



HAL
open science

Relaxation intramoléculaire de rotation et de vibration des gaz diatomiques. Influence de la dissociation

Huetz-Aubert, P. Chevalier

► **To cite this version:**

Huetz-Aubert, P. Chevalier. Relaxation intramoléculaire de rotation et de vibration des gaz diatomiques. Influence de la dissociation. *Journal de Physique*, 1967, 28 (8-9), pp.735-744. 10.1051/jphys:01967002808-9073500 . jpa-00206574

HAL Id: jpa-00206574

<https://hal.science/jpa-00206574>

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.

RELAXATION INTRAMOLÉCULAIRE DE ROTATION ET DE VIBRATION DES GAZ DIATOMIQUES INFLUENCE DE LA DISSOCIATION

Par Mme HUETZ-AUBERT et P. CHEVALIER ⁽¹⁾,
Équipe de recherche du C.N.R.S., 61, av. Président-Wilson, 94-Cachan.

Résumé. — Le phénomène de dissociation limite le nombre de niveaux de rotation et de vibration d'une molécule diatomique. On montre l'influence du choix d'un potentiel interatomique sur la courbe bornant le domaine des états liés. Le schéma d'un rotateur rigide et d'un oscillateur harmonique brusquement rompu par la dissociation ne peut conduire qu'à des résultats approchés, mais s'avère indispensable si l'on veut obtenir sous une forme explicite et utilisable les probabilités de transition par chocs et les relations de transfert d'énergies intramoléculaires dans les gaz hors d'équilibre. Cependant, malgré cette hypothèse simplificatrice, les relations de relaxation classiques s'adaptent mal aux phénomènes réels. Ce résultat explique certaines divergences des valeurs expérimentales et doit permettre d'interpréter le retard à la dissociation constaté derrière les ondes de choc.

Abstract. — The phenomenon of dissociation limits the number of rotation and vibration levels of a diatomic molecule. The influence of the choice of an interatomic potential on the curve limiting the field of bound state is given. The diagram of a rigid rotator and of a harmonic oscillator suddenly broken by the dissociation can only lead to approximate results, but proves to be indispensable if the probabilities of transition by shock and intramolecular energy transfer relations in out-of-equilibrium gases are to be obtained in a clear and usable form. However, in spite of this simplifying hypothesis, conventional relaxation relations are rather unsuitable for real phenomena. This result explains certain differences in experimental values and should permit a better understanding of the dissociation lag noted behind the shock waves.

Les évolutions de plus en plus rapides imposées aux gaz ont montré [1] qu'il fallait introduire, à côté des caractéristiques thermiques statiques bien connues, comme les chaleurs massiques, de nouveaux coefficients désignés sous le nom de « temps de relaxation intramoléculaire » τ . Après une perturbation brutale, l'équilibre entre les différents degrés de liberté ne se rétablit pas instantanément ; il faut un certain temps pour exciter en vibration des molécules primitivement sur le niveau fondamental ($v = 0$) ou pour dissocier la fraction α d'une mole d'un gaz. Corrélativement, la répartition de Maxwell-Boltzmann sur les différents niveaux, vérifiée pour les populations d'équilibre, n'a aucune raison d'être encore valable.

On admet généralement que l'inertie de l'état de translation est négligeable ; il reste donc à envisager les vitesses d'évolution des autres formes d'énergies. Le problème s'avère trop complexe pour conduire à des équations explicites dès que plusieurs degrés de liberté interfèrent ; nous nous limiterons donc à l'étude de la rotation et de la vibration des molécules diatomiques faisant partie d'un gaz pur ou diluées dans un

gaz monoatomique en indiquant simplement sous quelle forme la dissociation intervient. Nous ne parlerons pas du phénomène d'ionisation et nous négligerons même l'influence des transitions électroniques. Cette dernière hypothèse s'applique bien à des gaz comme N_2 , les molécules se dissociant à une température telle qu'on peut négliger la population du premier niveau excité ($A^3 \Sigma_u^+$) ; pour NO, il faut préciser qu'on ne tient pas compte du dédoublement du niveau fondamental ($X^2 \Pi_{1/2}$, $X^2 \Pi_{3/2}$) ; enfin, dans certains cas, dissociation et sauts électroniques entre les niveaux inférieurs (par exemple pour O_2 de $^3 X \Sigma_g^-$ à $a^1 \Delta_g$ ou à $b^1 \Sigma_g^+$) se produisent simultanément, mais l'énergie mise en jeu par la première masque le rôle des seconds.

L'étude du gaz hors d'équilibre nécessite la connaissance préliminaire des propriétés statiques. Certaines données indispensables, comme le nombre de niveaux que peut occuper une molécule avant de se dissocier, sont très sensibles au choix du potentiel de liaison des deux atomes ; on utilise généralement pour ce dernier une forme empirique approchée. Afin d'explicitier les équations de transfert entre les différentes énergies intramoléculaires, on est même conduit à adopter la somme de deux potentiels, l'un caractérisant le rotateur rigide et l'autre l'oscillateur harmonique. Des approximations

⁽¹⁾ Cette étude a été subventionnée, pour une part, par la D.R.M.E.

s'introduisent ainsi dès le début des calculs ; afin de pouvoir tester au moins leur validité, nous commencerons par examiner les résultats numériques obtenus à l'équilibre avec trois potentiels interatomiques distincts mais classiques (§ I et II). Nous montrerons ensuite que, malgré de nombreuses hypothèses simplificatrices, le phénomène de relaxation reste tributaire d'équations différentielles complexes qui diffèrent selon le degré de liberté envisagé (rotation ou vibration) et selon le domaine de température T considéré.

I. Généralités. Potentiel effectif. Énergies de rotation et de vibration. — L'équation de Schrödinger, rapportée à la distance variable r séparant les deux atomes A, B de la molécule, se présente sous la forme [2] :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{d\mathcal{R}}{dr} \right] + \frac{8\pi^2\mu}{\hbar^2} [\varepsilon - V(J, r)] \mathcal{R} = 0 \quad (1)$$

ε est l'énergie totale de rotation-vibration, \mathcal{R} la fonction d'onde radiale, $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$ la masse réduite et $V(J, r)$ le potentiel effectif, lié au nombre quantique de rotation J par :

$$V(J, r) = U(r) + \frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \frac{J(J+1)}{r^2}. \quad (2)$$

Le potentiel $U(r)$ traduit l'action d'un atome sur l'autre et dépend de la configuration électronique ; on l'exprime par des formules empiriques ; parmi les plus courantes (fig. 1, 2, 3), citons :

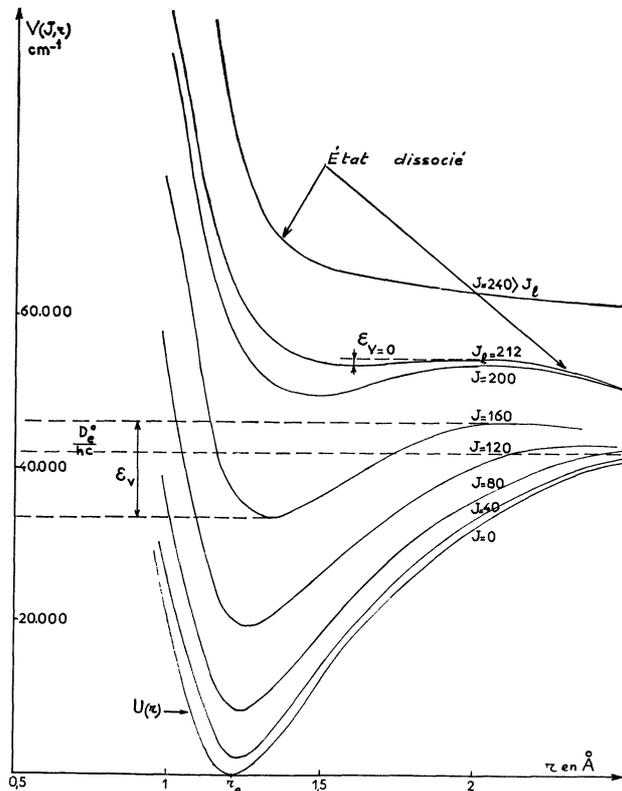


FIG. 1. — O_2 , potentiel de Morse.

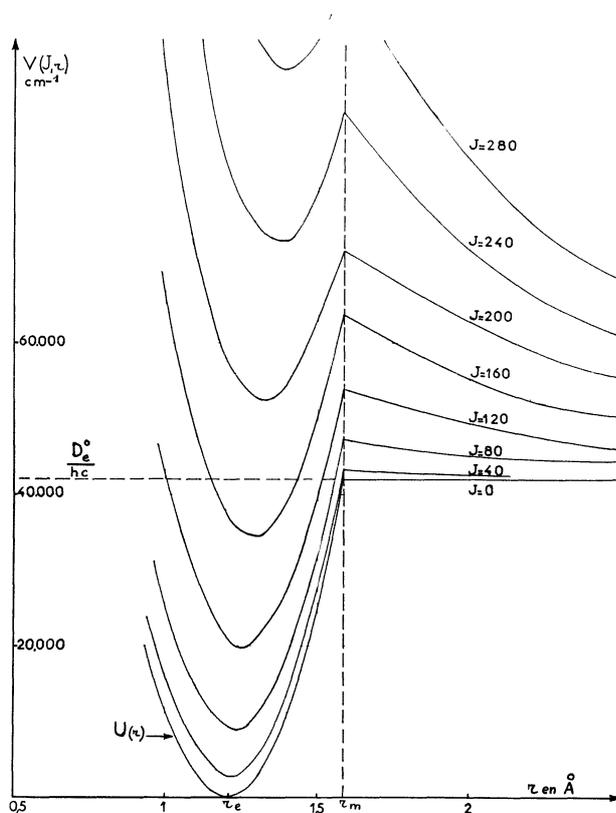


FIG. 2. — O_2 , potentiel harmonique tronqué.

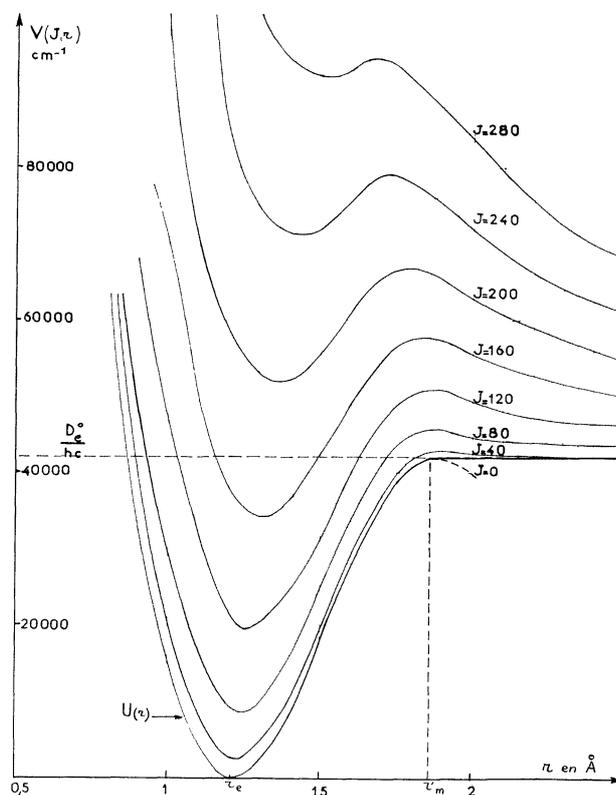


FIG. 3. — O_2 , potentiel anharmonique tronqué.

LE POTENTIEL DE MORSE :

$$U(r) = D_e^0 [1 - e^{-a(r-r_e)}]^2. \quad (3.a)$$

LE POTENTIEL HARMONIQUE TRONQUÉ :

$$U(r) = \frac{K}{2} (r - r_e)^2 \quad \text{si } r \leq r_m \quad (3.b)$$

$$U(r) = D_e^0 \quad \text{si } r \geq r_m$$

avec : $r_m = r_e + \sqrt{2D_e^0/K}$.

LE POTENTIEL ANHARMONIQUE TRONQUÉ A UN TERME CORRECTIF :

$$U(r) = \frac{K}{2} (r - r_e)^2 - g(r - r_e)^3 \quad \text{si } r \leq r'_m \quad (3.c)$$

$$U(r) = D_e^0 \quad \text{si } r \geq r'_m$$

avec :

$$r'_m = r_e + \sqrt{6D_e^0/K}, \quad g = \sqrt{K^3/54D_e^0}.$$

D_e^0 est l'énergie de dissociation repérée à partir du minimum $U(r_e)$ de la courbe $U(r)$; l'indice supérieur zéro indique que nous considérons le niveau électronique fondamental; a , K , D_e^0 et r_e sont déterminées expérimentalement à partir de mesures spectroscopiques.

L'énergie de rotation-vibration de la molécule se calcule en résolvant (1) pour chacun des potentiels (3. a, b, c) et s'exprime en fonction de J et du nombre quantique v de vibration par (2) :

$$\frac{\epsilon_{vJ}}{hc} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + B_e J(J+1) - \Delta_e J^2(J+1)^2 \quad (4.a)$$

$$\frac{\epsilon_{vJ}}{hc} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + B_e J(J+1) - \Delta_e J^2(J+1)^2 \quad (4.b)$$

$$\frac{\epsilon_{vJ}}{hc} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots + B_e J(J+1) - \Delta_e J^2(J+1)^2 \quad (4.c)$$

en négligeant les termes d'interaction. Les paramètres B_e , Δ_e et ω_e se relient aux caractéristiques des potentiels par :

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 \mu r_e^2 c}$$

$$\Delta_e = \frac{h^3}{32\pi^4 \mu^2 r_e^6 K c} = \frac{h^3}{64\pi^4 \mu^2 r_e^6 D_e^0 a^2 c} \quad (5)$$

$$\omega_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}} = \frac{a}{2\pi c} \sqrt{\frac{2D_e^0}{\mu}}. \quad (6)$$

Les termes du second ordre diffèrent :

$$\omega_e x_e = hc\omega_e^2/4D_e^0 \quad \text{dans (4.a)}$$

$$\omega_e x_e = 5hc\omega_e^2/72D_e^0 \quad \text{dans (4.c)}. \quad (7)$$

(2) h , constante de Planck.

c , vitesse des ondes électromagnétiques dans le vide.

Ceux d'ordre supérieur à $\left(v + \frac{1}{2} \right)^2$ n'existent pas [3] dans (4. a) et, lorsqu'on utilise le développement (4. c), il est préférable d'adopter pour $\omega_e y_e$ et même pour $\omega_e x_e$ des valeurs expérimentales plutôt que de relier ces coefficients à ω_e .

Le potentiel effectif $V(J, r)$ se représente en fonction de r par un réseau de courbes dépendant du paramètre J (fig. 1, 2, 3). Les états liés de la molécule sont limités aux valeurs de J pour lesquelles $V(J, r)$ passe par un minimum, l'ordonnée de ce dernier étant égale à l'énergie de rotation pure ϵ_J .

II. Nombre de niveaux de rotation et de vibration.

Limite de dissociation. — II.1. DOMAINE DES ÉTATS LIÉS. — Pour un nombre quantique J donné, l'énergie maxima $\epsilon_{v_{\max}}$ de vibration que peut emmagasiner la molécule sans se dissocier est égale (fig. 1) à la différence d'ordonnée entre le maximum et le minimum de la courbe $V(J, r)$; quand cette différence cesse d'être supérieure à l'énergie fondamentale de vibration $\epsilon_{v=0}$, le niveau le plus élevé de rotation J_l est atteint. Inversement, si on se fixe v et si J dépasse une certaine valeur $J_{\max}(v)$, la molécule se dissocie; pour $v = v_l$ tel que $\epsilon_{v_l} = D_e^0$, $J_{\max} = 0$. Il est facile de vérifier que v_l et J_l sont sensiblement proportionnels respectivement à $D_e^0/hc\omega_e$ et à $[D_e^0/hcB_e]^{1/2}$, la constante dépendant du potentiel choisi.

Notons enfin que, pour $J \neq 0$, certains niveaux v sont stables bien que possédant une énergie ϵ_{vJ} supérieure à D_e^0 puisqu'ils sont séparés de l'état dissocié par une barrière de potentiel (fig. 1, par exemple).

Nous avons tracé (fig. 4, 5, 6) les courbes $J_{\max}(v)$ en

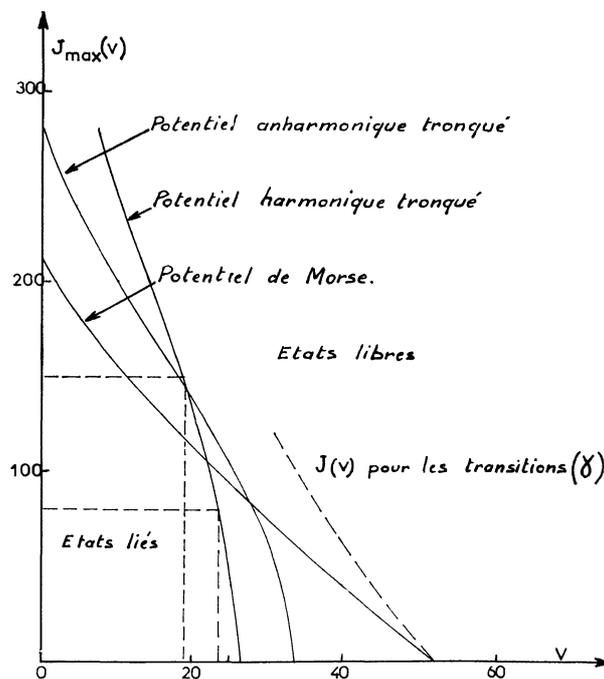


FIG. 4. — O₂.

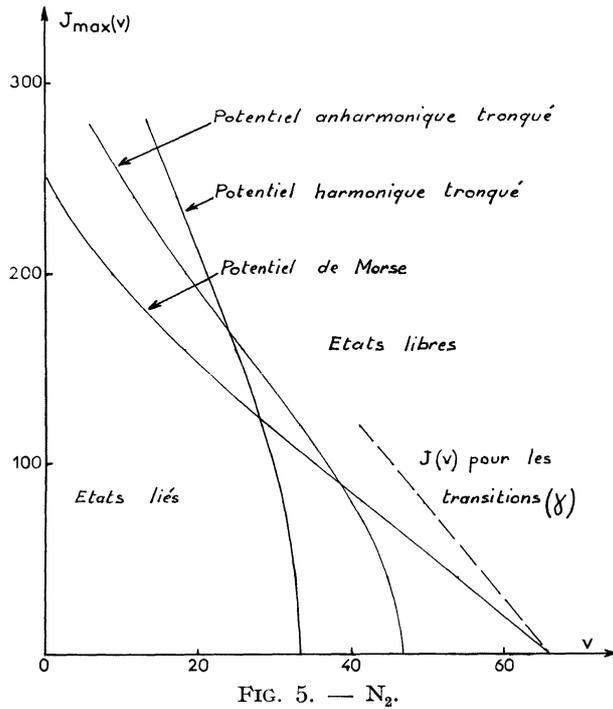
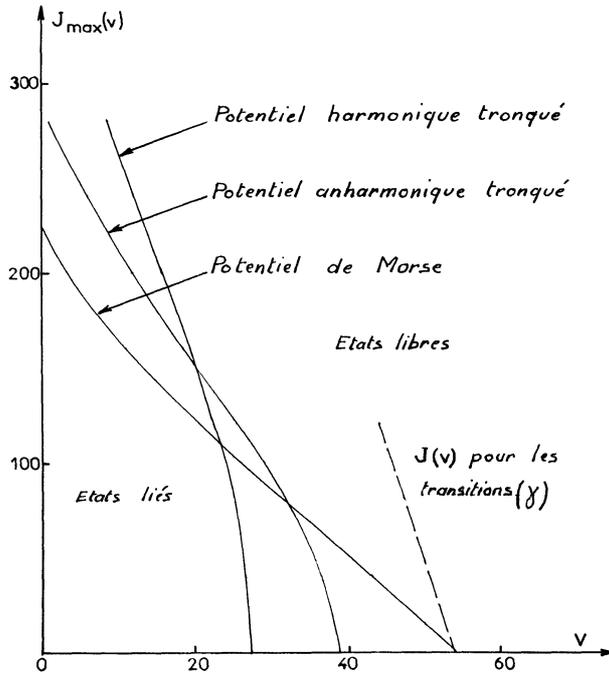
FIG. 5. — N₂.

FIG. 6. — NO.

fonction de v pour les trois molécules O₂, N₂, NO en utilisant les trois potentiels (3. a, b, c). L'intérieur du domaine compris entre les axes de coordonnées et les courbes correspond aux états liés, l'extérieur aux états libres des deux atomes. Les données numériques utilisées sont rassemblées dans le tableau I et sont extraites de la référence [4] sauf indication contraire.

Pour aborder l'étude des transitions, il est préférable de considérer les énergies à la place des nombres quantiques et de porter $\varepsilon_{v_{\max}}$ en fonction de l'énergie de rotation ε_J . La limite de dissociation de la molécule O₂ est ainsi représentée figure 7. Les lignes d'énergie :

$$\varepsilon_{vJ} = \varepsilon_J + \varepsilon_v = \text{constante}$$

sont parallèles à la seconde bissectrice. La molécule AB est donc susceptible d'emmagasiner beaucoup plus d'énergie si elle est excitée en rotation plutôt qu'en vibration.

II.2. POPULATIONS DES NIVEAUX LIMITES. — Les populations d'équilibre n_{vJ}^0 sur chaque niveau v, J satisfont à la répartition de Maxwell-Boltzmann, soit :

$$\frac{n_{vJ}^0}{N} = \frac{e^{-v\Theta_S/T} (2J+1) e^{-J(J+1)\Theta_R/T}}{\sum_0^{v_l} \sum_0^{J_{\max}(v)} e^{-v\Theta_S/T} (2J+1) e^{-J(J+1)\Theta_R/T}} \quad (8)$$

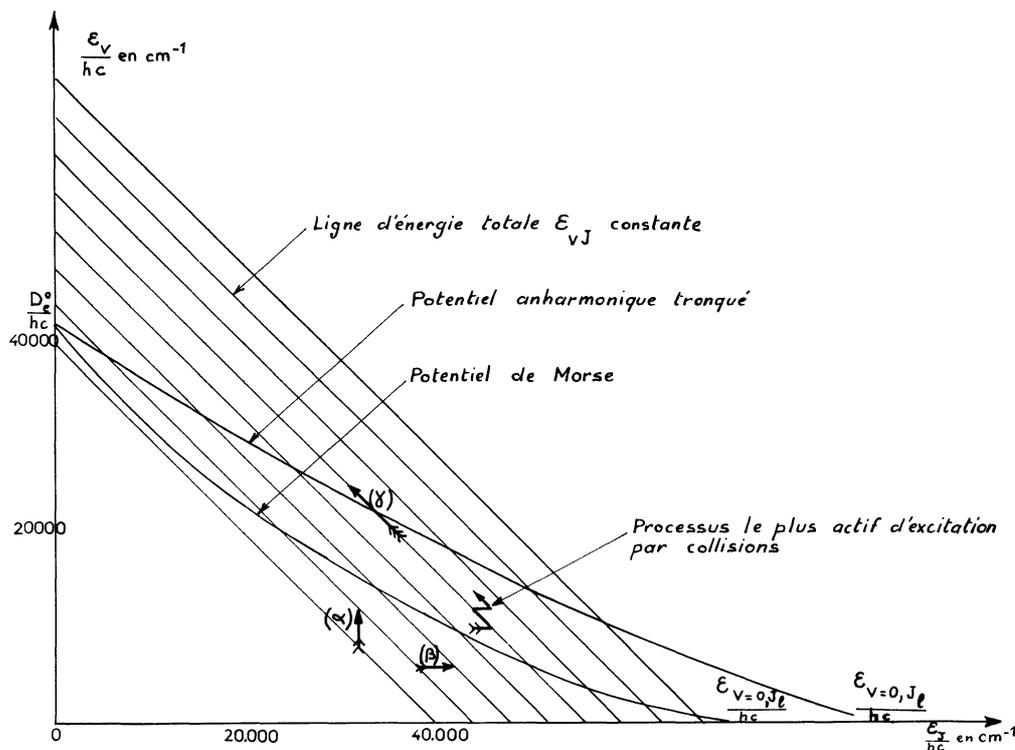
si nous adoptons l'hypothèse du rotateur rigide ($\Delta_e = 0$ dans (4. b)) et de l'oscillateur harmonique ; N est le nombre de molécules non dissociées du gaz diatomique considéré à la température T ; $\Theta_S = \frac{hc}{k} \omega_e$ et $\Theta_R = \frac{hc}{k} B_e$ sont respectivement les températures caractéristiques de vibration et de rotation ⁽³⁾.

Le nombre limité de niveaux de rotation et de vibration intervient dans le phénomène de relaxation (voir plus loin § IV) lorsque commence la dissociation, c'est-à-dire, pour des gaz purs à la pression atmosphérique, lorsque T devient égale à Θ_S . A une température T déterminée et en utilisant les figures 4, 5 ou 6, il est facile de tracer la courbe donnant $n_{vJ_{\max}(v)}^0/N$ en fonction de v . On constate que celle-ci passe par un

⁽³⁾ k , constante de Boltzmann.

TABLEAU I

	$\frac{D_e^0}{hc}$ cm ⁻¹	ω_e cm ⁻¹	μ Unités atomiques	$\omega_e x_e$ (Morse) cm ⁻¹	$\omega_e x_e$ (exp.) cm ⁻¹	$\omega_e y_e$ exp. cm ⁻¹	a Å ⁻¹	r_e Å ⁰	B_e cm ⁻¹
O ₂	42 047 [5]	1 580,3	8	14,849	12,073	0,0546	2,654	1,2074	1,4457
N ₂ . . .	79 890	2 359,6	7,0038	17,42	14,456	0,00751	2,689	1,094	2,010
NO . . .	53 288	1 904,03	7,4688	17,03	13,97	-0,00120	2,745	1,1508	1,7046

FIG. 7. — Limite de dissociation de la molécule O₂.

maximum qui, dans le cas de l'oxygène par exemple, se produit à :

- $v \neq 23$ pour $T = \Theta_s$
- $v \neq 18$ pour $T = 4\Theta_s$, c'est-à-dire à la fin de la dissociation.

Les résultats sont identiques pour NO, un peu plus élevés pour N₂.

Par conséquent (fig. 4), les molécules qui se dissocient font intervenir en majorité des nombres quantiques v , $J_{\max}(v)$ qui se trouvent dans un domaine où les courbes $J_{\max}(v)$ s'écartent peu les unes des autres. Il ne faut d'ailleurs pas adopter le potentiel de Morse comme référence, les valeurs expérimentales se situant en fait plus près de celles obtenues avec un terme anharmonique correctif (3.c).

On peut dire que le schéma du rotateur rigide et de l'oscillateur harmonique s'éloigne de plus en plus de la réalité lorsque v ou J augmentent (voir aussi fig. 1, 2, 3); mais, corrélativement, le nombre $n_{v,J}^0$ décroît très rapidement pour les grandes valeurs de v ou de J ; c'est ainsi que :

$$\begin{aligned} n_{v,J}^0/n_{0,0}^0 &< 10^{-3} \quad \text{quand } v > 7 T/\Theta_s \\ n_{v,J}^0/n_{v,J_m}^0 &< 10^{-3} \quad \text{quand } J^2 > 9 T/\Theta_R \end{aligned} \quad (9)$$

J_m désignant le nombre quantique pour lequel $(2J + 1) e^{-J(J+1)\Theta_R/T}$ passe par un maximum. Les niveaux élevés en rotation ou en vibration ne se peuplent donc que pendant la dissociation ($\Theta_s \leq T \leq 4\Theta_s$). Si on se limite à des températures plus basses, il est

justifié d'utiliser le potentiel harmonique tronqué pour traiter le phénomène de relaxation intramoléculaire.

III. Variations d'énergie. Probabilités de transitions par chocs. — III.1. IMPORTANCE RELATIVE DES DIFFÉRENTES TRANSITIONS. — Sur la figure 7, les variations d'énergie se représentent par des flèches :

- verticales (α) pour un accroissement de ϵ_v , ϵ_J demeurant inchangé,
- horizontales (β) pour une variation de ϵ_J à ϵ_v constant,
- parallèles (γ) à la seconde bissectrice pour une transition sans modification de l'énergie totale $\epsilon_{v,J}$, mais avec redistribution de celle-ci entre la vibration et la rotation.

Les passages (α) se produisent souvent simultanément à des sauts (β); par contre, ces derniers peuvent se présenter seuls; tous deux (α et β) sont provoqués par une perturbation, soit que la molécule subisse un choc, soit qu'elle émette ou absorbe un rayonnement électromagnétique. Dans ce dernier cas, la durée de vie d'un état quantique d'une molécule hétéronucléaire passe de quelque 10^{-2} s pour une transition (α) de vibration à environ 1 s pour une variation (β) de la rotation; le rayonnement n'a pratiquement aucune action sur les molécules homonucléaires dont le moment électrique dipolaire reste nul (4). Par contre,

(4) Rappelons que nous ne tenons pas compte des transitions électroniques.

dans les conditions ordinaires de température et de pression, les collisions produisent, en ordre de grandeur, une transition (α) au bout de 10^{-5} s et une transition (β) au bout de 10^{-9} s. Par conséquent, sauf aux très basses pressions, les transferts (α), (β) dus au rayonnement sont négligeables devant ceux produits par les chocs et nous n'en tiendrons pas compte par la suite.

Quant aux passages (γ), ils ne nécessiteraient aucun apport d'énergie si le quantum de vibration était un multiple de celui de rotation. Cette condition n'est jamais réalisée en toute rigueur et les flèches (γ) ne sont pas inclinées exactement à 45° sur un graphique tel que (7). Par ailleurs, il est nécessaire qu'un choc déclenche à l'intérieur de la molécule cette redistribution de l'énergie totale $\varepsilon_{v,J}$, la légère variation de cette dernière étant fournie par la translation. Il semble bien [6] que ces transitions (γ) soient, dans les mêmes conditions de température et de pression, beaucoup plus probables que les premières (α) et (β). Cependant, si nous admettons comme règles de sélection :

$$\Delta v = 0, \pm 1 \quad (10)$$

et :

$$\Delta J = \pm 1 \text{ pour les molécules hétéronucléaires} \quad (10 \text{ bis})$$

$$\Delta J = \pm 2 \text{ pour les homonucléaires}$$

les niveaux v et J à partir desquels on peut obtenir une transition (γ) sont situés sur une courbe que nous avons tracée sur les figures 4, 5, 6 en adoptant le potentiel de Morse et qui se trouve placée dans le domaine des états libres.

Par conséquent, des passages (γ) ne peuvent exister que si des sauts de plus de 4 quanta s'effectuent en rotation ; de toute façon, ils se produisent à partir des molécules situées sur les niveaux v les plus élevés, donc n'intéressent qu'une population très faible (9) ; nous les négligerons.

III.2. PROBABILITÉ DES TRANSITIONS DE ROTATION ET DE VIBRATION SOUS L'INFLUENCE DES CHOCS. — Les nombreuses théories sur les collisions se heurtent à des difficultés de base (choix d'un modèle moléculaire, d'un potentiel intermoléculaire, etc.) auxquelles s'ajoute la nécessité de surmonter des obstacles mathématiques pour parvenir à des expressions explicites. Dans la mesure où l'on peut admettre que le choc agit comme une perturbation faible ⁽⁵⁾ sur la molécule

⁽⁵⁾ Cette hypothèse autorise plusieurs approximations en cours de calcul, en particulier :

1) On assimile le choc de deux molécules identiques au choc d'une molécule diatomique et d'un atome. Cette condition est satisfaite lorsque le gaz diatomique considéré

assimilée à un rotateur rigide et à un oscillateur harmonique rompu par la dissociation, on est conduit à des éléments de matrice de l'hamiltonien [7] identiques à ceux obtenus lorsqu'on étudie l'influence du rayonnement électromagnétique. En plus des règles de sélection rappelées ci-dessus (10 et 10 bis), il s'introduit, dans les probabilités de transition pendant une seconde et par suite des chocs, des facteurs ⁽⁶⁾ :

$$S_{v,v;J+1,J} = S_{v,v;J,J+1} = J + 1$$

$$S_{v+1,v;J+1,J} = S_{v,v+1;J,J+1} = (v + 1)(J + 1) \quad (11)$$

$$S_{v+1,v;J,J+1} = S_{v,v+1;J+1,J} = (v + 1)(J + 1)$$

dans le cas des molécules hétéronucléaires que nous considérerons uniquement par la suite à titre d'exemple (7).

Le principe du bilan détaillé impose, entre les populations d'équilibre $n_{v,J}^0$ (8) et les probabilités de transition $k_{v,v';J,J'}$ du niveau vJ au niveau $v'J'$, la relation :

$$k_{v,v';J,J'} n_{v,J}^0 = k_{v',v;J',J} n_{v',J'}^0 \quad (12)$$

avec :

$$v' - v = 0, \pm 1 \quad \text{et} \quad J' = J \pm 1.$$

La proportionnalité de la désexcitation à la probabilité du niveau de départ et de l'excitation à celle du niveau d'arrivée conduit alors avec (8), (11) et (12) aux expressions les plus simples que l'on puisse obtenir

est dilué dans un gaz monoatomique. Elle est contestable dans le cas d'un gaz diatomique pur.

2) On adopte des potentiels intermoléculaires de la forme :

$$V(R - r, \theta) = V_0(R - r) [1 + q \cos \theta] \quad \text{pour les molécules hétéronucléaires}$$

$$V(R - r, \theta) = V_0(R - r) [1 + q \cos^2 \theta] \quad \text{pour les molécules homonucléaires}$$

θ , angle de l'axe des deux noyaux de la molécule AB étudiée et de la droite joignant les centres de gravité G_{AB} , G_C de cette molécule et de l'atome incident C, $R = G_{AB}G_C$, q paramètre d'anisotropie ; $V_0(R - r)$ pourrait être l'un des potentiels du paragraphe I, $V_0(R - r) = U(R - r)$, mais on pose en fait :

$$V_0(R - r) = V_0(R) + rV'_0(R)$$

(voir par exemple [1], [8], [9], [10]...).

⁽⁶⁾ Dans l'hypothèse du « rotateur », on suppose nul le moment d'inertie de la molécule selon l'axe des noyaux. Sinon, il faudrait introduire à côté du nombre quantique de moment angulaire total J le nombre quantique de moment angulaire des électrons Λ [4].

⁽⁷⁾ La transposition aux molécules homonucléaires ne présente pas de difficultés. $J + 1$ est à remplacer par $\frac{(J + 1)(J + 2)}{(2J + 3)}$ dans les transitions $J + 2 \rightarrow J$ ou $J \rightarrow J + 2$.

nir pour $k_{v,v';J,J'}$, à savoir (pour des molécules hétéro-nucléaires) :

$$\begin{aligned} k_{v,v;J+1,J} &= \frac{J+1}{2J+3} K_{10} \\ k_{v,v;J,J+1} &= \frac{J+1}{2J+1} e^{-2(J+1)\Theta_R/T} K_{10} \\ k_{v+1,v;J+1,J} &= \frac{(v+1)(J+1)}{2J+3} k_{10} \\ k_{v,v+1;J,J+1} &= \frac{(v+1)(J+1)}{2J+1} e^{-2(J+1)\Theta_R/T} k_{10} e^{-\Theta_S/T} \\ k_{v+1,v;J,J+1} &= \frac{(v+1)(J+1)}{2J+1} k_{10} \\ k_{v,v+1;J+1,J} &= \frac{(v+1)(J+1)}{2J+3} e^{+2(J+1)\Theta_R/T} k_{10} e^{-\Theta_S/T} \end{aligned} \quad (13)$$

où $K_{10} = 3k_{v,v;1,0} = k_{v,v;0,1} e^{2\Theta_R/T} = K_{01} e^{2\Theta_R/T}$ apparaît comme une probabilité de désexcitation de la rotation, indépendante du niveau v de vibration pourvu que ce dernier ne change pas et où :

$$\begin{aligned} k_{10} &= 3k_{1,0;1,0} = k_{0,1;0,1} e^{+2\Theta_R/T} e^{+\Theta_S/T} \\ &= k_{1,0;0,1} = 3k_{0,1;1,0} e^{-2\Theta_R/T} e^{+\Theta_S/T} = k_{01} e^{+\Theta_S/T} \end{aligned}$$

joue le rôle de probabilité de désexcitation de la vibration. Ces deux paramètres K_{10} et k_{10} (ou K_{01} et k_{01}), établis pour un gaz à l'état statique, sont fonctions de la température T ; ils sont très sensibles aux caractéristiques admises dans l'étude du choc, en particulier pour le potentiel intermoléculaire. Enfin, l'établissement des relations (13) nécessite de nombreuses hypothèses et approximations [1], partiellement indiquées au début de ce paragraphe; en leur absence, il est impossible de relier les transitions entre elles par des formules générales; il faut calculer numériquement chacune d'elles ([8], [9] et [10]).

IV. Équations de relaxation intramoléculaire. —

Si l'on impose au gaz une perturbation qui modifie la répartition des molécules sur les niveaux v, J , les populations $n_{v,J}$ deviennent des fonctions du temps t déterminées par des équations différentielles du type :

$$\begin{aligned} \frac{\delta n_{v,J}}{\delta t} &= k_{v+1,v;J+1,J} n_{v+1;J+1} - k_{v,v+1;J,J+1} n_{v;J} \\ &+ k_{v+1,v;J-1,J} n_{v+1;J-1} - k_{v,v+1;J,J-1} n_{v;J} \\ &+ k_{v-1,v;J-1,J} n_{v-1;J-1} - k_{v,v-1;J,J-1} n_{v;J} \\ &+ k_{v-1,v;J+1,J} n_{v-1;J+1} - k_{v,v-1;J,J+1} n_{v;J} \\ &+ k_{v,v;J+1,J} n_{v;J+1} - k_{v,v;J,J+1} n_{v;J} \\ &+ k_{v,v;J-1,J} n_{v;J-1} - k_{v,v;J,J-1} n_{v;J} \end{aligned} \quad (14)$$

soit encore avec les relations (13) supposées valables du moment que les vitesses de translation suivent la

répartition de Maxwell-Boltzmann à la température T ⁽⁸⁾ :

$$\begin{aligned} \frac{\delta n_{v,J}}{\delta t} &= \frac{(v+1)(J+1)}{(2J+3)} k_{10} n_{v+1;J+1} \\ &\quad - \frac{(v+1)(J+1)}{(2J+1)} e^{-2(J+1)\Theta_R/T} k_{01} n_{v;J} \\ &+ \frac{(v+1)J}{2J-1} k_{10} n_{v+1;J-1} - \frac{(v+1)J}{2J+1} e^{+2J\Theta_R/T} k_{01} n_{v;J} \\ &+ \frac{vJ}{2J-1} e^{-2J\Theta_R/T} k_{01} n_{v-1;J-1} - \frac{vJ}{2J+1} k_{10} n_{v;J} \\ &+ \frac{v(J+1)}{2J+3} e^{+2(J+1)\Theta_R/T} k_{01} n_{v-1;J+1} - \frac{v(J+1)}{2J+1} k_{10} n_{v;J} \\ &+ \frac{(J+1)}{2J+3} K_{10} n_{v;J+1} - \frac{(J+1)}{(2J+1)} e^{-2(J+1)\Theta_R/T} K_{10} n_{v;J} \\ &+ \frac{J}{(2J-1)} e^{-2J\Theta_R/T} K_{10} n_{v;J-1} - \frac{J}{(2J+1)} K_{10} n_{v;J}. \end{aligned} \quad (15)$$

Pour un v donné, J varie de 0 à $J_{\max}(v)$ (fig. 4, 5, 6). Si certains niveaux, par exemple $v+1; J+1$, se situent au-delà de la limite de dissociation, les termes correspondants disparaissent de (15) et sont remplacés par des termes de dissociation et de recombinaison. Les équations (15) ne peuvent être résolues dans le cas général, mais il est possible de les simplifier, par exemple en séparant rotation et vibration.

IV.1. RELAXATION DE ROTATION ($T < \Theta_S/10$). — Pour des températures inférieures à $100\Theta_R \neq \Theta_S/10$ (tableau II), c'est-à-dire au-dessous de la température

TABLEAU II

	$\Theta_R = \frac{hc}{k} B_e$ (en °K)	$\Theta_S = \frac{hc}{k} \omega_e$ (en °K)	$\Theta_D = \frac{D_e^0}{k}$ (en °K)
O ₂ ..	2,08	2 273	60 480
N ₂ ..	2,89	3 394	114 920
NO .	2,45	2 739	76 650

ordinaire, la vibration n'est pas excitée, toutes les molécules restant sur le niveau fondamental $v=0$. L'équation (15) se réduit à :

$$\begin{aligned} \frac{1}{K_{10}} \frac{\delta n_J}{\delta t} &= \frac{J+1}{2J+3} n_{J+1} - \frac{(J+1) e^{-2(J+1)\Theta_R/T}}{2J+1} n_J \\ &+ \frac{J e^{-2J\Theta_R/T}}{2J-1} n_{J-1} - \frac{J}{2J+1} n_J \end{aligned} \quad (16)$$

⁽⁸⁾ La répartition de Maxwell-Boltzmann en translation est sûrement satisfaite lorsque le gaz diatomique est dilué dans un gaz inerte. Pour un gaz pur, cette condition n'est pas réalisée en toute rigueur à cause de l'échange d'énergie entre le degré de translation et ceux de rotation-vibration; on peut toutefois continuer à l'admettre en première approximation si la température T varie peu pendant les relaxations de la rotation et de la vibration.

en supprimant l'indice $v = 0$. La résolution des équations (16) s'opère par calculs numériques spécifiques d'un gaz donné [7] et montre que n_J ne suit pas la répartition de Maxwell-Boltzmann sur une température T_R différente de T .

La vitesse de variation $\delta n_J \varepsilon_J / \delta t$ de l'énergie du niveau J s'obtient en multipliant les deux membres de (16) par $\varepsilon_J = J(J+1) k \Theta_R$. Il faut ensuite effectuer une sommation de $J = 0$ à $J = J_l$ si l'on veut obtenir $\delta E_R / \delta t = \delta \sum_0^{J_l} n_J \varepsilon_J / \delta t$, E_R étant l'énergie instantanée de rotation des N molécules du gaz considéré. Remarquons toutefois que J_l vérifie largement la condition (9) et que le nombre de molécules sur les niveaux J , tels que $J_l \geq J \geq 30$ environ, est parfaitement négligeable ; par conséquent, la somme $\sum_{J=0}^{J_l}$ peut, sans inconvénient, être remplacée par $\sum_{J=0}^{J=\infty}$; ainsi, J_l n'intervient pas dans l'équation de relaxation qui s'écrit :

$$\frac{1}{2K_{10}} \frac{\delta E_R}{\delta t} = k \Theta_R \left[\sum_{J=0}^{J=\infty} \left\{ \left[\frac{(J+1)^2}{2J+1} e^{-2(J+1)\Theta_R/T} - \frac{J^2}{2J+1} \right] n_J \right\} \right]. \quad (17)$$

Le temps de relaxation de rotation τ_R , d'après la définition indiquée dans la référence [11 a] :

$$\tau_R = \sum_0^{J_l-1} k_{J,J+1} \frac{n_J^0}{N} + \sum_0^{J_l-1} k_{J+1,J} \frac{n_{J+1}^0}{N} \quad (18)$$

se met sous la forme :

$$\tau_R = \frac{3}{K_{01}} \frac{\sum_0^{\infty} J e^{-J(J+1)\Theta_R/T}}{\sum_0^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1)\Theta_R/T}}. \quad (18 \text{ bis})$$

Mais, sauf aux très basses températures ($T \neq \Theta_R$), où seul le premier niveau $J = 1$ est excité, il n'est pas possible de ramener l'équation (17) à la forme classique :

$$\frac{\delta E_R}{\delta t} = \frac{1}{\tau_R} [E_R^0(T) - E_R] \quad (19)$$

avec :

$$E_R^0(T) = k \Theta_R \left\{ \sum_0^{\infty} J(J+1) n_J^0(T) \right\}. \quad (19 \text{ bis})$$

Les résultats expérimentaux, obtenus pour τ_R et basés sur l'utilisation de (19), sont donc entachés d'une erreur de principe qui n'est pas nécessairement négligeable. Il faudrait reprendre l'interprétation des mesures à l'aide de (17) où l'on peut introduire des simplifications selon le domaine de température T considéré (variation continue de l'énergie de rotation pour $100\Theta_R > T > 10\Theta_R$, nombre réduit de niveaux excités en rotation pour $T < 3$ ou $4\Theta_R$ [12], etc.).

IV.2. RELAXATION DE VIBRATION $\left(\frac{\Theta_s}{10} < T < \Theta_s\right)$.

— Considérons maintenant l'échelle de température de $\Theta_s/10$ à Θ_s où les niveaux excités en vibration se peuplent progressivement et supposons que, pour la rotation, les molécules suivent la répartition de Maxwell-Boltzmann relative à la température T de l'état de translation ⁽⁹⁾. On peut écrire :

$$\frac{n_{vJ}}{N} = \frac{n_v (2J+1) e^{-J(J+1)\Theta_R/T}}{N \sum_0^{J_{\max}(v)} (2J+1) e^{-J(J+1)\Theta_R/T}} \quad (20)$$

n_v/N représentant la fraction de molécules sur le niveau v quel que soit leur nombre quantique J de rotation. Si l'on utilise cette relation (20) dans l'équation (15), il est facile de voir que les quatre derniers termes du second membre de (15) s'annulent deux à deux ; par ailleurs, après sommation de (15) relativement à J , la vitesse de variation de la population n_v s'exprime par :

$$\begin{aligned} \frac{\delta n_v}{\delta t} &= (v+1) k_{10} n_{v+1} - (v+1) k_{01} n_v \\ &+ v k_{01} n_{v-1} - v k_{10} n_v \\ &+ \frac{(v+1) \left[\sum_{J_{\max}(v)+1}^{J_{\max}(v)} (2J+1) e^{-J(J+1)\Theta_R/T} \right]}{\sum_0^{J_{\max}(v)} (2J+1) e^{-J(J+1)\Theta_R/T}} k_{01} n_v \\ &- \frac{v \left[\sum_{J_{\max}(v)+1}^{J_{\max}(v-1)} (2J+1) e^{-J(J+1)\Theta_R/T} \right]}{\sum_0^{J_{\max}(v-1)} (2J+1) e^{-J(J+1)\Theta_R/T}} k_{01} n_{v-1} \\ &+ \left(\frac{\delta N}{\delta t} \right)_R \sum_{J_{\max}(v)+1}^{J_{\max}(v)} p_{R,v,J} - \left(\frac{\delta N}{\delta t} \right)_D \sum_{J_{\max}(v)+1}^{J_{\max}(v)} p_{D,v,J} \end{aligned} \quad (21)$$

$(\delta N/\delta t)_R$ et $(\delta N/\delta t)_D$ désignent respectivement le nombre de molécules recombinées et dissociées pendant l'unité de temps $\delta N/\delta t = (\delta N/\delta t)_R - (\delta N/\delta t)_D$; $p_{D,v,J}$ est la probabilité pour qu'une molécule sur le niveau v, J se dissocie ; $p_{R,v,J}$ a une définition similaire mais relativement à la recombinaison.

La dissociation des gaz diatomiques ne commence qu'à une température voisine de Θ_s . Par conséquent, pour $T < \Theta_s$, les niveaux voisins de la courbe limite $J_{\max}(v)$ ne sont pas peuplés ; on peut le vérifier du

⁽⁹⁾ Cette hypothèse n'est admissible que dans les conditions déjà signalées, note de pied n^o 8 ; en particulier, pour un gaz pur, la température T de l'ensemble des degrés de translation et de rotation doit peu varier au cours de la relaxation de la vibration.

reste par application des relations (9). Il en résulte que :

— Les quatre derniers termes du second membre de (21) sont négligeables ;

— On retrouve l'expression habituellement admise pour $\delta n_v / \delta t$, v pouvant varier de 0 à l'infini, ce qui supprime l'intervention de v_i :

$$\delta n_v / \delta t = (v + 1) k_{10} n_{v+1} - (v + 1) k_{01} n_v + v k_{01} n_{v-1} - v k_{10} n_v \quad (22)$$

— Les populations $n_v(t)$ évoluent en fonction du temps [7 ou 7 bis] conformément à la répartition de Maxwell-Boltzmann, relative à une température $T_s(t) \neq T$: $n_v(t) = n_v^0(T_s(t))$, à condition que cette dernière soit satisfaite à l'instant initial : $n_v(t=0) = n_v^0(T_s = T_0)$;

— L'équation de relaxation relative à l'énergie de vibration E_s adopte la forme classique [11] :

$$\frac{\delta E_s}{\delta t} = \frac{1}{\tau_s} [E_s^0(T) - E_s] \quad (23)$$

avec :

$$E_s = \sum_{v=0}^{v=\infty} n_v \varepsilon_v = k\Theta_s \left\{ \sum_{v=0}^{v=\infty} \left(v + \frac{1}{2} \right) n_v^0(T_s(t)) \right\}$$

$$E_s^0(T) = k\Theta_s \left\{ \sum_{v=0}^{v=\infty} \left(v + \frac{1}{2} \right) n_v^0(T) \right\} \quad (23 \text{ bis})$$

et un temps de relaxation de vibration τ_s tel que :

$$\tau_s = 1 / (k_{10} - k_{01}) \quad (24)$$

— Les nombreuses mesures de τ_s par des méthodes variées où l'on applique l'équation (23) concordent convenablement [13].

IV.3. REMARQUES SUR LE COUPLAGE ROTATION-VIBRATION-DISSOCIATION $\Theta_s < T < 4\Theta_s$. — Malgré de nombreuses études récentes, tant expérimentales que théoriques (voir par exemple [14], [15], [16]), le problème complexe du couplage entre plusieurs degrés de liberté, simultanément hors d'équilibre, ne peut pas être considéré comme résolu à l'heure actuelle. Nous nous limiterons dans cet article à quelques indications sur ce sujet.

Notons d'abord que du début ($T \neq \Theta_s$) jusqu'à la fin ($T \neq 4\Theta_s$) de la dissociation, les quatre derniers termes de (21) interviennent surtout pour les valeurs moyennes de v (voir § II.2) et modifient l'équation (23) de façon d'autant moins négligeable que T croît. Il apparaît ainsi au second membre de (23), à côté des variations de E_s dues à la recombinaison et à la dissociation, un terme qui dépend de la vitesse de peuplement des niveaux v , $J_{\max}(v)$ ([11 d] ou [15]).

Le retard à la dissociation désigné sous le nom de « temps d'incubation τ_Q » et constaté derrière les ondes de choc s'explique d'une part par la nécessité d'atteindre une population limite $\sum_0^{v_l} n_{v, J_{\max}(v)}$ suffisante, d'autre part par le maintien hors d'équilibre de

la vibration tant que s'effectuent les réactions chimiques. Pour calculer τ_Q , il est relativement facile de tenir compte du nombre limité de niveaux de vibration ; mais on considère généralement l'énergie nécessaire pour dissocier une molécule comme une constante D indépendante de l'état de rotation. Nous avons vu (§ II.1) qu'il faut, au contraire, faire intervenir la courbe de dissociation $J_{\max}(v)$, ce qui complique bien évidemment les calculs.

De toute manière, pour interpréter le couplage rotation-vibration-dissociation, les équations (type 21) ne peuvent suffire. En effet, il est nécessaire de revoir systématiquement les hypothèses de départ, en particulier :

— malgré les remarques du § II.2, le schéma du rotateur rigide et de l'oscillateur harmonique n'est pas suffisant ;

— le potentiel intermoléculaire n'a pas la forme simple indiquée en note de pied n° (5) ; des collisions AB, AB ; AB ; A ; AB, B se produisent avec des probabilités de transition très différentes ; dans des chocs AB — AB, les niveaux quantiques des deux molécules interviennent ;

— l'énergie cinétique moyenne de translation atteint une valeur trop considérable pour qu'on traite les chocs comme des perturbations faibles [17] ; il s'ensuit des sauts de plusieurs quanta surtout en rotation ;

— enfin, les transitions électroniques apparaissent et la durée de vie des états excités devient du même ordre de grandeur pour le rayonnement et pour les chocs.

En résumé, les expressions générales (13), déjà approchées à basse température, cessent d'être admissibles ; chaque transition doit faire l'objet d'une étude spécifique [9], [10], sa probabilité ne peut plus se relier à des paramètres tels que K_{10} et k_{10} .

Conclusion. — Nous avons essayé de mettre en évidence les données nécessaires et les difficultés inhérentes à l'interprétation des phénomènes de relaxation intramoléculaire. Les différentes énergies (rotation, vibration, etc.) et le nombre de niveaux que peut occuper une molécule avant de se dissocier sont des caractéristiques bien connues ; il n'en est pas de même des probabilités de transitions par collisions. Pour ces dernières, les indications les plus précises, expérimentales ou théoriques, sont toujours réservées à une molécule diatomique particulière passant d'un niveau déterminé à un autre au cours d'un choc dont on fixe tous les paramètres ; dans ces conditions, il est impossible d'en déduire des relations générales entre les probabilités $k_{v, v'}; J, J'$ des nombreuses transitions de vibration et de rotation qui se produisent à chaque instant simultanément au sein d'un gaz ; corrélativement, les équations des énergies qui interviennent dans les écoulements gazeux à grande vitesse deviennent inextricables.

Si l'on veut exprimer $k_{v,v';J,J'}$ par des formules utilisables, il faut adopter des hypothèses simplificatrices parfois contestables (modèle moléculaire simple, potentiel réduit aux premiers termes de son développement, etc.). On est conduit ainsi à des expressions, les plus simples possible, qui apparaissent valables, sauf à hautes températures, et qui montrent cependant que la forme phénoménologique (19 ou 23) de l'équation de relaxation est rarement satisfaite. Il n'est donc pas étonnant que certains résultats, basés sur l'utilisation de (19), s'avèrent incohérents; c'est ainsi que le sens de la variation du temps de relaxation de rotation τ_R avec la température n'a pas encore été établi avec certitude [18] pour des gaz courants tels que O_2 . Par contre, si des perfectionnements sont encore nécessaires, l'allure générale des courbes donnant τ_S en fonction de T semble établie et l'emploi de (23) pour la vibration est justifié si $T < \Theta_S$ et sous réserve que

la rotation satisfasse à la répartition de Maxwell-Boltzmann relative à la température T . Cette dernière condition exige que les molécules diatomiques étudiées soient diluées dans un gaz monoatomique (« heat bath ») ou que l'on considère des évolutions de faible amplitude (propagation d'ondes ultrasonores, écoulements subsoniques et non pas ondes de chocs).

Enfin, le couplage entre plusieurs types d'énergie simultanément hors d'équilibre (dissociation et vibration par exemple) n'a pas encore pu être interprété par des théories sûres; cependant, des recherches récentes [16] ont permis d'expliquer certaines anomalies, constatées expérimentalement [14] comme le temps d'incubation, mais il reste, dans ce cas, à tenir compte de l'influence de la rotation qui détermine, au même titre que la vibration, la courbe limite de dissociation.

Manuscrit reçu le 23 janvier 1967.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] COTTRELL, MCCOUBREY, *Molecular Energy Transfer in Gases*, Butterworths, London, 1961.
HERZFELD, LITOVITZ, *Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves*, Academic Press, New York and London, 1959.
- [2] PAULING, WILSON, *Introduction to Quantum Mechanics*, McGraw Hill Book Company, New York and London, 1935.
- [3] TER HAAR (D.), *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 222.
- [4] HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Van Nostrand Company, 1959.
- [5] DRELLISHAK, *Phys. Fluids*, 1965, **8**, 1590.
- [6] BAUER, TSANG, *Phys. Fluids*, 1963, **6**, 182.
- [7] HERMANN, SHULER, *J. Chem. Phys.*, 1958, **29**, 366.
- [7 bis] MONTROLL, SHULER, *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 454.
- [8] KRAMER, BERNSTEIN, *J. Chem. Phys.*, 1964, **40**, 200.
- [9] TAKAYANAGI, *Sci Rept Saitama Univ., Serie A 3*, n° 2, p. 87, 1959.
- [10] BROUT, *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 934; 1954, **22**, 1189.
- [11] HUETZ-AUBERT (Mme), DANG, HUETZ, *C. R. Acad. Sc. Paris*, 1961, **253** : a) p. 2040; b) p. 2323; c) p. 2865; d) 1964, **258**, p. 6077.
- [12] SLUIJTER, KNAPP, BEENAKKER, *Physica*, 1965, **31**, 915.
- [13] MILLIKAN, WHITE, *J. Chem. Phys.*, 1963, **39**, 1803, 1807, 2107, 3209.
- [14] WRAY, *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**, 1254.
- [15] MARRONE, TREANOR, *Phys. Fluids*, 1963, **6**, 1215.
- [16] BRAU, KECK, CARRIER, *Phys. Fluids*, 1966, **9**, 1885.
- [17] RAPP, SHARP, *J. Chem. Phys.*, 1963, **38**, 2641.
- [18] ZINK, VAN ITTERBEEK, BOSE, *Physics Letters*, 1965, **16**, 34.