



HAL
open science

Étude optico-acoustique de la relaxation vibrationnelle de CH₄(ν_2 , ν_4) dans les chocs CH₄-CH₄ et CH₄-monoatomiques

M. Huetz-Aubert, F. Lepoutre, G. Louis

► **To cite this version:**

M. Huetz-Aubert, F. Lepoutre, G. Louis. Étude optico-acoustique de la relaxation vibrationnelle de CH₄(ν_2 , ν_4) dans les chocs CH₄-CH₄ et CH₄-monoatomiques. *Journal de Physique*, 1977, 38 (3), pp.283-290. 10.1051/jphys:01977003803028300 . jpa-00208587

HAL Id: jpa-00208587

<https://hal.science/jpa-00208587>

Submitted on 4 Feb 2008

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

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

Classification
 Physics Abstracts
 5.480 — 5.484

ÉTUDE OPTICO-ACOUSTIQUE DE LA RELAXATION VIBRATIONNELLE DE $\text{CH}_4(\nu_2, \nu_4)$ DANS LES CHOCS $\text{CH}_4\text{-CH}_4$ ET $\text{CH}_4\text{-MONOATOMIQUES}$

M. HUETZ-AUBERT, F. LEPOUTRE et G. LOUIS

Groupe de Recherches Thermiques du C.N.R.S. Ecole Centrale des Arts et Manufactures,
 92290 Châtenay Malabry, France

(Reçu le 29 septembre 1976, accepté le 3 décembre 1976)

Résumé. — Les échanges collisionnels d'énergie entre les deux premiers niveaux (ν_2, ν_4) de vibration de CH_4 et les degrés de translation-rotation sont étudiés expérimentalement par la méthode du spectrophone. Le montage expérimental est décrit et les constantes de vitesse vibration-translation des niveaux ν_2, ν_4 sont déterminées pour les collisions $\text{CH}_4\text{-CH}_4$ et $\text{CH}_4\text{-M}$ avec $\text{M} = \text{He, Ne, Ar, Kr, Xe}$. On obtient également un majorant de la constante de vitesse vibration-vibration entre ν_2 et ν_4 . Les résultats expérimentaux sont confrontés aux valeurs calculées à l'aide de trois modèles théoriques différents, et aux données de la bibliographie. Une comparaison avec les modes (b) et (s) de CO_2 permet de confirmer certaines hypothèses relatives à ce gaz.

Abstract. — The energy transfer between the first two vibrational levels (ν_2, ν_4) of CH_4 and the translational-rotational degrees of freedom is studied experimentally by using the spectrophone method. The experimental set-up is described and the vibration-translation rate constants of ν_2, ν_4 levels are determined for the collisions $\text{CH}_4\text{-CH}_4$ and $\text{CH}_4\text{-M}$ with $\text{M} = \text{He, Ne, Ar, Kr, Xe}$. An overvaluation of the vibration-vibration rate constant between ν_2 and ν_4 is given. The experimental results are compared to the values computed from three theoretical models and to bibliographical data. The results here confirm some assumptions which have been made previously on a theoretical model of the modes (b) and (s) of CO_2 .

1. Introduction. — Pour étudier la relaxation collisionnelle de vibration des molécules polyatomiques, certaines méthodes expérimentales utilisent l'excitation d'une bande de vibration-rotation par absorption d'un rayonnement infrarouge. Le retour à l'équilibre est le plus souvent suivi en observant la décroissance de l'intensité de fluorescence de cette même bande ou d'une autre [1]. Une autre possibilité qui consiste à repérer l'évolution dans le temps d'un paramètre, comme la pression, lié à l'énergie de translation, est exploitée dans la méthode du spectrophone [2]. Le gaz d'étude, placé dans une cellule de petites dimensions, absorbe un rayonnement infrarouge, modulé en amplitude et de longueur d'onde correspondant au centre d'une bande de vibration rotation. La dégradation de l'énergie vibrationnelle ainsi emmagasinée, en énergie cinétique de translation rotation au moyen des chocs intermoléculaires, se traduit par une modulation de la pression du gaz à la fréquence du rayonnement exciteur; le son créé est détecté par un microphone très sensible. Le déphasage ψ entre les deux signaux radiatif et sonore permet

d'atteindre certaines constantes de désexcitation collisionnelle.

Un article précédent indiquait les résultats obtenus avec un spectrophone pour CO_2 pur et mélangé aux différents gaz monoatomiques [3]. Nous avons, en particulier, déterminé les échanges prépondérants entre la vibration antisymétrique de CO_2 , excitée par le rayonnement infrarouge incident, et les différents niveaux des vibrations transversale (b) et symétrique (s), supposées groupées en un mode unique (bs). Nous présentons ici une étude sur les vibrations transversales ν_2, ν_4 de CH_4 , orientée vers plusieurs buts :

— Les déterminations faites par fluorescence utilisent toujours l'excitation de la vibration antisymétrique ν_3 , mettant ainsi en œuvre plusieurs échanges collisionnels simultanés [4]; on en déduit, entre autres, la constante de désexcitation du niveau ν_4 . Il nous a semblé intéressant de vérifier si une excitation directe de ce dernier et une technique différente conduisaient à des résultats concordants.

— Dans le cadre même de la méthode du spectrophone, une comparaison entre la mesure du déphasage ψ que nous avons faite et celle, récente, réalisée à partir de l'amplitude [5] est intéressante car elle confirme la meilleure sensibilité du déphasage ψ aux paramètres de relaxation, ce que nous avons déjà suggéré [3].

— Il faut aussi constater que les données de la bibliographie, concernant les chocs CH_4 -monoatomiques lourds, sont peu nombreuses et souvent très imprécises. Il importait donc de contribuer, par ce travail, à mieux connaître ces collisions, d'autant plus significatives que l'on sait la grande importance des transferts vibration-rotation dans le cas du méthane.

— L'interprétation des expériences est souvent basée sur l'hypothèse d'un équilibre de Boltzmann ou de Treanor [6] entre certains niveaux ou modes ; c'est ainsi qu'il paraît naturel d'associer *a priori* les deux niveaux inférieurs ν_2, ν_4 de CH_4 ; nous avons voulu voir dans quelles limites une telle position se justifie, les constatations faites dans le cas simple de CH_4 pouvant ensuite être généralisées et étendues à des modèles plus compliqués comme celui adopté pour les modes b, s de CO_2 [3].

2. Montage expérimental. Acquisition des données.

— L'ensemble expérimental, déjà décrit en détail [3], comprend essentiellement les éléments suivants :

— L'émetteur thermique d'infrarouge est constitué par un filament de Nernst à 1 800 K ; le faisceau lumineux, rendu parallèle par un miroir cylindrique, traverse un modulateur mécanique, de fréquence f réglable entre 100 et 5 000 Hz, puis un filtre interférentiel dont la transmission est maximum (50 %) au centre de la bande de vibration-rotation choisie.

— La cellule du spectrophone où est irradié le gaz est un cylindre de 8 cm³ environ, muni d'une fenêtre en fluorine, d'une vanne de pompage à fort débit, et d'un microphone capacitif type B et K 4144 de sensibilité 4,50 mV/ μbar [7] (Fig. 1). Les gaz sont fournis par l'AIR LIQUIDE qui assure pour le méthane une pureté de 99,999 5 %. Les principales impuretés sont : $\text{H}_2\text{O} < 2$ ppm, $\text{N}_2 < 2$ ppm ; la teneur de CH_4 en autres hydrocarbures saturés est inférieure à 0,1 ppm. Les monoatomiques ont des teneurs en éthane toujours inférieures à 1 ppm, les cas les plus défavorables étant ceux du krypton et du xénon. Dans ces conditions, la désexcitation du méthane par l'éthane, caractérisée par un temps de relaxation de 6×10^{-9} μs à la pression atmosphérique [8] est négligeable ; il en est de même *a fortiori* pour les autres impuretés.

— Un système électronique par détection synchrone mesure le déphasage entre le signal sonore bruité issu du microphone et un signal de référence, en relation de phase constante avec le faisceau infrarouge modulé.

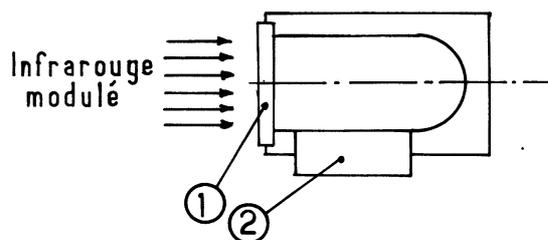


FIG. 1a. — Schéma de principe ; ① fenêtre transparente dans l'infrarouge ; ② microphone.

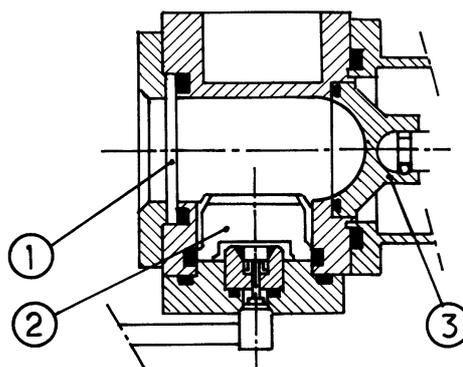


FIG. 1b. — Coupe du spectrophone. ① Fenêtre en fluorine ; ② microphone capacitif B & K type 4144 ; ③ vanne de pompage à fort débit.

Le montage électrique, schématisé figure 2a) et utilisé dans les premières expériences, comporte les éléments suivants :

— Dans la voie mesure de la détection synchrone, pénètre le signal sonore préalablement amplifié et filtré.

— La voie référence est réservée au signal lié à l'excitation lumineuse ; sa phase peut être modifiée de $\Delta\psi'$ par passage dans un déphaseur.

— La détection synchrone effectue le produit du signal de référence par le signal à mesurer puis intègre le résultat. Le signal continu ainsi obtenu est proportionnel au cosinus du déphasage entre les deux grandeurs multipliées. La lecture d'un appareil de zéro permet donc, en commandant manuellement le déphaseur, d'obtenir une quadrature de phase. Il suffit alors de lire $\Delta\psi'$ au déphaseur pour obtenir $\Delta\psi$:

$$\Delta\psi = \pi/2 - \Delta\psi' . \quad (1)$$

Malgré le bien-fondé de son principe, cette méthode présente des inconvénients dans son utilisation. Elle exige en effet l'intervention permanente de l'opérateur ; les résultats expérimentaux se présentent sous forme numérique et les erreurs expérimentales sont difficiles à évaluer.

Pour l'étude de CH_4 , un asservissement de la détection synchrone a été réalisé selon le schéma de la figure 2b ; on utilise essentiellement le fait que le déphaseur est en réalité un convertisseur tension-phase de sensibilité 5 degrés par volt. Au lieu de

commander le déphasage $\Delta\psi'$ manuellement, on applique à l'entrée du convertisseur la tension résultant de la comparaison entre le signal continu de sortie de la détection synchrone et une tension de référence nulle ; ainsi, à tout instant, la relation (1) est réalisée, et la sortie du convertisseur donne directement $\Delta\psi'$, donc $\Delta\psi$. Cette tension $\Delta\psi$ est envoyée sur la voie y d'un enregistreur, tandis qu'en x est imposée une tension proportionnelle à la pression P du gaz. Une variation continue, très lente, de P permet donc d'obtenir directement un graphique expérimental donnant $\Delta\psi = f(P)$. Le graphique est ensuite placé sur la table traçante d'un ordinateur programmé avec l'équation établie théoriquement et donnant $\Delta\psi = f(P)$ dans les conditions expérimentales réalisées (voir prochain paragraphe). La comparaison entre les courbes théoriques et expérimentales permet d'atteindre par une méthode des moindres carrés un encadrement des constantes de relaxation et, par conséquent, de connaître la précision des résultats.

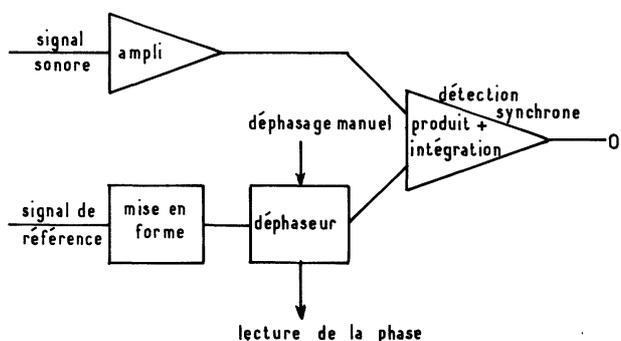


FIG. 2a. — Montage électrique pour la mesure point par point.

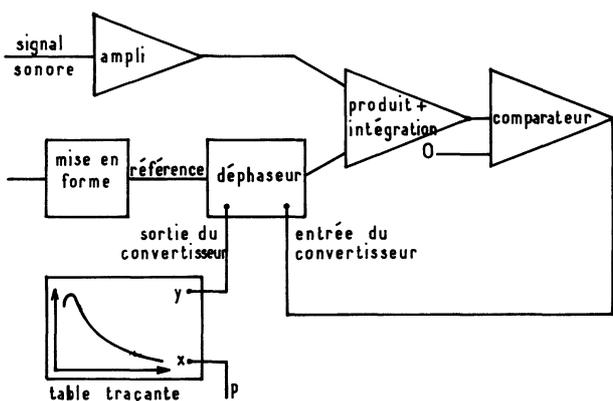


FIG. 2b. — Montage électrique pour l'enregistrement automatique des résultats expérimentaux.

3. Equations de relaxation relatives aux deux premiers niveaux ν_4 , ν_2 de CH₄. — L'excitation du rayonnement incident augmente la population du premier niveau de la vibration transversale active en infrarouge ν_4 ($1\,306\text{ cm}^{-1}$). Le second niveau ν_2 se trouve à $1\,533\text{ cm}^{-1}$; l'influence des suivants, situés à plus de $2\,500\text{ cm}^{-1}$ est négligeable (erreur inférieure

au millième). Le modèle théorique est donc limité à trois réservoirs d'énergie, constitués par les deux vibrations, transversale active, transversale inactive, et par les degrés de translation-rotation supposés en équilibre entre eux [9]. L'écart d'énergie (227 cm^{-1}) entre ν_2 et ν_4 est supérieur à celui (100 cm^{-1}) séparant les niveaux $(02^0\,0, 10^0\,0)_I$ et $(02^0\,0, 10^0\,0)_{II}$ de CO₂, mais il reste du même ordre de grandeur. Or, rappelons que, dans le modèle adopté pour CO₂ [10], les modes (b) et (s), de fréquences respectives ν_b, ν_s , fortement couplés par la résonance de Fermi : $\nu_s \approx 2\nu_b$, sont confondus en un mode unique (b, s) avec une répartition boltzmanienne caractérisée par une température unique T_{bs} . On peut donc se demander si, pour CH₄, les réservoirs ν_2, ν_4 évoluent séparément (cas I), se maintiennent en équilibre mutuel type Treanor avec deux températures différentes (cas II) ou enfin constituent un seul niveau (cas III).

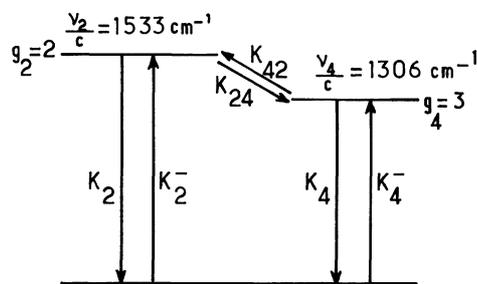
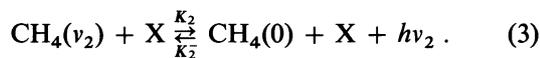
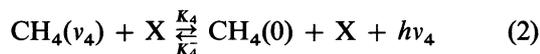


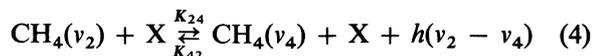
FIG. 3. — Schéma des deux premiers niveaux de CH₄. Les nombres d'onde $\frac{\nu}{c}$ sont exprimés en cm^{-1} ; g représente la dégénérescence ; la vibration ν_2 est inactive en infrarouge, la vibration ν_4 active.

Les réactions collisionnelles schématisées figure 3 sont de deux types :

— Vibration-translation, V-T :



— Vibration-vibration V-V :



X désigne CH₄ ou une molécule quelconque dont l'état quantique reste inchangé. Les échanges (2), (3), (4) conduisent, pour les populations respectives n_2, n_4 des deux niveaux ν_2, ν_4 , aux équations d'évolution par collisions (indice coll) :

$$\left(\frac{\partial n_4}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = (\chi_4 + \chi_{42})(n_4^0 - n_4) - \chi_{24}(n_2^0 - n_2) \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial n_2}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = (\chi_2 + \chi_{24})(n_2^0 - n_2) - \chi_{42}(n_4^0 - n_4) \quad (6)$$

où :

$$\begin{aligned}\chi_4 &= K_4 n + K'_4 m \\ \chi_2 &= K_2 n + K'_2 m \\ \chi_{42} &= K_{42} n + K'_{42} m \\ \chi_{24} &= \frac{n_4^0}{n_2^0} \chi_{42}\end{aligned}$$

n , m représentent respectivement le nombre de molécules CH_4 et d'atomes M dans les mélanges $\text{CH}_4\text{-M}$. Les constantes K correspondent à $\text{X} = \text{CH}_4$ et les constantes K' à $\text{X} = \text{M}$. Les exposants « 0 » affectent les populations ou énergies en équilibre avec la translation-rotation caractérisée par la température T .

Dans ce modèle rigoureux de CH_4 (cas I), les énergies des deux vibrations évoluent selon :

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial e_4}{\partial t}\right)_{\text{coll}} &= \xi_4(e_4^0 - e_4) - \sigma_4(e_2^0 - e_2) \\ \left(\frac{\partial e_2}{\partial t}\right)_{\text{coll}} &= \xi_2(e_2^0 - e_2) - \sigma_2(e_4^0 - e_4)\end{aligned}\quad (7)$$

en posant ici :

$$\begin{aligned}\xi_4 &= \chi_4 + \chi_{42} \\ \sigma_4 &= \chi_{42} \frac{\hat{C}_4}{\hat{C}_2} \frac{v_2}{v_4}\end{aligned}$$

$$\xi_2 = \chi_2 + \chi_{42} \left(\frac{v_2}{v_4}\right)^2 \frac{\hat{C}_4}{\hat{C}_2} \quad (8)$$

$$\sigma_2 = \chi_{42} \frac{v_2}{v_4}.$$

Les chaleurs molaires \hat{C}_4 et \hat{C}_2 relatives aux vibrations v_2 et v_4 tiennent compte de la concentration x_{M} en monoatomique du mélange $\text{CH}_4\text{-M}$ comme l'indique le symbole $\hat{\cdot}$. Les équations (7) sont identiques à celles obtenues pour les énergies e_a de la vibration anti-symétrique (a) et e_{bs} du mode (b, s) de CO_2 [3]. Ce résultat est évidemment normal puisque (a), (bs) et l'ensemble translation-rotation constituent également un système à 3 réservoirs.

Si on suppose que le terme fondamental du flux radiatif s'écrit :

$$\varphi_{\text{R}} = A \exp(j\omega t)$$

la pression dynamique P_e créée dans la cellule est donnée par :

$$P_e = \Pi \exp\left[j\left(\omega t + \frac{\pi}{2} - \psi\right)\right].$$

Les équations (7) associées à la conservation de l'énergie dans la cellule du spectrophone, conduisent alors au déphasage ψ , soit :

$$\text{tg } \psi = \omega \frac{(\xi_4 \xi_2 - \sigma_4 \sigma_2) \left[\frac{\hat{C}_{\text{ve}}}{\hat{C}_v} (\xi_2 + \xi_4) + \frac{\hat{C}_2}{\hat{C}_v} (\xi_2 - \sigma_4) + \left(\frac{\hat{C}_4}{\hat{C}_v} - 1\right) (\xi_4 - \sigma_2) \right] + \omega^2 \frac{\hat{C}_{\text{ve}}}{\hat{C}_v} (\xi_4 - \sigma_2)}{(\xi_4 \xi_2 - \sigma_4 \sigma_2)^2 + \omega^2 \left\{ (\xi_4 - \sigma_2) \left[\frac{\hat{C}_{\text{ve}}}{\hat{C}_v} (\xi_2 + \xi_4) + \frac{\hat{C}_2}{\hat{C}_v} (\xi_2 - \sigma_4) + \frac{\hat{C}_4}{\hat{C}_v} (\xi_4 - \sigma_2) \right] - \frac{\hat{C}_{\text{ve}}}{\hat{C}_v} (\xi_4 \xi_2 - \sigma_4 \sigma_2) \right\}} \quad (9)$$

où \hat{C}_{ve} est la chaleur molaire de translation-rotation et :

$$\hat{C}_v = \hat{C}_{\text{ve}} + \hat{C}_2 + \hat{C}_4.$$

L'écart $\Delta\psi$ est lié à ψ par :

$$\Delta\psi = \psi - \psi_0$$

ψ_0 étant la valeur de ψ pour la pression maximale de remplissage dans une expérience donnée.

Les calculs théoriques de Stretton [11] et certains résultats expérimentaux [12] conduisent à attribuer à la constante de vitesse K_{42} une valeur environ mille fois plus grande que celles de K_2 ou K_4 . Dans ces conditions, on peut supposer (cas II) l'échange (4) suffisamment rapide pour maintenir à chaque instant l'équilibre entre les populations des niveaux v_2 , v_4 au cours des évolutions subies par le gaz. Ceci revient à écrire la relation dite de Treanor [6] :

$$\frac{n_4}{n_4^0} = \frac{n_2}{n_2^0} \quad (10)$$

ou, en introduisant les températures T_4 , T_2 respectives des réservoirs v_4 , v_2 :

$$h\nu_4 \left[\frac{1}{T_4} - \frac{1}{T} \right] = h\nu_2 \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T} \right]. \quad (11)$$

Il faut bien remarquer que (10) n'entraîne pas pour autant la nullité du terme R correspondant à la transition V-V dans les équations (5) et (6), soit :

$$R = \chi_{42} \left[(n_4^0 - n_4) - \frac{n_4^0}{n_2^0} (n_2^0 - n_2) \right].$$

En effet, la relation (10) doit être considérée comme une limite qui fait tendre la parenthèse de R vers 0 lorsque χ_{42} devient infini ; R est donc une forme indéterminée que l'on peut calculer, comme dans le cas de CO₂ [10], ce qui permet de réduire (7) à une seule équation et conduit au déphasage :

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{\frac{\omega}{\tau} \left[\left(\frac{\frac{v_2 + \frac{n_4^0}{n_2^0}}{v_4 + \frac{n_4^0}{n_2^0}}}{1 + \frac{n_4^0}{n_2^0}} \right) \left(1 - \frac{\hat{C}_2}{\hat{C}_v} \frac{v_4}{v_2} - \frac{\hat{C}_4}{\hat{C}_v} \right) \right]}{\left(\frac{1}{\tau} \right)^2 + \omega^2 \frac{1 - \frac{v_2}{v_4}}{\left(1 + \frac{n_4^0}{n_2^0} \right)^2} \left[1 - \frac{\hat{C}_2}{\hat{C}_v} - \frac{\hat{C}_4}{\hat{C}_v} \frac{v_2}{v_4} + \frac{n_4^0}{n_2^0} \left(1 - \frac{\hat{C}_2}{\hat{C}_v} \frac{v_4}{v_2} - \frac{\hat{C}_4}{\hat{C}_v} \right) \right]} \quad (12)$$

où :

$$\tau = \frac{1 + \frac{n_4^0}{n_2^0}}{\chi_2 + \chi_4 \frac{n_4^0}{n_2^0}}. \quad (13)$$

Notons que l'expression (12) peut également être obtenue directement à partir de (9) en posant :

$$\chi_{42} \gg \chi_2 \text{ et } \chi_4 \quad (14)$$

conformément à l'hypothèse faite dans ce cas II. Quoiqu'il en soit, le déphasage ψ (12) ne dépend que du groupement τ de χ_2 et de χ_4 . Le dépouillement des résultats expérimentaux par (12) ne permet donc pas d'obtenir séparément χ_2 et χ_4 , contrairement à l'expression (9).

Enfin, l'hypothèse (cas III) la plus simple, mais aussi la plus restrictive, consiste à supposer les niveaux v_2 et v_4 confondus, donc à négliger la différence $h(v_2 - v_4)$, en posant d'après (11) :

$$T_4 \approx T_2 \neq T.$$

La température des réservoirs v_2, v_4 devient commune, comme dans le cas des modes (b), (s) de CO₂. On obtient alors pour le déphasage l'expression classique :

$$\operatorname{tg} \psi = \omega \tau' \quad (15)$$

avec :

$$\tau' = \frac{2}{\chi_2 + \chi_4}$$

τ' est le temps de relaxation du niveau unique auquel se trouvent réduits v_2, v_4 .

Si on compare les trois cas examinés ci-dessus, on constate que la différence entre (9), (12) et (14) est d'autant plus importante que ω est grand. Par ailleurs, l'utilisation de (9) peut conduire à la détermination des trois constantes de vitesse des échanges

(2), (3), (4) ; au contraire, (12) et (15) font intervenir des temps de relaxation τ et τ' qui dépendent, de manière différente du reste, uniquement des caractéristiques des deux premières réactions V-T dont le rôle n'est pas dissocié.

4. Influence des réactions V-V et V-T sur le déphasage mesuré au spectrophone. — Pour confronter les expressions théoriques du paragraphe précédent aux résultats expérimentaux, les valeurs numériques suivantes ont été utilisées pour CH₄ à 300 K :

$$\frac{n_4^0}{n_2^0} = 4,46 ; \quad \frac{C_v}{R} = 3,226 ; \quad \frac{C_2}{R} = 0,069 ;$$

$$\frac{C_4}{R} = 0,225 ; \quad \frac{C_{ve}}{R} = 2,932 .$$

Les temps de relaxation sont toujours rapportés à la pression atmosphérique.

La figure 4 montre, dans le cas de CH₄ pur, un enregistrement (courbe ①) du déphasage $\Delta\psi$ en fonction de la pression P de remplissage pour une fréquence $f = \omega/2\pi$ de 4 000 Hz ; comme dans toutes les expériences, la température est égale à 300 K. Le dépouillement de cette courbe ① avec le modèle théorique correspondant à l'équilibre de Treanor entre les populations n_2, n_4 (équation (12)) vérifie remarquablement l'expérience pour :

$$1,5 \leq \tau \leq 1,6 \mu\text{s} \quad (16)$$

à la pression atmosphérique. En adoptant cette valeur pour τ' dans l'expression (15), on note la même concordance (courbe ②) aux pressions P les plus élevées ($P > 70$ torr environ), mais un léger désaccord à basse pression. Quant au schéma complet à deux niveaux (équation (9)), si on admet $\tau_2 = 1/K_2 n$ et $\tau_4 = 1/K_4 n$ égaux à (16), deux cas peuvent se présenter selon le choix fait pour $K_{42} n = 1/\tau_{42}$:

— pour $K_{42} n \ll K_4 n, K_2 n$, soit $\tau_{42} = 1$ s par exemple, les expressions (9) et (15) conduisent aux mêmes déphasages (courbe ②). En effet, la population n_4 s'écarte sensiblement de n_4^0 sous l'effet du rayonnement infrarouge, mais l'échange (4) n'ayant pas le temps de se produire, n_2 reste sensiblement égal à n_2^0 ; seule, la constante de temps τ_4 caractérisant l'évolution de n_4 intervient donc;

— aux grandes valeurs de $K_{42} n$, telles que $\tau_{42} = 10^{-8}$ s, ce sont au contraire les courbes représentatives de (9) et (12) qui sont confondues, (courbe ①), ce qui est normal, l'hypothèse faite dans le cas II (14) se trouvant parfaitement justifiée.

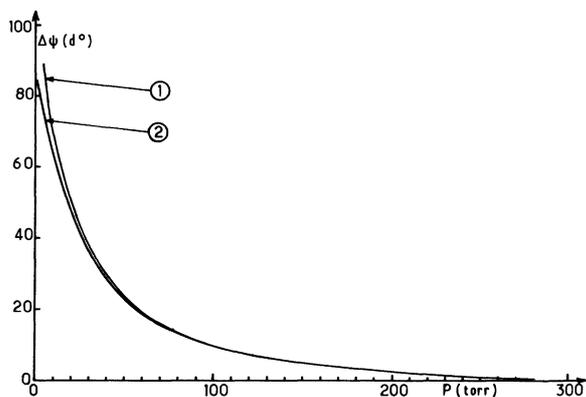


FIG. 4. — Comparaison entre les modèles théoriques et l'expérience dans CH_4 pur à $f = 4000$ Hz. ① Courbes calculées (équation (9) avec $\tau_{42} = 10^{-8}$ s, $1,5 \leq \tau_4 = \tau_2 \leq 1,6$ μs et équation (12) avec $1,5 \leq \tau \leq 1,6$ μs) et courbe expérimentale confondues; ② courbes calculées (équation (9) avec $\tau_{42} = 1$ s, $1,5 \leq \tau_4 = \tau_2 \leq 1,6$ μs et équation (15) avec $1,5 \leq \tau' \leq 1,6$ μs).

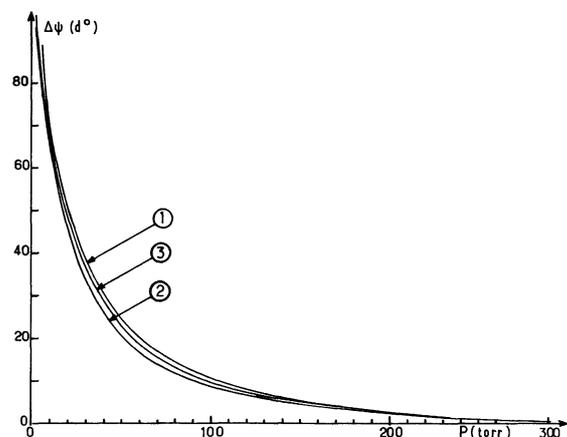


FIG. 5. — Comparaison entre les modèles théoriques et l'expérience pour CH_4 pur avec $f = 4000$ Hz. ① Modèle à trois réservoirs : équation (9) avec $\tau_{42} = 10^{-8}$ s, $\tau_4 = 1,3$ μs et $\tau_2 \gg \tau_4$; ② modèle à deux réservoirs : équation (12) avec $\tau_4 = 1,3$ μs et $\tau_2 \gg \tau_4$; ③ courbe expérimentale.

Il faut remarquer toutefois que, si les deux temps de relaxation V-T différaient notablement, tout en restant très supérieurs à τ_{42} , par exemple $\tau_2 \gg \tau_4 \gg \tau_{42}$, les modèles à trois et à deux réservoirs ne donneraient plus des résultats identiques, comme le montrent les courbes ① et ② de la figure 5 et s'écarteraient par ailleurs de la courbe ③ expérimentale. Un tel constat a déjà été fait dans l'interprétation des échanges $\text{CO}_2\text{-N}_2$; l'hypothèse d'un équilibre de Treanor entre les niveaux ($00^0 1$) de CO_2 et $v = 1$ de N_2 , séparés par un écart énergétique très faible (19 cm^{-1}) mais caractérisés par des constantes de désexcitation très différentes, n'a pu être adoptée [13].

Les remarques ci-dessus sont illustrées également par les figures 6 et 7. Lorsque $\tau_{42} = 10^{-8}$ s (Fig. 6), le déphasage calculé à l'aide de (9) est sensible aux valeurs de τ_2 et surtout de τ_4 qui a une influence prépondérante. Pour $\tau_{42} = 1$ s (Fig. 7), $\Delta\psi$ ne dépend plus que de τ_4 ; par ailleurs, la théorie et l'expérience ne s'accordent pas parfaitement aux basses pressions.

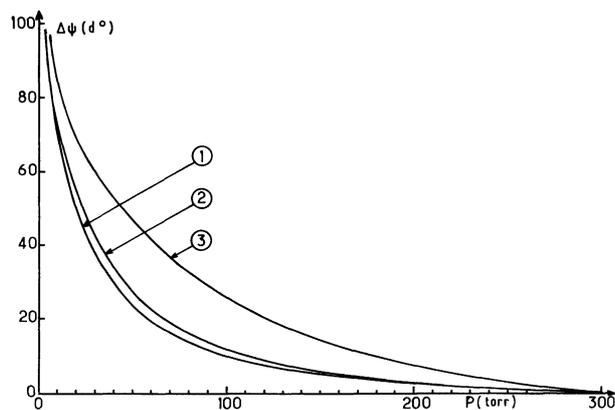


FIG. 6. — Influence de τ_4 et τ_2 dans le modèle à trois réservoirs (équation (9)) pour CH_4 pur avec $f = 4000$ Hz et $\tau_{42} = 10^{-8}$ s. ① Courbe calculée : $\tau_4 = 1,5$ μs , $\tau_2 = 1,5$ μs et courbe expérimentale confondues; ② courbe calculée : $\tau_4 = 1,5$ μs , $\tau_2 = 10$ μs ; ③ courbe calculée : $\tau_4 = 10$ μs , $\tau_2 = 1,5$ μs .

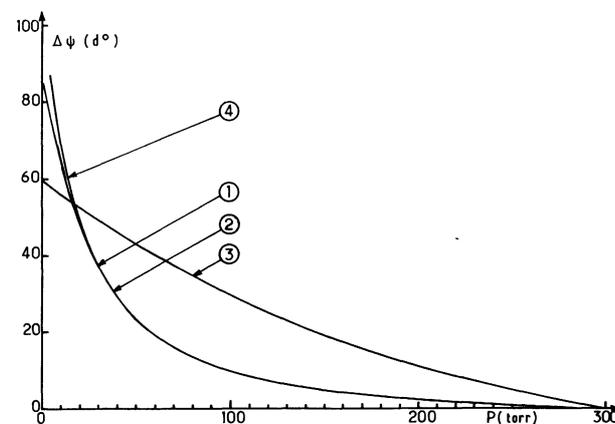


FIG. 7. — Influence de τ_4 et τ_2 dans le modèle à trois réservoirs (équation (9)) pour CH_4 pur avec $f = 4000$ Hz et $\tau_{42} = 1$ s. ① Courbe calculée : $\tau_4 = 1,5$ μs , $\tau_2 = 1,5$ μs ; ② courbe calculée : $\tau_4 = 1,5$ μs , $\tau_2 = 10$ μs ; ③ courbe calculée : $\tau_4 = 10$ μs , $\tau_2 = 1,5$ μs ; ④ courbe expérimentale.

Les confrontations précédentes montrent que l'analyse à l'aide de trois réservoirs confirme la faible valeur déjà proposée pour τ_{42} [11], [4], et conduit à $\tau_4 \approx \tau_2 \approx 1,5 \mu\text{s}$, sans toutefois permettre de déterminer mieux que l'ordre de grandeur de τ_{42} , ni d'atteindre séparément avec exactitude τ_4 et τ_2 . Dans ces conditions, l'hypothèse d'un équilibre de Treanor constitue la meilleure solution, la constante de temps τ étant alors déterminée avec une très bonne précision (16). Cependant, l'écart entre les différentes courbes de la figure 4 est faible ; de plus, l'approximation faite en négligeant la désexcitation des molécules par chocs avec les parois peut avoir une certaine influence à basse pression. Par conséquent, la simplification consistant à confondre les niveaux ν_2, ν_4 peut se justifier. Ces remarques confirment celles de C. B. Moore *et coll.* [12] qui ne peuvent déduire de leurs expériences de fluorescence si les populations des niveaux ν_3, ν_1 se maintiennent en équilibre mutuel ou si, au contraire, le niveau ν_1 n'est pas affecté par le déséquilibre de ν_3 ; l'écart $\nu_3 - \nu_1$ est très faible, égal à 103 cm^{-1} .

La figure 8 présente les conditions expérimentales minimums de fréquence $f = \omega/2\pi = 10^5 \text{ Hz}$, à

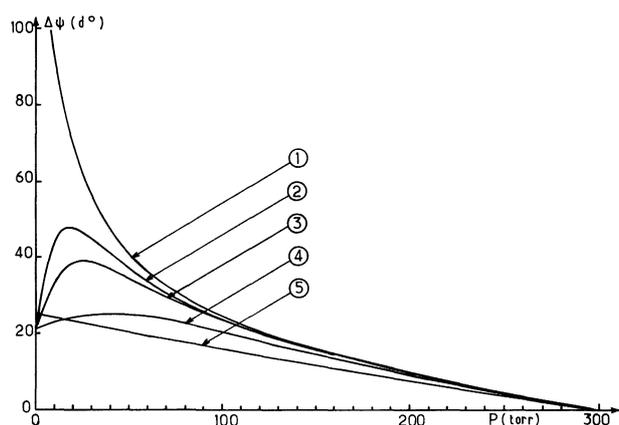


FIG. 8. — Influence de τ_{42} dans le modèle à trois réservoirs (équation 9) pour CH₄ pur avec $f = 10^5 \text{ Hz}$ et $\tau_4 = \tau_2 = 1,5 \mu\text{s}$. Courbes calculées : ① $\tau_{42} = 10^{-8} \text{ s}$; ② $\tau_{42} = 4 \times 10^{-7} \text{ s}$; ③ $\tau_{42} = 5 \times 10^{-7} \text{ s}$; ④ $\tau_{42} = 10^{-6} \text{ s}$; ⑤ $\tau_{42} = 10^{-3} \text{ s}$.

partir desquelles une expérience de type spectrophone pourrait permettre de déterminer la constante de temps τ_{42} et conjointement de préciser les valeurs respectives de τ_2 et de τ_4 . Il va de soi que la technique expérimentale serait différente de celle décrite ici mais, par modulation d'un faisceau laser exciteur et détection à l'aide d'un cristal piézoélectrique, elle serait probablement réalisable.

5. Résultats expérimentaux pour CH₄ pur et les mélanges CH₄-M. — Conformément aux conclusions de la discussion précédente, nous avons adopté l'équation (12), correspondant à l'équilibre de Treanor, pour dépouiller l'ensemble des mesures. Les résultats expérimentaux obtenus à la température $T = 300 \text{ K}$ sont rassemblés dans le tableau I et la comparaison avec les données de la bibliographie suggère les remarques suivantes :

— Les mesures d'amplitude [5], [14] au spectrophone sont en bon accord avec celles du déphasage pour CH₄ pur et CH₄-He. L'écart observé dans le cas des autres mélanges provient certainement de la précision moins bonne de la technique basée sur l'amplitude, pour des raisons déjà signalées [3].

— Dans la limite des erreurs expérimentales (environ 10 %), les résultats issus d'une méthode ultrasonore [15] sont identiques aux nôtres. Par contre, certaines déterminations faites avec le tube d'impact [8], en particulier celle relative à CH₄-He, diffèrent notablement ; compte tenu des très grandes quantités de gaz nécessaires dans cette dernière expérience, il est possible que la présence d'impuretés en soit la cause.

— Pour les mélanges CH₄-M, les valeurs obtenues à partir de la fluorescence du niveau ν_4 [16] et du spectrophone sont les mêmes. Mais dans le cas de CH₄ pur, la méthode de fluorescence conduit à une constante de temps τ sensiblement plus grande, du reste modifiée par rapport à celle indiquée dans un précédent article [17] ; la cause provient probablement de l'auto-absorption du rayonnement pour des pressions trop grandes de CH₄.

TABEAU I

Temps de relaxation τ (μs) des niveaux (ν_2, ν_4) de CH₄ dans les chocs CH₄-CH₄ et CH₄-monoatomiques à 300 K et à la pression atmosphérique

Gaz ou mélanges	Spectrophone phase	Spectrophone amplitude [14]	Tube d'impact [8]	Ultrasons [15]	Fluorescence [16]
—	—	—	—	—	—
CH ₄ -CH ₄	1,5-1,6	1,50-1,72	1,63-1,67	1,55-1,57	1,8-1,9
CH ₄ -He	2,0-2,3	1,91-2,03	3,1-3,3	—	2,1-2,5
CH ₄ -Ne	12-14	5,8-11,4	18-20	11,2	10-12
CH ₄ -A	15-20	9-15	≈ 50	16,6	18-22
CH ₄ -Kr	25-30	≈ 70	—	19,9	26-32
CH ₄ -Xe	> 40	—	—	—	32-40

6. **Conclusion.** — L'étude de CH_4 pur montre que, pour des perturbations de fréquence f inférieure à 5 000 Hz environ, les modes ν_2 et ν_4 évoluent ensemble, tout en restant caractérisés par des températures différentes; mais la sensibilité des résultats à cette hypothèse n'est pas très grande, de sorte que la simplification d'une température commune peut s'admettre. Dans ces conditions, le modèle adopté antérieurement [3] quant aux vibrations (b) et (s) de CO_2 se trouve justifié.

Aussi bien pour les mélanges CO_2 -M que CH_4 -M, l'accord entre les données de fluorescence et celles déduites du déphasage observé au spectrophone est tout à fait remarquable; la même confiance doit donc être accordée aux mesures optiques et optico-acoustiques. Par ailleurs, l'identité des résultats obtenus

à partir de l'excitation des vibrations ν_3 et ν_4 confirme les conclusions de la référence [12] concernant la rapidité des échanges V-V entre ces deux modes.

L'étude présentée ici sur les niveaux inférieurs ν_2 , ν_4 de CH_4 nous a semblé indispensable avant d'effectuer celle des niveaux plus élevés ν_3 , ν_1 mais nous comptons entreprendre prochainement cette dernière. Conjointement, la détermination des différentes constantes de temps en fonction de la température permettra de vérifier la validité du modèle théorique [18] qui prend en compte la rotation de CH_4 et explique bien l'évolution des caractéristiques de relaxation avec la masse réduite de collision dans les chocs CH_4 -M.

Bibliographie

- [1] MOORE, C. B., *Fluorescence*, chap. 3 (New York, M. Dekker) 1967, p. 133.
- [2] COTTRELL, T. L., MCCOUBREY, *Molecular energy transfer in gases* (Butterworth, London) 1961.
- [3] HUETZ-AUBERT, M., LÉPOUTRE, F., *Physica* **78** (1974) 435.
- [4] YARDLEY, J. T., MOORE, C. B., *J. Chem. Phys.* **49** (1968) 1111.
- [5] VASCONCELOS, M. H., à paraître dans *Physica* (1976).
- [6] TREANOR, C. E., RICH, J. W., REHM, J. W., *J. Chem. Phys.* **48** (1968) 1798.
- [7] LOUIS, G. Thèse, C.N.A.M., Paris (1976).
- [8] HUETZ-AUBERT, M., LENORMAND, R. MANCEAU, H., *Adv. Mol. Relaxation Processes* **6** (1974) 153.
- [9] VAL, J. L., Thèse de Doctorat, Université Paris VI (1973).
- [10] HUETZ-AUBERT, M., LATERRASSE, J., *J. Physique* **35** (1974) 547.
- [11] STRETTON, J. L., *Trans. Faraday Soc.* **61** (1965) 1053.
- [12] HESS, P., MOORE, C. B., *J. Chem. Phys.* **65** (1976) 2339.
- [13] HUETZ-AUBERT, M., TAINE, J., à paraître dans *Physica* (1977).
- [14] DE VASCONCELOS, M. H., Thèse, Lisbonne (1976).
- [15] PARKER, J. G., RITKE, D. N., *J. Acoust. Soc. Am.* **51** (1972).
- [16] YARDLEY, J. T., FERTIG, M. N., MOORE, C. B., *J. Chem. Phys.* **52** (1970) 1450.
- [17] YARDLEY, J. T., MOORE, C. B., *J. Chem. Phys.* **45** (1966) 1066.
- [18] ZITTEL, P. F., MOORE, C. B., *J. Chem. Phys.* **58** (1973) 2004.