



**HAL**  
open science

# Étude optico-acoustique de la relaxation vibrationnelle de CH<sub>4</sub>( $\nu_2$ , $\nu_4$ ) dans les chocs CH<sub>4</sub>-CH<sub>4</sub> et CH<sub>4</sub>-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 CH<sub>4</sub>( $\nu_2$ ,  $\nu_4$ ) dans les chocs CH<sub>4</sub>-CH<sub>4</sub> et CH<sub>4</sub>-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 ( $\nu_2, \nu_4$ ) de vibration de  $\text{CH}_4$  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  $\nu_2, \nu_4$  sont déterminées pour les collisions  $\text{CH}_4\text{-CH}_4$  et  $\text{CH}_4\text{-M}$  avec  $M = \text{He, Ne, Ar, Kr, Xe}$ . On obtient également un majorant de la constante de vitesse vibration-vibration entre  $\nu_2$  et  $\nu_4$ . 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  $\text{CO}_2$  permet de confirmer certaines hypothèses relatives à ce gaz.

**Abstract.** — The energy transfer between the first two vibrational levels ( $\nu_2, \nu_4$ ) of  $\text{CH}_4$  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  $\nu_2, \nu_4$  levels are determined for the collisions  $\text{CH}_4\text{-CH}_4$  and  $\text{CH}_4\text{-M}$  with  $M = \text{He, Ne, Ar, Kr, Xe}$ . An overvaluation of the vibration-vibration rate constant between  $\nu_2$  and  $\nu_4$  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  $\text{CO}_2$ .

**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  $\psi$  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  $\text{CO}_2$  pur et mélangé aux différents gaz monoatomiques [3]. Nous avons, en particulier, déterminé les échanges prépondérants entre la vibration antisymétrique de  $\text{CO}_2$ , 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  $\nu_2, \nu_4$  de  $\text{CH}_4$ , orientée vers plusieurs buts :

— Les déterminations faites par fluorescence utilisent toujours l'excitation de la vibration antisymétrique  $\nu_3$ , mettant ainsi en œuvre plusieurs échanges collisionnels simultanés [4]; on en déduit, entre autres, la constante de désexcitation du niveau  $\nu_4$ . 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  $\psi$  que nous avons faite et celle, récente, réalisée à partir de l'amplitude [5] est intéressante car elle confirme la meilleure sensibilité du déphasage  $\psi$  aux paramètres de relaxation, ce que nous avons déjà suggéré [3].

— Il faut aussi constater que les données de la bibliographie, concernant les chocs  $\text{CH}_4$ -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  $\nu_2, \nu_4$  de  $\text{CH}_4$  ; nous avons voulu voir dans quelles limites une telle position se justifie, les constatations faites dans le cas simple de  $\text{CH}_4$  pouvant ensuite être généralisées et étendues à des modèles plus compliqués comme celui adopté pour les modes b, s de  $\text{CO}_2$  [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 cm<sup>3</sup> 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/ $\mu\text{bar}$  [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  $\text{CH}_4$  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  $6 \times 10^{-9}$   $\mu\text{s}$  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.

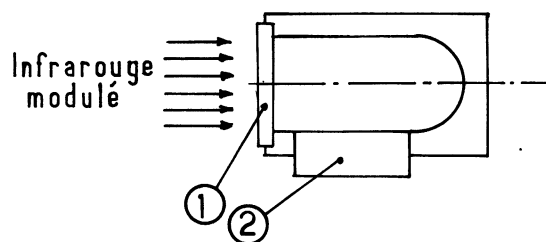


FIG. 1a. — Schéma de principe ; ① fenêtre transparente dans l'infrarouge ; ② microphone.

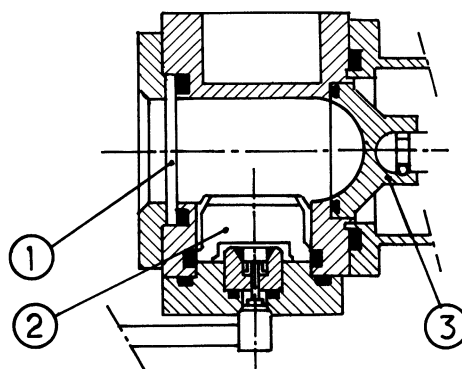


FIG. 1b. — Coupe du spectrophone. ① Fenêtre en fluorine ; ② microphone capacitif B & K type 4144 ; ③ vanne de pompage à fort débit.

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  $\text{CH}_4$ , 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.

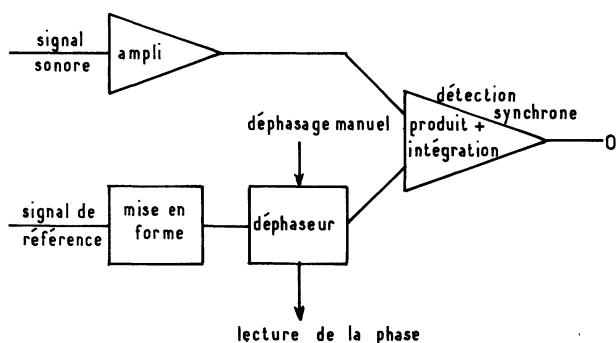


FIG. 2a. — Montage électrique pour la mesure point par point.

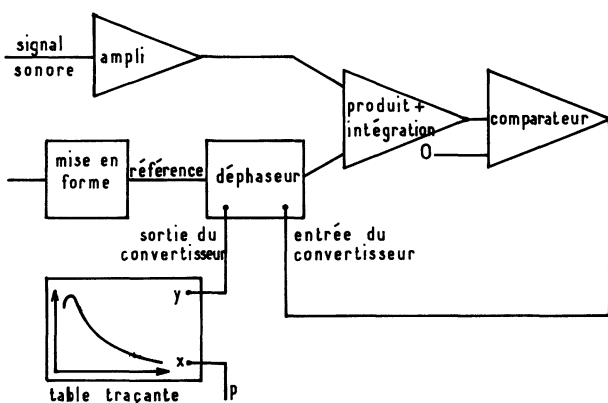


FIG. 2b. — Montage électrique pour l'enregistrement automatique des résultats expérimentaux.

**3. Equations de relaxation relatives aux deux premiers niveaux  $\nu_4$ ,  $\nu_2$  de CH<sub>4</sub>.** — L'excitation du rayonnement incident augmente la population du premier niveau de la vibration transversale active en infrarouge  $\nu_4$  ( $1\,306\text{ cm}^{-1}$ ). Le second niveau  $\nu_2$  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 ( $227\text{ cm}^{-1}$ ) entre  $\nu_2$  et  $\nu_4$  est supérieur à celui ( $100\text{ cm}^{-1}$ ) séparant les niveaux  $(02^0\,0, 10^0\,0)_I$  et  $(02^0\,0, 10^0\,0)_{II}$  de CO<sub>2</sub>, mais il reste du même ordre de grandeur. Or, rappelons que, dans le modèle adopté pour CO<sub>2</sub> [10], les modes (b) et (s), de fréquences respectives  $\nu_b, \nu_s$ , 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 CH<sub>4</sub>, les réservoirs  $\nu_2, \nu_4$  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).

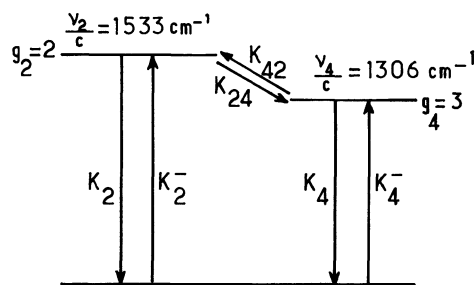
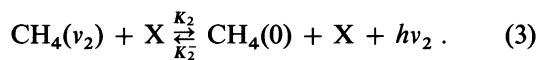
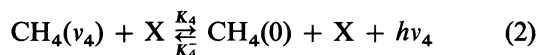


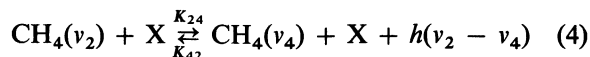
FIG. 3. — Schéma des deux premiers niveaux de CH<sub>4</sub>. Les nombres d'onde  $\frac{\nu}{c}$  sont exprimés en  $\text{cm}^{-1}$  ;  $g$  représente la dégénérescence ; la vibration  $\nu_2$  est inactive en infrarouge, la vibration  $\nu_4$  active.

Les réactions collisionnelles schématisées figure 3 sont de deux types :

— Vibration-translation, V-T :



— Vibration-vibration V-V :



X désigne CH<sub>4</sub> 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  $\nu_2, \nu_4$ , 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  $\text{CH}_4$  et d'atomes  $\text{M}$  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  $\text{CH}_4$  (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  $x_{\text{M}}$  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  $e_{\text{bs}}$  du mode (b, s) de  $\text{CO}_2$  [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  $\psi$ , 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  $\hat{C}_{\text{ve}}$  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  $\psi$  par :

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

$\psi_0$  étant la valeur de  $\psi$  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  $\chi_{42}$  devient infini ;  $R$  est donc une forme indéterminée que l'on peut calculer, comme dans le cas de CO<sub>2</sub> [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. Quoi qu'il en soit, le déphasage  $\psi$  (12) ne dépend que du groupement  $\tau$  de  $\chi_2$  et de  $\chi_4$ . Le dépouillement des résultats expérimentaux par (12) ne permet donc pas d'obtenir séparément  $\chi_2$  et  $\chi_4$ , 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 CO<sub>2</sub>. On obtient alors pour le déphasage l'expression classique :

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

avec :

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

$\tau'$  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  $\omega$  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  $\tau$  et  $\tau'$  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 CH<sub>4</sub> 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 CH<sub>4</sub> 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  $\tau'$  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  $\tau_4$  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.

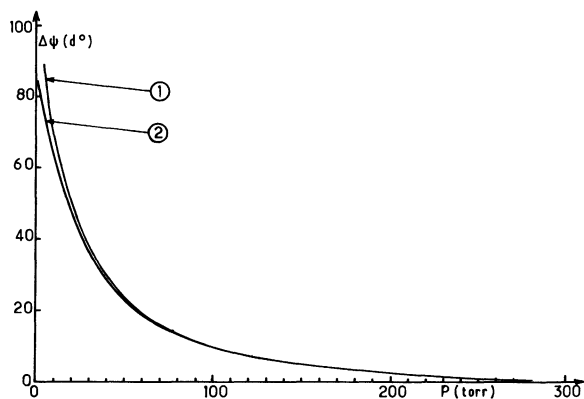


FIG. 4. — Comparaison entre les modèles théoriques et l'expérience dans  $\text{CH}_4$  pur à  $f = 4000$  Hz. ① Courbes calculées (équation (9) avec  $\tau_{42} = 10^{-8}$  s,  $1,5 \leq \tau_4 = \tau_2 \leq 1,6$   $\mu\text{s}$  et équation (12) avec  $1,5 \leq \tau \leq 1,6$   $\mu\text{s}$ ) et courbe expérimentale confondues; ② courbes calculées (équation (9) avec  $\tau_{42} = 1$  s,  $1,5 \leq \tau_4 = \tau_2 \leq 1,6$   $\mu\text{s}$  et équation (15) avec  $1,5 \leq \tau' \leq 1,6$   $\mu\text{s}$ ).

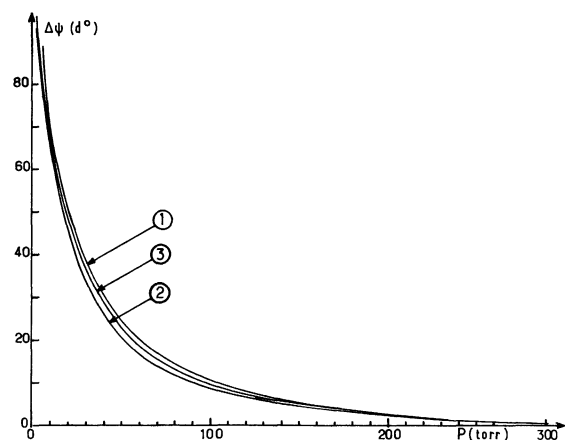


FIG. 5. — Comparaison entre les modèles théoriques et l'expérience pour  $\text{CH}_4$  pur avec  $f = 4000$  Hz. ① Modèle à trois réservoirs : équation (9) avec  $\tau_{42} = 10^{-8}$  s,  $\tau_4 = 1,3$   $\mu\text{s}$  et  $\tau_2 \gg \tau_4$ ; ② modèle à deux réservoirs : équation (12) avec  $\tau_4 = 1,3$   $\mu\text{s}$  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  $\tau_{42}$ , 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  $\text{CO}_2$  et  $v = 1$  de  $\text{N}_2$ , séparés par un écart énergétique très faible ( $19 \text{ cm}^{-1}$ ) 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  $\tau_2$  et surtout de  $\tau_4$  qui a une influence prépondérante. Pour  $\tau_{42} = 1$  s (Fig. 7),  $\Delta\psi$  ne dépend plus que de  $\tau_4$ ; par ailleurs, la théorie et l'expérience ne s'accordent pas parfaitement aux basses pressions.

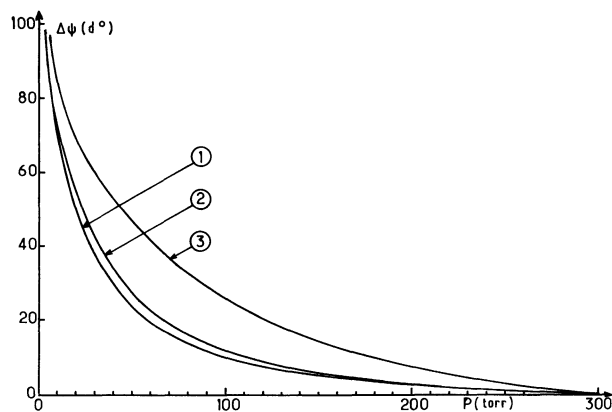


FIG. 6. — Influence de  $\tau_4$  et  $\tau_2$  dans le modèle à trois réservoirs (équation (9)) pour  $\text{CH}_4$  pur avec  $f = 4000$  Hz et  $\tau_{42} = 10^{-8}$  s. ① Courbe calculée :  $\tau_4 = 1,5$   $\mu\text{s}$ ,  $\tau_2 = 1,5$   $\mu\text{s}$  et courbe expérimentale confondues; ② courbe calculée :  $\tau_4 = 1,5$   $\mu\text{s}$ ,  $\tau_2 = 10$   $\mu\text{s}$ ; ③ courbe calculée :  $\tau_4 = 10$   $\mu\text{s}$ ,  $\tau_2 = 1,5$   $\mu\text{s}$ .

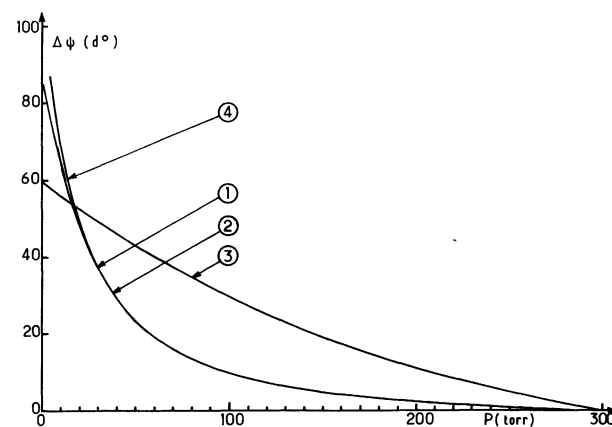


FIG. 7. — Influence de  $\tau_4$  et  $\tau_2$  dans le modèle à trois réservoirs (équation (9)) pour  $\text{CH}_4$  pur avec  $f = 4000$  Hz et  $\tau_{42} = 1$  s. ① Courbe calculée :  $\tau_4 = 1,5$   $\mu\text{s}$ ,  $\tau_2 = 1,5$   $\mu\text{s}$ ; ② courbe calculée :  $\tau_4 = 1,5$   $\mu\text{s}$ ,  $\tau_2 = 10$   $\mu\text{s}$ ; ③ courbe calculée :  $\tau_4 = 10$   $\mu\text{s}$ ,  $\tau_2 = 1,5$   $\mu\text{s}$ ; ④ courbe expérimentale.

Les confrontations précédentes montrent que l'analyse à l'aide de trois réservoirs confirme la faible valeur déjà proposée pour  $\tau_{42}$  [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  $\tau_{42}$ , ni d'atteindre séparément avec exactitude  $\tau_4$  et  $\tau_2$ . Dans ces conditions, l'hypothèse d'un équilibre de Treanor constitue la meilleure solution, la constante de temps  $\tau$  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  $\nu_2, \nu_4$  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  $\nu_3, \nu_1$  se maintiennent en équilibre mutuel ou si, au contraire, le niveau  $\nu_1$  n'est pas affecté par le déséquilibre de  $\nu_3$  ; l'écart  $\nu_3 - \nu_1$  est très faible, égal à  $103 \text{ cm}^{-1}$ .

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

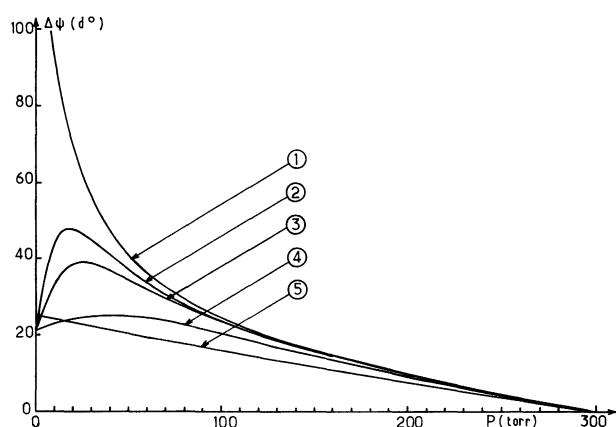


FIG. 8. — Influence de  $\tau_{42}$  dans le modèle à trois réservoirs (équation 9) pour CH<sub>4</sub> pur avec  $f = 10^5 \text{ Hz}$  et  $\tau_4 = \tau_2 = 1,5 \mu\text{s}$ . Courbes calculées : ①  $\tau_{42} = 10^{-8} \text{ s}$  ; ②  $\tau_{42} = 4 \times 10^{-7} \text{ s}$  ; ③  $\tau_{42} = 5 \times 10^{-7} \text{ s}$  ; 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  $\tau_{42}$  et conjointement de préciser les valeurs respectives de  $\tau_2$  et de  $\tau_4$ . 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 CH<sub>4</sub> pur et les mélanges CH<sub>4</sub>-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 CH<sub>4</sub> pur et CH<sub>4</sub>-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 CH<sub>4</sub>-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 CH<sub>4</sub>-M, les valeurs obtenues à partir de la fluorescence du niveau  $\nu_4$  [16] et du spectrophone sont les mêmes. Mais dans le cas de CH<sub>4</sub> pur, la méthode de fluorescence conduit à une constante de temps  $\tau$  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 CH<sub>4</sub>.

TABEAU I

Temps de relaxation  $\tau$  ( $\mu\text{s}$ ) des niveaux ( $\nu_2, \nu_4$ ) de CH<sub>4</sub> dans les chocs CH<sub>4</sub>-CH<sub>4</sub> et CH<sub>4</sub>-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 <sub>4</sub> -CH <sub>4</sub>	1,5-1,6	1,50-1,72	1,63-1,67	1,55-1,57	1,8-1,9
CH <sub>4</sub> -He	2,0-2,3	1,91-2,03	3,1-3,3	—	2,1-2,5
CH <sub>4</sub> -Ne	12-14	5,8-11,4	18-20	11,2	10-12
CH <sub>4</sub> -A	15-20	9-15	≈ 50	16,6	18-22
CH <sub>4</sub> -Kr	25-30	≈ 70	—	19,9	26-32
CH <sub>4</sub> -Xe	> 40	—	—	—	32-40



**6. Conclusion.** — L'étude de CH<sub>4</sub> pur montre que, pour des perturbations de fréquence  $f$  inférieure à 5 000 Hz environ, les modes  $\nu_2$  et  $\nu_4$  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<sub>2</sub> se trouve justifié.

Aussi bien pour les mélanges CO<sub>2</sub>-M que CH<sub>4</sub>-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  $\nu_3$  et  $\nu_4$  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  $\nu_2$ ,  $\nu_4$  de CH<sub>4</sub> nous a semblé indispensable avant d'effectuer celle des niveaux plus élevés  $\nu_3$ ,  $\nu_1$  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<sub>4</sub> et explique bien l'évolution des caractéristiques de relaxation avec la masse réduite de collision dans les chocs CH<sub>4</sub>-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.