'état  $i$  à l'état  $n$  sera alors obtenue en faisant le rapport du flux réfléchi dans l'état  $n$  au flux incident, soit :

$$P^{i \rightarrow n} = \frac{K_n}{K_i} |A_n|^2$$

Pour résoudre l'équation (A.1) nous avons effectué le changement de variable :

$Y = \left(\frac{\mu f}{\hbar^2}\right)^{1/4} (X - X_0)$  qui représente l'oscillation de BC autour de sa position d'équilibre

$y = \left(\frac{\mu f}{\hbar^2}\right)^{1/4} (1/\delta x - X_0)$  représente  $1/\delta$  fois la distance entre A et la position d'équilibre de B.

Après avoir effectué ce changement de variable on multiplie les deux membres de l'équation (A.1) par  $(\mu/\hbar^2 f)^{1/2}$ , et on obtient :

$$\left\{ -\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{1}{2} Y^2 + W'[K'(y-Y)] \right\} \phi(y, Y) = e \phi(y, Y) \quad (\text{A.2})$$

avec  $M = \frac{m\delta^2}{\mu}$  ;  $W' = V'/\hbar v$  ;  $K' = \delta \left(\frac{\hbar^2}{\mu f}\right)^{1/4}$  ;  $K'(y-Y) = x - \delta X$  ;  $K_n = K' k_n$   
 et  $e = (n+1/2) + \frac{K_n^2}{2M}$ . Par la suite on écrira  $W'[K'(y-Y)] = U'(y, Y)$

Pour résoudre ce problème nous allons utiliser des ondes distordues. Celles-ci sont définies comme les solutions du problème de diffusion élastique de A en collision avec BC et BC restant dans sa position d'équilibre. Ainsi il n'y a pas de couplage avec la vibration et elles sont solutions de l'équation

$$\left\{ -\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + U'(y) - \frac{K_n^2}{2M} \right\} F_i(y) = 0 \quad (\text{A.3})$$

où  $U'(y)$  représente  $U'(y, Y)$  pour  $Y = 0$ . On notera pour la suite que

$$\Delta U'(y, Y) = U'(y) - U'(y, Y) \quad (\text{A.4})$$

Il existe deux solutions linéairement indépendantes à cette équation différentielle mais celle qui nous intéresse doit tendre vers zéro quand  $y$  tend vers  $-\infty$  aussi elle est de la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} \lim_{y \rightarrow +\infty} F_i(y) = (2/\pi)^{1/2} \cos(K_i y + \eta_i) \quad \text{avec } \eta_i \text{ facteur de phase} \\ \lim_{y \rightarrow -\infty} F_i(y) = 0 \end{array} \right.$$

Dans la fonction d'onde totale nous allons remplacer l'onde incidente et l'onde réfléchie par une onde distordue, nous obtiendrons alors la relation :

$$\boxed{\varphi(y, Y) = \varphi_i(Y) F_i(y) + \varphi_{\text{scat}}(y, Y)} \quad (\text{A.5})$$

où  $\varphi_{\text{scat}}(y, Y)$  représente les termes de diffusion inélastique. Ceci est possible car il n'y a pas de couplage des ondes incidentes et réfléchies élastiquement avec la vibration.

Si nous reportons l'équation (A.5) dans (A.2) en utilisant la relation (A.4) pour remplacer  $U'(y, Y)$  nous obtenons alors l'équation différentielle :

$$\boxed{\left\{ -\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + U'(y) - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{1}{2} Y^2 - e \right\} \varphi_{\text{scat}}(y, Y) = \Delta U'(y, Y) \cdot \varphi(y, Y)}$$

(A.6)

Le terme  $\varphi_i(Y) F_i(y)$  disparaît car  $F_i(y)$  est solution de (A.3) pour  $K_i$  et  $\varphi_i(Y)$  est solution de  $\left\{ -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{1}{2} Y^2 - (n+1/2) \right\}$  pour  $n = i$   
 $e = (i+1/2) + \frac{1}{2M}$

On décompose alors  $\varphi_{\text{scat}}(y, Y)$  sur les fonctions d'onde de l'oscillateur harmonique :

$$\boxed{\varphi_{\text{scat}}(y, Y) = \sum_{n=0}^{\infty} \varphi_n(Y) \xi_n(y)} \quad (\text{A.6'})$$

où les fonctions  $\xi_n(y)$  sont des fonctions générales de  $y$ .

Cette approximation revient à dire que les fonctions d'onde de l'oscillateur BC avec A dans sa proximité, sont identiques à celles de la molécule isolée et ne sont pas distordues par la collision. Ceci est vrai dans le cas de la plupart des systèmes car l'amplitude de vibration est généralement petite devant la distance d'interaction  $K'Y/L < 1$ .

Si nous reportons dans l'équation (A.6) cette relation nous obtenons alors :

$$\left\{ -\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + U'(y) - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{1}{2} Y^2 - e \right\} \sum_{n=0}^{\infty} \varphi_n(Y) \varepsilon_n(y) = \Delta U'(y, Y) \phi(y, Y)$$

On peut faire la somme sur la totalité du terme de droite pour obtenir la relation :

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left\{ -\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + U'(y) - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{1}{2} Y^2 - \left( (n+1/2) + \frac{K_n^2}{2M} \right) \right\} \varphi_n(Y) \varepsilon_n(y) = \Delta U'(y, Y) \phi(y, Y) \quad (A.7)$$

Le terme  $\left\{ -1/2 \partial^2/\partial Y^2 + 1/2 Y^2 \right\}$  a pour fonction propre les  $\varphi_n(Y)$  et pour valeur propre  $(n+1/2)$ , donc l'ensemble de ces termes correspondant à diverses valeurs de  $n$  sera nul. Cette simplification étant faite on multiplie l'équation restante par une fonction quelconque  $\varphi_n(Y)$  et on intègre sur  $Y$ . Les fonctions d'onde de l'oscillateur harmonique étant orthormées la relation finalement obtenue s'écrit :

$$\left\{ -\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + U'(y) - \frac{K_n^2}{2M} \right\} \varepsilon_n(y) = \int \varphi_n(Y) \Delta U'(y, Y) \phi(y, Y) dY \quad (A.8)$$

L'approximation au premier ordre est faite en affirmant que  $\phi_{scat}(y, Y)$  est négligeable devant l'amplitude de  $\varphi_i(Y) F_i(y)$ . Cela revient à dire que les probabilités de transition doivent être petites devant la diffusion élastique pour toute valeur de  $y$ .

Ainsi nous allons simplifier l'équation (A.8)

$$\left\{ -\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + U'_{n,n}(y) - \frac{K_n^2}{2M} \right\} \varepsilon_n(y) = F_i(y) \int \varphi_n(Y) U'(y, Y) \varphi_i(Y) dY$$

(A.9)

Remarque :  $U'_{n,n}(y) = \int \varphi_n(Y) U'(y, Y) \varphi_n(Y) dY = U'(y)$

on notera  $\Delta U'_{n,i}(y) = \int \varphi_n(Y) U'(y, Y) \varphi_i(Y) dY$

Nous allons décomposer  $g_n(y)$  en un produit de deux fonctions dont l'une est une onde distordue  $F_n(y)$   $g_n(y) = z(y)F_n(y)$  la fonction  $z(y)$  est une fonction générale de  $y$ . Quant à la forme asymptotique de  $F_n(y)$  elle est :

$$\lim_{y \rightarrow +\infty} F_n(y) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \cos(K_n y + \eta_n) \quad \text{et} \quad \lim_{y \rightarrow -\infty} F_n(y) = 0$$

On reporte cette définition de  $g_n(y)$  dans l'équation (A.9) pour obtenir :

$$\frac{1}{2M} \left\{ z''(y)F_n(y) + 2z'(y)F'_n(y) \right\} + \frac{z}{2M} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial y^2} + k_n^2 - 2M \cdot U'(y) \right\} F_n(y) = \Delta U'_{n,i} \cdot F_i(y)$$

(A.10)

Le second terme du membre de droite est nul par définition des ondes distordues, si nous multiplions les termes restant par  $F_n(y)$  le premier membre apparaît alors comme la dérivée de  $F_n^2(y)z'(y)$

$$\frac{d}{dy} \left\{ F_n^2(y)z'(y) \right\} = - 2M \cdot \Delta U'_{n,i}(y) F_i(y) F_n(y) \quad (A.11)$$

En intégrant l'équation (A.11) sur  $] -\infty, y ]$  et en utilisant les conditions auxquelles satisfont les ondes distordues pour  $-\infty$  et pour  $y \rightarrow +\infty$  on obtient :

$$\lim_{y \rightarrow +\infty} F_n^2(y)z'(y) = \int_{-\infty}^y -2M \cdot \Delta U'_{n,i}(y) F_i(y) F_n(y) dy = - Q_n \quad (A.12)$$

$Q_n$  étant une constante dépendant de l'état final.

Pour les grandes valeurs de  $y$  la forme asymptotique de  $F_n(y)$  peut être utilisée dans le terme de gauche de telle sorte que nous obtenons pour la fonction  $z'(y)$  la relation :

$$\frac{dz(y)}{dy} = - 2M Q_n (\pi/2) \times \frac{1}{\cos^2(K_n y + \eta_n)} \quad \text{pour } y \rightarrow +\infty$$

La valeur de l'intégrale pour  $y \rightarrow +\infty$  est alors :

$$\lim_{y \rightarrow +\infty} z(y) = -\pi.M.Q_n \left\{ \frac{1}{K_n} \operatorname{tg}(K_n y + \eta_n) + \text{cte} \right\}$$

Lorsque  $y \rightarrow +\infty$  nous avons dit que  $\phi(y, Y) = \sum_{n=0}^{\infty} \varphi_n(Y) \exp(\pm i k_n x)$ .

La constante d'intégration doit être choisie de telle sorte que  $g_n(y)$  ne représente que les ondes sortantes pour  $y \rightarrow +\infty$ . Ceci sera possible si

$$C = -i K_n^{-1}$$

On a alors :

$$\lim_{y \rightarrow +\infty} g_n(y) = (2\pi)^{1/2} i K_n^{-1} M.Q_n \cdot \exp[i(K_n y + \eta_n)]$$

Cette valeur de  $g_n(y)$  pour  $y \rightarrow +\infty$  est à comparer à  $f_n(y)$  définie pour  $y \rightarrow +\infty$

$$\lim_{y \rightarrow +\infty} f_n(y, Y) = f_n(y) = A_n \exp[i K_n y]$$

La probabilité de transfert d'énergie sera donc :

$$P^{i \rightarrow n} = \frac{K_n}{K_i} |A_n|^2 = 2\pi M^2 Q_n^2 / K_i K_n \quad (\text{A.13})$$

Pour calculer la valeur de  $P^{i \rightarrow n}$  il faut donc connaître  $Q_n$  c'est-à-dire résoudre tout d'abord l'équation génératrice des ondes distordues et ensuite déterminer la valeur de l'intégrale  $\Delta U'_{n,i}(y)$ .

Calcul des fonctions d'onde distordues (Résolution de l'équation (A.3))

$$\left\{ -\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + U'(y) - \frac{K_n^2}{2M} \right\} F_n(y) = 0 \quad (\text{A.3})$$

On pose  $2M.U'(y) = 2M \frac{A}{\hbar v} \exp\left(\frac{\gamma X_0}{L}\right) \exp\left\{-\frac{K'}{L} y\right\} = B^2 \exp\left\{-\frac{K'}{L} y\right\}$

$a = \frac{K'}{L}$  et  $t = \frac{2B}{a} \exp\left[-\frac{ay}{2}\right]$  et  $K' = \gamma \left(\frac{\hbar^2}{2\mu}\right)^{1/4}$  comme déjà défini

Nous remplaçons dans (A.3) la fonction  $F_n(y)$  par  $G_n(t)$ , la fonction  $2M.U'(y) = a^2 t^2/4$  et l'équation différentielle devient :

$$\frac{a^2 t^2}{4} G_n''(t) + \frac{a^2 t}{4} G_n'(t) + \left( K_n^2 - \frac{a^2 t^2}{4} \right) G_n(t) = 0 \quad (A.14)$$

On divise par  $a^2 t^2/4$  et on pose  $4 K_n^2/a^2 = q_n^2$  pour obtenir la relation

$$G_n''(t) + t^{-1} G_n'(t) + (t^{-2} q_n^2 - 1) G_n(t) = 0 \quad (A.15)$$

Cette équation différentielle a pour solution les fonctions de BESSEL imaginaires d'ordre  $i q_n$ .  $F_n(y) = (\text{constante}) K_{i q_n}(t)$ . La constante doit être choisie de telle sorte que la fonction d'onde soit normalisée pour  $y \rightarrow \infty$  ainsi

$$K_{i q_n}(t) \rightarrow \left( \frac{\pi}{q_n \sinh(\pi q_n)} \right)^{1/2} \cos(K_n y + \eta_n)$$

la constante est donc

$$\left[ 2 q_n \sinh(\pi q_n) \right]^{1/2} / \pi$$

$$F_n(y) = \left[ 2 q_n \sinh(\pi q_n) \right]^{1/2} K_{i q_n}(t) / \pi$$

(A.16)

$$t = \frac{2B}{a} \exp \left[ - \frac{a y}{2} \right] ; a = \frac{K'}{L}$$

Calcul de  $\Delta U'_{n,i}(y)$ .

$$\Delta U'_{n,i}(y) = \int \varphi_n(Y) \Delta U'(y, Y) \varphi_i(Y) dY$$

$$\Delta U'(y, Y) = U'(y) - U'(y, Y) = \frac{\Delta}{h\nu} \exp \left( \frac{\sigma X_0}{L} \right) \exp \left\{ - \frac{K' y}{L} \right\} \left[ 1 - \exp \left\{ \frac{K' Y}{L} \right\} \right]$$

Nous allons utiliser un potentiel linéarisé en  $Y$  pour  $\Delta U'(y, Y)$  ; ceci sera possible si  $\frac{K' Y}{L}$  est petit dans la région où  $\varphi(Y)$  est significatif, cela revient à dire que la longueur caractéristique du potentiel ( $L/K'$ ) est grande devant l'amplitude de la vibration. Généralement cette condition est réalisée.

Pour calculer  $\Delta U'_{n,i}(y)$  nous allons le décomposer en produit de fonction

$$\Delta U'_{n,i}(y) = U'(y) \cdot T_{n,i}(Y)$$

avec :

$$T_{n,i}(Y) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_n(Y) \left\{ \sum_m \frac{1}{m!} \left( \frac{K'Y}{L} \right)^m \right\} \varphi_i(Y) dY$$

Les fonctions d'ondes de l'oscillateur harmonique s'expriment à l'aide des polynômes de HERMITE :

$$\varphi_n(Y) = \left[ \sqrt{\pi} 2^n n! \right]^{-1/2} \exp\left[-\frac{Y^2}{2}\right] \cdot H_n(Y)$$

En nous limitant au premier terme du développement limité du potentiel on a :

$$T_{i,n}(Y) = \left[ \sqrt{\pi} 2^i i! \right]^{-1/2} \left[ \sqrt{\pi} 2^n n! \right]^{-1/2} \left( \frac{K'}{L} \right) \int_{-\infty}^{+\infty} H_n(Y) Y e^{-Y^2} H_i(Y) dY$$

On peut écrire  $W_{n+1}(Y) = Y H_n(Y)$ , ce polynôme de degré  $(n+1)$  peut être décomposé sur une base des  $(n+1)$  polynômes orthonormés de HERMITE soit

$$W_{n+1}(Y) = \sum_{m=0}^{m=1} w_n H_m(Y) .$$

Le seul terme non nul sera celui pour lequel  $m=i$  soit  $n=i-1$ . Le même raisonnement peut être appliqué en changeant les rôles de  $H_n(Y)$  et  $H_i(Y)$  on obtiendra alors une valeur non nulle pour  $n = i+1$ .

Le résultat est :

$$T_{n,n+1} = \frac{K'}{L} \left[ n+1/2+1/2 \right]^{1/2} \quad T_{n,n+1} = \frac{\sigma}{L} \left\{ \frac{(n+1/2+1/2)\hbar}{2\mu\omega} \right\}^{1/2}$$

JACKSON et MOTT ont montré que les termes de transfert de deux quanta ( $T_{n,n+2}$ ) sont faibles devant ceux représentant le transfert de un quantum. Nous pouvons donc écrire :

$$\Delta U'_{n,n+1}(y) = \frac{B^2}{2M} \exp\left[-\frac{K'y}{L}\right] \frac{\sigma}{L} \left[ \frac{(n+1/2+1/2)\hbar}{2\mu\omega} \right]^{1/2}$$

avec  $n$  état initial et  $n+1$  état final

(A.17)

Note : Une résolution exacte a été proposée par RAPP<sup>(75)</sup> dans le cas d'un potentiel non linéarisé:

Connaissant maintenant  $F_n(y)$  et  $\Delta U'_{n,n+1}(y)$  nous pouvons calculer  $Q_n$ .

$$Q_n = 2M \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta U'_{n,n+1}(y) F_n(y) F_{n+1}(y) dy \quad (A.12)$$

L'indice de l'état initial  $i$  est remplacé par  $n$  et l'indice de l'état final devient  $n+1$ .

$$Q_n = \frac{2}{\pi^2} \left\{ q_{n+1} \cdot q_n \cdot \sinh(\pi q_{n+1}) \sinh(\pi q_n) \right\}^{1/2} \left\{ \frac{(n+1/2+1/2)}{2\mu\omega} \hbar \right\}^{1/2}$$

$$B^2 \frac{\gamma}{L} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{-\frac{K'}{L} y\right\} Kiq_n(t) Kiq_{n+1}(t) dt$$

avec  $t = \frac{2B}{a} \exp\left[-\frac{ay}{2}\right]$  et  $a = \frac{K'}{L}$

L'intégration de cette fonction est complexe et ne présente pas d'intérêt majeur, aussi nous admettrons le résultat de JACKSON et MOTT<sup>(76)</sup>

$$p^{n \rightarrow n+1} = \left(\frac{K'}{L\pi}\right)^2 \frac{(T_{n,n+1})^2}{K_n K_{n+1}} q_n q_{n+1} \left\{ \frac{(1/4) \pi^2 (q_n^2 - q_{n+1}^2)}{\cosh(\pi q_n) - \cosh(\pi q_{n+1})} \right\}^2$$

$$\sinh(\pi q_n) \sinh(\pi q_{n+1})$$

Nous allons simplifier cette expression

$$q_n^2 = \frac{4 k_n^2}{a}$$

nous allons l'exprimer en fonction des définitions

initiales des divers termes :

$$a = \frac{K'}{L} \quad K_n = K' k_n$$

Donc  $q_n^2 = 4 k_n^2 L^2$  et nous avons défini  $k_n = \frac{2\pi m}{h} v_n$

$$q_n = \frac{4\pi m L}{h} v_n = r \cdot v_n$$

La vitesse finale sera donnée à partir de la vitesse initiale et de l'énergie mise en jeu dans le transfert :

$$\Delta E = \frac{1}{2} m \{ v_n^2 - v_{n+1}^2 \} \quad v_{n+1} = \sqrt{v_n^2 - \frac{2\Delta E}{m}}$$

Si nous considérons le transfert vibration-translation tel que la réaction soit exothermique, nous aurons alors la vitesse finale supérieure à la vitesse initiale :

$$v_{n-1} = \sqrt{v_n^2 - \frac{2\Delta E}{m}} \quad \text{avec } \Delta E \text{ négatif}$$

Nous supprimerons les indices  $n$  et  $n+1$  pour les vitesses

$$p^{n \rightarrow n-1} = \left( \frac{8\pi^3 m L^2}{h^2} \right)^2 (T_{n,n-1})^2 \Delta E^2 \frac{\sinh(\pi r \cdot v) \sinh\left(\pi r \sqrt{v^2 - \frac{2\Delta E}{m}}\right)}{\left\{ \cosh(\pi r \cdot v) - \cosh\left(\pi r \sqrt{v^2 - \frac{2\Delta E}{m}}\right) \right\}^2} \quad (\text{A.18})$$

La probabilité de transition ainsi définie doit être moyennée sur une répartition de Maxwell des vitesses selon l'axe de collision de telle sorte que la probabilité de transition devient :

$$p^{n,n-1} = 2 \left( \frac{m}{2kT} \right) \int_0^\infty v p^{n,n-1} \exp(-mv^2/2kT) dv \quad (\text{A.19})$$

Remarque :

La valeur de  $\gamma$  intervenant dans  $(T_{n,n-1})$  fait intervenir le choc de A sur B mais on doit aussi considérer les chocs de A sur C. Le terme  $\gamma$  intervient au carré dans  $p^{n,n-1}$  nous ferons donc la moyenne des carrés des deux termes pour déterminer  $\gamma$

$$\gamma^2 = \frac{1}{2} \frac{m_B^2 + m_C^2}{(m_B + m_C)^2}$$

RESULTATS.

Transfert (V-T)

Les transferts (V-T) sont donnés par la relation (A.18), il faut noter que la valeur du moment de transition  $(T_{n,n-1})^2$  est proportionnel à  $n$  de telle sorte que nous avons pour un oscillateur harmonique ( $\Delta E = cte$ )

$$P^{n,n-1} = n P^{1-0}$$

Transfert (V-V) non résonnant

Les transferts (V-V) non résonnants seront obtenus en faisant le produit des moments de transition des deux états intervenant (SCHWARTZ<sup>(46)</sup>), c'est-à-dire  $(T_{n,n-1})^2 (T_{v,v+1})^2$ . Les probabilités seront calculées dans le cas exothermique, mais ici  $\Delta E$  n'est pas constant et de ce fait il n'existe pas de relation mathématique simple entre les différentes probabilités.

Transfert (V-V) résonnant

Pour un transfert (V-V) résonnant ( $\Delta E = 0$ ) l'équation (A.14) ne peut pas être utilisée car le dénominateur devient nul. SCHWARTZ, SLAWSKY, HERZFELD<sup>(46)</sup> ont calculé la probabilité pour ce cas elle est de la forme :

$$P_{v,v+1}^{n,n-1} = (T_{n,n-1})^2 (T_{v,v+1})^2 \frac{8\pi^2 mkT}{h^2} L^2 \quad (A.20)$$

Entre les probabilités on a la relation simple  $P_{v,v+1}^{n,n-1} = n(v+1)P_{0-1}^{1-0}$ .

DISCUSSION.

La résolution par la méthode des ondes distordues comporte trois approximations. Nous avons tout d'abord utilisé un potentiel exponentiel exclusivement répulsif en négligeant les effets des forces attractives à longue distance ensuite nous avons considéré l'oscillateur harmonique et la troisième approximation est la base du calcul

par cette méthode ; c'est-à-dire que dans l'équation (A.3) nous considérons que les fonctions d'onde de diffusion inélastique sont négligeables devant l'onde incidente et l'onde réfléchie élastiquement. Cela revient à affirmer que les probabilités de transition doivent être petites.

La résolution de l'équation de SCHRÖDINGER peut être effectuée par la méthode de l'onde distordue, ou par la méthode dite "exacte" proposée par DON SECREST et B.R. JOHNSON<sup>(77)</sup> qui utilise la résolution à l'aide des fonctions de GREEN ; dans ce cas là le terme de diffusion inélastique n'est plus négligé dans l'équation (A.3). Ainsi les probabilités SSH seront supérieures aux probabilités exactes. Le traitement mathématique par cette méthode est beaucoup plus complexe et le traitement numérique en est délicat, de telle manière que cette méthode n'est pas un outil facilement utilisable par l'expérimentateur. Ces auteurs ont traité le problème pour différentes valeurs des paramètres moléculaires (masse de collision, paramètre d'interactions, énergie mise en jeu). La comparaison est faite avec les résultats de la théorie de l'onde distordue, ils constatent que les résultats exacts diffèrent des résultats SSH d'un facteur indépendant de l'énergie mise en jeu, excepté aux très hautes énergies où la méthode SSH devient inutilisable car les probabilités deviennent supérieures à 1. Ce facteur d'écart dépend de la valeur du paramètre de masse  $M = m\sigma^2/\mu$ . Celui-ci a été obtenu dans l'équation (A.2) après le changement de variable, il permet de traiter le choc d'une particule A de masse  $m_A$  avec un oscillateur BC de masse  $(m_B + m_C)$  comme le choc d'un oscillateur de paramètre de masse 1 avec une particule de paramètre de masse M. Par la méthode de l'onde distordue on considère qu'au cours du choc la coordonnée de vibration est peu perturbée ce qui nous permet d'écrire l'équation (A.6'). En fait KELLEY et WOLFSBERG<sup>(5)</sup>, dans leur traitement semi-classique qui utilise la même approximation, ont montré que pour une valeur du paramètre de masse M inférieure à l'unité la vibration est peu perturbée. Par contre pour une valeur de M proche de l'unité ou supérieure, ils remarquent qu'au cours du choc l'oscillateur BC est fortement comprimé, ceci est indépendant de l'efficacité du transfert d'énergie. Dans ce dernier cas la compression de BC est de l'ordre du paramètre d'interaction L. De ce fait la valeur des probabilités SSH est liée à la valeur exacte des calculs de SECREST et JOHNSON par la relation :

$$P_{\text{exacte}}^{1-0} = P_{\text{SSH}}^{1-0} \exp(-1,685 M)$$

Dans la comparaison de ces deux méthodes le potentiel d'interaction intermoléculaire est exponentiel et l'oscillateur harmonique

MIES<sup>(78)</sup> a montré que l'anharmonicité de l'oscillateur avait une grande influence sur la valeur des probabilités calculées, en effet lors d'une transition  $X_{n,n}$  est différent de  $X_{i,i}$  ; le facteur correctif calculé par ROBERTS<sup>(79)</sup> dans le cas de la théorie SSH est de la forme  $F = (1 - \frac{3}{4} M)^2$  il faudrait donc corriger les valeurs obtenues précédemment dans le cas des deux théories SSH et exactes.

Les deux corrections proposées portent sur le même facteur  $M$  ; et l'influence des corrections a pour but de diminuer les probabilités de transfert d'énergie obtenue, un effet semblable est obtenu lorsqu'on augmente la masse réduite de collision  $m$ . Il semble donc que la théorie des transferts d'énergie vibrationnelle présente un défaut de masse dans l'élaboration du calcul.

Nous avons utilisé un potentiel exclusivement répulsif pour calculer les probabilités de transfert d'énergie et nous avons présenté précédemment dans le calcul de ce potentiel la méthode proposée par SSH pour tenir compte des forces attractives. Celle-ci consiste à augmenter la valeur de l'énergie des particules incidentes de la valeur de la profondeur du puits de potentiel LENNARD-JONES.

WAGNER et Mc KOY<sup>(74)</sup> ont étudié l'influence des forces attractives sur les probabilités de transfert. Pour cela ils comparent les résultats de la théorie SSH (potentiel répulsif) au calcul mené en utilisant un potentiel de LENNARD-JONES. Ils observent alors que dans le domaine des hautes énergies et donc des hautes températures les valeurs obtenues par les deux méthodes concordent ; par contre aux faibles énergies les probabilités SSH s'écartent des probabilités LENNARD-JONES. Cela résulte du fait que le puits de potentiel a moins d'influence aux hautes énergies où  $(D \ll kT)$  alors que dans le domaine des faibles énergies nous avons  $D \# kT$  de telle sorte que la profondeur du puits intervient alors de manière importante. Ces auteurs concluent donc qu'aux basses températures la théorie SSH ne permet pas de calculer la profondeur des puits de potentiel et inversement pour le cas que nous étudions il sera délicat d'obtenir une bonne corrélation entre les résultats ex-

périmentaux et théoriques ces derniers étant calculés à partir des paramètres des potentiels d'interaction de LENNARD-JONES donnés par HIRSCHFELDER, CURTISS, BIRD<sup>(80)</sup>.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) SASWATI DATTA, R.J. ANDERSON, R.N. ZARE *J. Chem. Phys.*, (1971), 68, 5505.
- (2) E.E. NIKITIN *Optics and Spectroscopy* (1960), 2, 8.
- (3) E.E. NIKITIN *Mol. Phys.*, (1963-64), 7, 389.
- (4) F.H. MIES *J. Chem. Phys.*, (1965), 42, 2709.
- (5) J.D. KELLEY, M. WOLFSBERG *J. Phys. Chem.*, (1967), 71, 2373.
- (6) R.N. SCHWARTZ, K.F. HERZFELD *J. Chem. Phys.*, (1954), 22, 767.
- (7) K. TAKAYANAGI *Prog. Theor. Phys. (Kyoto)* (1952), 8, 497.
- (8) C. ZENER *Phys. Rev.*, (1931), 37, 556.
- (9) J.E. JORDAN, I. AMDUR *J. Chem. Phys.*, (1967), 46, 165.
- (10) N. BASCO, A.B. CALLEAR, R.G.W. NORRISH *Proc. Roy. Soc.*, (1961), A260, 459.
- (11) N. BASCO, A.B. CALLEAR, R.G.W. NORRISH *Proc. Roy. Soc.*, (1962), A269, 180.
- (12) A.B. CALLEAR *Disc. Farad. Soc.*, (1962), 33, 28.
- (13) J. BILLINGSLEY, A.B. CALLEAR *Trans. Farad. Soc.*, (1971), 67, 257.
- (14) J. BILLINGSLEY, A.B. CALLEAR *Nature*, (1969), 221, 1136.
- (15) J. BILLINGSLEY, A.B. CALLEAR *Nature*, (1969), 224, 687.
- (16) N. BASCO, R.G.W. NORRISH *Proc. Roy. Soc.*, (1962), A268, 291.
- (17) A.B. CALLEAR *Proc. Roy. Soc.*, (1963), A276, 401.
- (18) A.B. CALLEAR, W.J.R. TYERMAN *Trans. Farad. Soc.*, (1965), 61, 2395.
- (19) K.L. WRAY, J.D. TEARE *J. Chem. Phys.*, (1961), 36, 2582.

- (20) K.L. WRAY J. Chem. Phys., (1962), 36, 2597.
- (21) G. KAMIMOTO, H. MATSUI J. Chem. Phys., (1970), 53, 3987.
- (22) A.G. GAYDON, I.R. HURLE "The Shock Tube in High temperature  
Chemical Physics" 1963 Chapman et Hall  
L.T.D. London.
- (23) F. ROBBEN J. Chem. Phys., (1959), 31, 420.
- (24) R.C. MILLIKAN J. Chem. Phys., (1964), 40, 2594.
- (25) H.O. KNESER, H.J. BAUER, H. KOSCHE J. Acoust. Soc. Am., (1967)  
41, 1029.
- (26) J.D. LAMBERT, R. SALTER Proc. Roy. Soc., (1957), A243, 78.
- (27) J.C. STEPHENSON J. Chem. Phys., (1973), 59, 1523.
- (28) J.C. STEPHENSON J. Chem. Phys., (1974), 60, 4289.
- (29) B.M. HOPKINS, H.L. CHEN J. Chem. Phys., (1972), 57, 3161.
- (30) P.F. ZITTEL, C.B. MOORE J. Chem. Phys., (1973), 58, 2922.
- (31) J.U. WHITE J. Opt. Soc. Am., (1942), 32, 285.
- (32) M. CLERC Rev. Sc. Inst., (1965), 36, 1160.
- (33) A.B. CALLEAR, I.W.M. SMITH Trans. Faraday Soc., (1963), 59, 1720.
- (34) C.W. ALLEN Astrophysical Quantities 2<sup>nd</sup> ed. (1955)  
Athlone Press (G.B.)
- (35) A.C.G. MITCHELL, M.W. ZEMANSKY Resonance Radiation and Excited  
Atoms (1934) Cambridge At University Press.
- (36) W.M. ELSASSER Phys. Rev., (1938), 54, 126.
- (37) J.R. NIELSEN Rev. Mod. Phys., (1944), 16, 307.
- (38) "The Middle Ultraviolet its Science and Technology" GREEN Editor  
Wiley ( ).
- (39) "Physics of atomic Collisions" J.B. HASTED (1964) London  
Butterworths.
- (40) F.C. FEHSENFELD, A.L. SCHMELTEKOPF, P.D. GOLDAN, H.I. SCHIFF,  
E.E. FERGUSON J. Chem. Phys., (1966), 44, 4037.
- (41) J.A. COXON, M.A.A. CLYNE Chemical Physics, (1975), 7, 255.
- (42) A.L. SCHMELTEKOPF, F.C. FEHSENFELD J. Chem. Phys., (1970), 53, 3173.

- (43) "Electronics and Ionic Impact Phenomena" Vol. 3, "Slow collisions of Heavy particles" (1970) H.S.W. MASSEY Oxford University Press.
- (44) G. SALVETAT Unpublished Result.
- (45) G.J. SCHULZ Rev. Mod. Phys., (1973), 45, 423.
- (46) R.N. SCHWARTZ, Z.I. SLAWSKY, K.F. HERZFELD J. Chem. Phys., (1952), 20, 1591.
- (47) C.J. HOCHANADEL, J.A. GHORMLEY J. Chem. Phys., (1969), 50, 3075.
- (48) A.B. CALLEAR, G.J. WILLIAMS Trans. Farad. Soc., (1966), 62, 2030.
- (49) A.B. CALLEAR Applied Optics second supplement Laser (1965), 145.
- (50) J. BILLINGSLEY, A.B. CALLEAR Trans. Farad. Soc., (1971), 67, 589.
- (51) C.R. BOXALL, J.P. SIMONS Proc. Roy. Soc., (1972), A328, 515.
- (52) G. HANCOCK, I.W.M. SMITH Appl. Opt., (1971), 10, 1827.
- (53) S.J. SILVERS, C.L. CHIU J. Chem. Phys., (1972), 56, 5669.
- (54) P. FOWLES, M. DESORGO, A.J. YARWOOD, O.P. STRAUZ, H.E. GUNNING J.A.C.S., (1967), 89, 1352.
- (55) R.J. DONOVAN, L.J. KIRSCH, D. HUSAIN Trans. Farad. Soc., (1970) 66, 774.
- (56) G. PORTER Proc. Roy. Soc., (1950), A200, 284.
- (57) K.F. HERZFELD, T.A. LITOVITZ "Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves" (1959) Academic Press N.Y. and London.
- (58) KE. SHULER J. Chem. Phys., (1960), 32, 1692.
- (59) K.N.C. BRAY J. Phys. B (Proc. Phys. Soc.) serie 2, (1968) 705.
- (59a) C.F. ZITLAU, W.M. MOORE J. Chem. Phys., (1968), 49, 1255.
- (60) P. FELENBOK Proc. Phys. Soc., (1965), 86, 676.
- (61) M. COUCHOURON J. de Phys., (1973), 34, 687.
- (62) D.C. RICHMAN, R.C. MILLIKAN J. Chem. Phys., (1974), 61, 4263.
- (63) M.A. KOVACS J. Chem. Phys., (1973), 58, 4704.
- (64) I.W.M. SMITH Trans. Farad. Soc., (1968), 64, 3183.
- (65) K.E. SHULER, E.W. MONTROLL J. Chem. Phys., (1957), 26, 454.
- (66) C. MORLEY, I.W.M. SMITH Trans. Farad. Soc., (1971), 67, 2575.

- (67) F.J. WRIGHT J. Chem. Phys., (1960), 64, 1648.
- (68) G. HANCOCK, I.W. SMITH Trans. Farad. Soc., (1971), 67, 2586.
- (69) HAO-LIN-CHEN, C.B. MOORE J. Chem. Phys., (1971), 54, 4072.
- (70) HAO-LIN-CHEN J. Chem. Phys., (1971), 55, 5551.
- (71) R.C. MILLIKAN J. Chem. Phys., (1963), 38, 2855.
- (72) D.J. MILLER, R.C. MILLIKAN J. Chem. Phys., (1970), 53, 3384.
- (73) D.H. RANK, P. SITARAM, W.A. GLICKMAN, T.A. WIGGINS  
J. Chem. Phys., (1963), 39, 2673.
- (74) A.F. WAGNER, V.McKOY J. Chem. Phys., (1973), 58, 5561.
- (75) D. RAPP, T.E. SHARP J. Chem. Phys., (1963), 38, 2641.
- (76) J.M. JACKSON, N.F. MOTT Proc. Roy. Soc., (1932), A137, 703.
- (77) DON SECREST, B.R. JOHNSON J. Chem. Phys., (1966), 45, 4556.
- (78) F.H. MIES J. Chem. Phys., (1964), 40, 1962.
- (79) R.E. ROBERTS J. Chem. Phys., (1971), 55, 100.
- (80) HIRSCHFELDER, CURTISS, BIRD "Molecular Theory of Gases and Liquids.

*Manuscrit reçu le 15 décembre 1976*

Vu et approuvé  
ORSAY, le 26 mai 1976

Les Membres du Jury

Michel Mignot  
V. J. J. J.  
Berthe  
Maretz