



Relaxation de l'énergie de vibration du radical CS en présence d'argon mesure des probabilités de transfert d'énergie

M. Couchouron

► To cite this version:

M. Couchouron. Relaxation de l'énergie de vibration du radical CS en présence d'argon mesure des probabilités de transfert d'énergie. Journal de Physique, 1973, 34 (8-9), pp.687-692. 10.1051/jphys:01973003408-9068700 . jpa-00207430

HAL Id: jpa-00207430

<https://hal.science/jpa-00207430>

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
13.30

RELAXATION DE L'ÉNERGIE DE VIBRATION DU RADICAL CS EN PRÉSENCE D'ARGON MESURE DES PROBABILITÉS DE TRANSFERT D'ÉNERGIE

M. COUCHOURON (*)

Laboratoire de Recherches Physiques, Université Paris VI, France

(Reçu le 27 septembre 1972, révisé le 9 mars 1973)

Résumé. — L'étude de la relaxation de vibration du radical CS en présence d'argon montre que la vitesse de désexcitation dépend de la pression de gaz inerte. Des mesures de température de translation et de probabilités de transfert d'énergie par collisions et rayonnement nous ont permis de comparer l'importance relative des différents processus de désexcitation contribuant à la relaxation.

Abstract. — Our investigation of vibrational relaxation of CS in the presence of argon shows that the de-excitation rate depends on the inert gas pressure. Measurements of translational temperature and transition probabilities have been done to compare the relative contribution of different relaxation processes.

1. Introduction. — De nombreux auteurs se sont intéressés ces dernières années au transfert d'énergie de vibration dans les gaz, étant donné son intérêt en cinétique chimique.

La première étude théorique de Landau et Teller [1] a été appliquée au problème de la relaxation par Shuler et ses collaborateurs [2], [3], [4], qui ont résolu l'équation de relaxation. Rankin et Light [5] ont donné une solution plus générale en supprimant l'hypothèse trop restrictive de température constante et en considérant simultanément les processus collisionnels vibration-vibration et vibration-translation. Zitlau et Moore [6] ont considéré le processus radiatif dans le cas d'un système d'oscillateurs harmoniques sous une pression de l'ordre de 1 torr. Après les premières observations expérimentales, réalisées par Porter [7] sur la production du radical CS par photolyse par éclair du sulfure de carbone CS₂, des études ont été faites sur la relaxation de vibration du radical CS [8], [9], [10]. Nous reprenons ces expériences, en photolysant CS₂ en présence d'argon sous différentes pressions. Notre but est de comparer l'importance relative des processus de désexcitation de CS.

Pour des pressions de l'ordre de 1 atmosphère,

nous pouvons considérer que les oscillateurs se désactivent par collisions avant de se désactiver par rayonnement ; on utilisera les équations de Rankin et Light.

Pour des pressions de l'ordre de 1 torr, on supposera que les oscillateurs se désexcitent par rayonnement avant de subir un transfert vibration-vibration, et que les transferts vibration-vibration ne sont pas négligeables ; on utilisera dans ce cas les équations de Zitlau et Moore [6]. Les probabilités de transfert d'énergie de vibration et les coefficients d'Einstein d'émission spontanée pour les transitions par rayonnement sont de la forme des coefficients de Landau et Teller pour les oscillateurs harmoniques.

2. Résultats expérimentaux. — **2.1 DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL.** — Nous utilisons un appareil de photolyse par éclair de type classique [11] pour provoquer la dissociation du sulfure de carbone et observer le spectre d'absorption du système A-X du radical CS. La cuve photolytique est un cylindre de pyrex d'environ 50 cm de long et 8 cm de diamètre dans lequel est glissé le tube photolytique en quartz dont le diamètre est de 1 cm. Ce dispositif permet de réduire les pertes d'énergie lumineuse. Le flash photolytique a une énergie de 2 000 J et la largeur du pulse est d'environ 15 μ s. Le flash spectroscopique a, lui, une durée de 5 μ s. Le retard entre les deux éclairs est lu sur un chronomètre Rochar A 1195 déclenché et arrêté par les impulsions envoyées par deux cel-

(*) Adresse actuelle : Université Paris-Nord, Centre Scientifique et Polytechnique, place du 8-Mai-1945, 93206 Saint-Denis.

lules photoélectriques. Celles-ci sont disposées de telle façon que chacune d'elles ne voit que l'un des deux éclairs. Le retard minimum lu sur le chronomètre est 2 μ s, mais il est préférable de ne considérer pour effectuer les mesures, que les retards supérieurs à 15 μ s. Les gaz utilisés sont de l'argon U de l'Air Liquide et du sulfure de carbone spectroscopiquement pur de Prolabo.

2.2 EXPLOITATION DES SPECTRES. — Les spectres sont réalisés sur plaques Superfulgur de Guilleminot à l'aide d'un spectroscopie Jobin-Yvon de type Z 3. La dispersion de ce dernier est de 1 $\text{\AA}/\text{mm}$ vers 2 200 $\text{\AA}$ et n'est plus que de 7 $\text{\AA}/\text{mm}$ vers 3 100 $\text{\AA}$. Le spectre d'absorption du radical CS compris dans le domaine 2 400 $\text{\AA}$ -2 700 $\text{\AA}$ est enregistré graphiquement à l'aide d'un microdensitomètre Joyce et Loeb. Un échelon à trois plages placé devant la fente d'entrée du spectroscopie permet un étalonnage en densités optiques de la plaque. Les mesures des intensités relatives des bandes d'absorption sont faites par photométrie photographique. A partir de celles-ci, il nous est possible de calculer les populations relatives des niveaux de vibration de l'état électronique fondamental que nous normalisons à un. En effet, en absorption, l'intensité $I(m, n)$ d'une bande est proportionnelle à la population du niveau de départ $N(n)$, au nombre d'onde $\nu(m, n)$ de la transition considérée, et au facteur de Franck-Condon $q(m, n)$ associé à cette transition :

$$I(m, n) \propto N(n) \nu(m, n) q(m, n)$$

n étant le nombre quantique du niveau de vibration de l'état électronique fondamental et m , celui de l'état électronique excité.

Les valeurs des facteurs de Franck-Condon que nous avons utilisées sont celles de Felenbok [12].

La population relative du niveau n est donc proportionnelle au rapport :

$$I(m, n)/\nu(m, n) q(m, n).$$

Les intensités relatives ont été mesurées en faisant les rapports des amplitudes de la branche R formant la tête d'une bande d'absorption du radical CS, pour les séquences $\Delta n = 0$ et $\Delta n = -1$.

Nous avons représenté sur la figure 1, les variations du rapport

$$I(m, n)/\nu(m, n) q(m, n)$$

en fonction du temps t , pour un mélange de 760 torr d'argon et 0,5 torr de sulfure de carbone. Les courbes moyennes figurées en trait continu ont été utilisées ensuite pour le calcul de l'énergie de vibration moyenne $\varepsilon(t)$ définie à partir des populations normalisées $x_n(t)$ par la relation :

$$\varepsilon(t) = \sum_n n x_n(t).$$

Nous estimons que les populations normalisées $x_n(t)$ sont obtenues avec une erreur relative inférieure

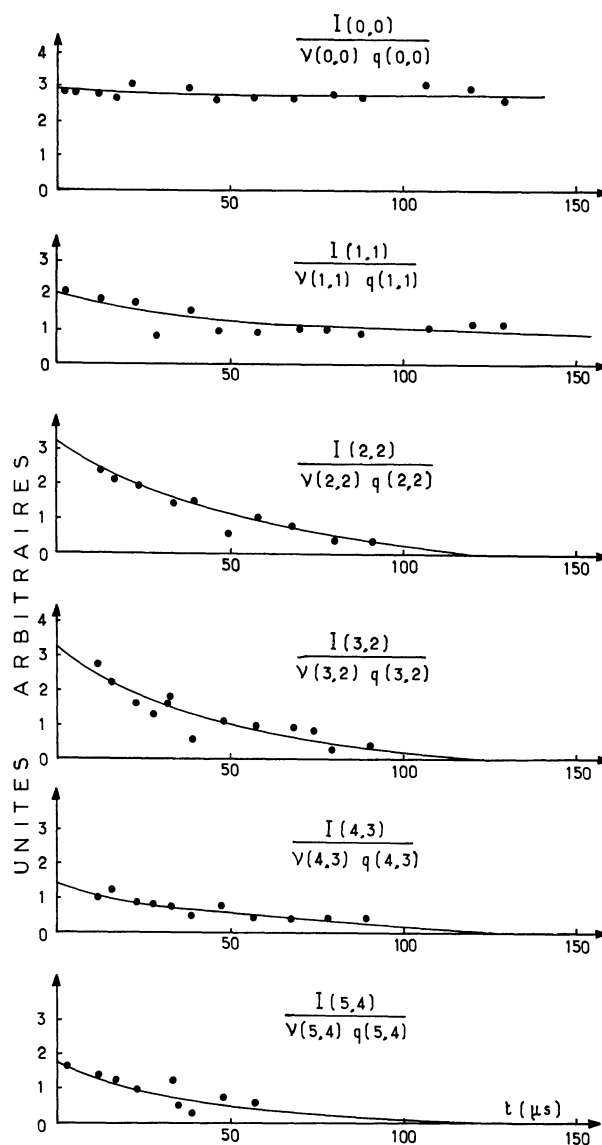


FIG. 1. — Evolution des rapports $I(m, n)/\nu(m, n) q(m, n)$ en fonction du temps, pour des bandes d'absorption de CS obtenues après photolyse du mélange constitué de 0,5 torr de CS_2 et 760 torr d'argon.

à 10 % pour les niveaux les plus peuplés ($n = 0, 1, 2$) et inférieure à 20 % pour les autres niveaux.

2.3 RÉSULTATS. — Nous avons photolysé des mélanges argon-sulfure de carbone en conservant la même pression partielle de sulfure de carbone, soit 0,5 torr, et en faisant varier la pression partielle de l'argon entre 10 et 760 torr. Nous estimons que 10 % environ des molécules de sulfure de carbone CS_2 se dissocient en donnant un radical CS et un atome de soufre [10], [11].

Les courbes de la figure 2 représentent la variation de l'énergie ε en fonction du temps pour ces différents mélanges.

L'énergie de vibration initiale a une valeur comprise dans le domaine $\varepsilon(0) = 1,8 \pm 0,2$ pour les mélanges considérés. Constante aux erreurs expérimentales

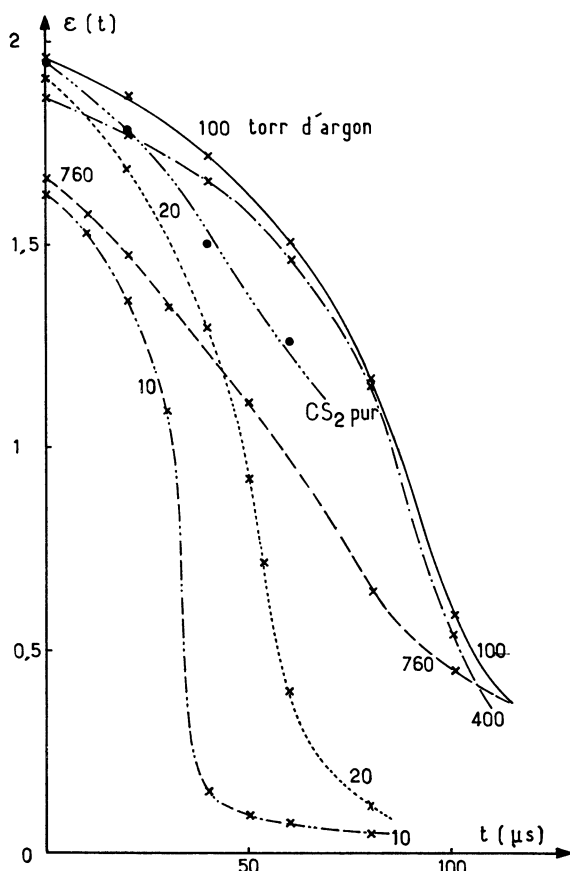


FIG. 2. — Variation de la fonction d'énergie $\varepsilon(t)$ en fonction du temps pour des mélanges contenant 0,5 torr de CS_2 et de l'argon sous des pressions variant entre 0 et 760 torr.

près, l'énergie de vibration apparaît indépendante de la quantité de gaz inerte présente. Le radical CS excité serait, par conséquent, directement obtenu sur différents niveaux de vibration et ne serait pas dû à une excitation postérieure à sa formation. Ceci est en accord avec les observations de Callear [10] ; mais, contrairement à ce dernier, nous avons obtenu par extrapolation des courbes de la figure 1 jusqu'au temps $t = 0$, une distribution de population initiale variable en fonction de la pression d'argon sans pouvoir en déduire une loi de variation [13].

D'autre part, nous nous attendions à observer une relaxation d'autant plus lente que la pression d'argon était plus faible. En effet, si la relaxation s'effectue à température constante, le nombre de collisions conduisant à des échanges vibration-vibration est le même quelle que soit la pression d'argon puisque le nombre d'oscillateurs est constant, et le nombre de collisions conduisant à des échanges vibration-translation est d'autant plus élevé que la pression d'argon est plus grande.

Les expériences ont conduit à l'observation d'une variation inverse. Pour interpréter ce phénomène, nous avons mesuré les probabilités des différents processus contribuant à la relaxation.

3. Mesure des probabilités de transfert. — 3.1 MESURE DES PROBABILITÉS DE TRANSFERT D'ÉNERGIE VIBRATION-TRANSLATION CS-ARGON. — Le niveau de vibration le plus élevé que nous ayons observé est le niveau $n = 4$. La molécule diatomique CS peut donc être assimilée à un oscillateur harmonique.

La pression du mélange gazeux étant supérieure à 10 torr, nous supposons que les processus de désexcitation prédominants sont les processus collisionnels ; d'autre part, estimant à 10 % environ, la quantité de sulfure de carbone dissociée, la concentration des oscillateurs n'excède pas 5 ‰ dans les différents mélanges. Nous ferons donc l'hypothèse du « bain thermique ». La température sera supposée constante et égale à 300 K tout au long de la relaxation.

On sait que si la température de translation-rotation T reste constante, l'énergie de vibration ε , obéit à la loi exponentielle de la forme :

$$\begin{cases} \varepsilon(t) = \varepsilon(\infty) + [\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] e^{-t/\tau} \\ \tau = (1 - e^{-\theta}) P_{10} Z_{\text{CS-A}} t \\ \varepsilon(\infty) = e^{-\theta}/(1 - e^{-\theta}) \end{cases}$$

dans laquelle : $P_{10} = N^{(1)} P_{10}^{(1)} + N^{(2)} P_{10}^{(2)}$ et $\theta = hv/kT$; h est la constante de Planck, k est la constante de Boltzmann, v est la fréquence de vibration ; $P_{10}^{(1)}$ est la probabilité de transfert d'énergie vibration-translation entre un oscillateur et une molécule de gaz inerte et $P_{10}^{(2)}$ la probabilité de transfert vibration-translation entre deux oscillateurs ; $N^{(1)}$ est la fraction des molécules de gaz inerte, et $N^{(2)}$ la fraction des oscillateurs.

Dans notre cas, $N^{(2)} \ll N^{(1)}$; si nous négligeons les transferts vibration-translation survenant entre deux radicaux CS devant les transferts concernant un radical CS et une molécule d'argon, l'expression de P_{10} s'écrit :

$$P_{10} \simeq N^{(1)} P_{10}^{(1)}$$

$Z_{\text{CS-A}}$ désigne le nombre de collisions subies par un oscillateur dans l'unité de volume pendant l'unité de temps contre des molécules d'argon [14].

Les diamètres de collision du radical CS, $\sigma = 4,7 \text{ \AA}$ [15], et de la molécule d'argon, $\sigma = 3,4 \text{ \AA}$ [16], nous conduisent à une valeur $Z_{\text{CS-A}} = 7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ pour le mélange constitué de 760 torr d'argon et 0,5 torr de sulfure de carbone, en considérant une température de 300 K et 10 % de dissociation.

D'autre part, les valeurs de v ($1\,272 \text{ cm}^{-1}$) et de T (300 K) conduisent à : $\varepsilon(\infty) \simeq e^{-\theta} \simeq 0,002$. Dans ce cas, $e^{-\theta}$ et $\varepsilon(\infty)$ sont négligeables devant 1 ; nous obtenons alors une expression simplifiée de τ :

$$\tau = -\text{Log} [\varepsilon(t)/\varepsilon(0)] \simeq P_{10} Z_{\text{CS-A}} t.$$

Les résultats expérimentaux $\tau = -\text{Log} [\varepsilon(t)/\varepsilon(0)]$ correspondant aux mélanges contenant 400 torr et 760 torr d'argon, ont été portés sur la figure 3.

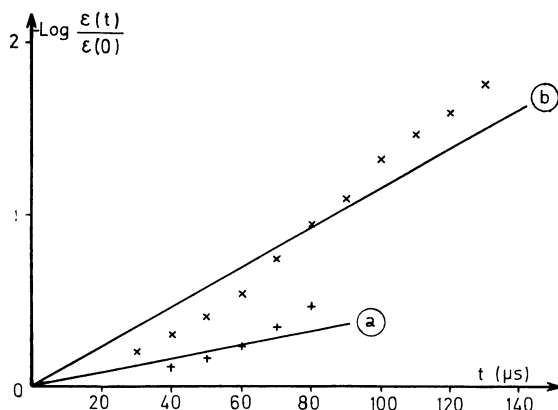


FIG. 3. — Variation de $\text{Log } [\varepsilon(t)/\varepsilon(0)]$ en fonction du temps pour les mélanges contenant : a) 0,5 torr de CS_2 et 400 torr d'argon ; b) 0,5 torr de CS_2 et 760 torr d'argon.

La loi de variation linéaire $\tau = P_{10} Z_{\text{CS-A}} t$ est vérifiée aux erreurs expérimentales près. Nous en déduisons la valeur de la probabilité de transfert vibration-translation CS-argon à 300 K pour chacun des mélanges considérés : $P_{10} = 1,1 \times 10^{-6}$ pour 400 torr d'argon et $P_{10} = 1,6 \times 10^{-6}$ pour 760 torr d'argon. Ceci nous conduit à la valeur $P_{10} = 1,4 \times 10^{-6}$ pour 300 K. Cette valeur est en assez bon accord avec les résultats du calcul théorique [17] qui donne : $P_{10} = 7,3 \times 10^{-7}$ à 300 K par la méthode FODWA et $P_{10} = 2,5 \times 10^{-6}$ à 300 K par la méthode de Cheung et Wilson.

Pour les autres dilutions, les valeurs trouvées montrent que l'hypothèse du « bain thermique » ne peut plus être appliquée.

La théorie semi-empirique de Millikan et White [18] conduit à une valeur de P_{10} environ dix fois plus faible que celle que nous avons mesurée. Le résultat des mesures de Smith [15] est $P_{10} < 10^{-6}$.

3.2 MESURE DE LA TEMPÉRATURE. — L'accord obtenu avec les probabilités théoriques [17] pour les grandes dilutions nous suggère une méthode de mesure de la température utilisant les valeurs théoriques des probabilités calculées pour diverses températures.

Considérons l'équation différentielle qui régit les variations de ε en fonction du temps [5] :

$$d\varepsilon/dt = Z_{\text{CS-A}}(\varepsilon) P_{10}(\varepsilon) \times ((1 + \varepsilon) \exp[-\theta(\varepsilon) - \varepsilon])$$

et l'équation de conservation de l'énergie :

$$h\nu\varepsilon(T) + C_v T = E = h\nu\varepsilon(T_0) + C_v T_0$$

T_0 est la température initiale de translation-rotation et E est l'énergie totale du système ; C_v est la capacité calorifique combinée translation-rotation pour le système entier, comprenant le gaz inerte.

Si on admet que la température varie avec le temps, la première équation reste vérifiée à tout moment, les valeurs de $Z_{\text{CS-A}}$ et P_{10} étant fonctions de T

ainsi que ε . Si on calcule $P_{10}(T)$, $Z_{\text{CS-A}}(T)$ et $\theta(T)$, on obtient pour une valeur donnée de ε , la valeur $d\varepsilon/dt$. Les mesures expérimentales nous donnent ε et $d\varepsilon/dt$ à tout instant t . En comparant la valeur expérimentale et la valeur calculée du second membre de l'équation, nous déduisons la valeur de la température T correspondante.

Nous avons utilisé les probabilités théoriques calculées par la méthode FODWA qui sont en meilleur accord avec les différentes mesures expérimentales.

Nous pouvons alors constater une élévation de température entre 0 et environ 100 μs ; sur les figures 4a et b nous voyons les courbes de température de translation pour les mélanges contenant 0,5 torr de sulfure de carbone et respectivement 100 et 20 torr d'argon. Pour la plus grande dilution,

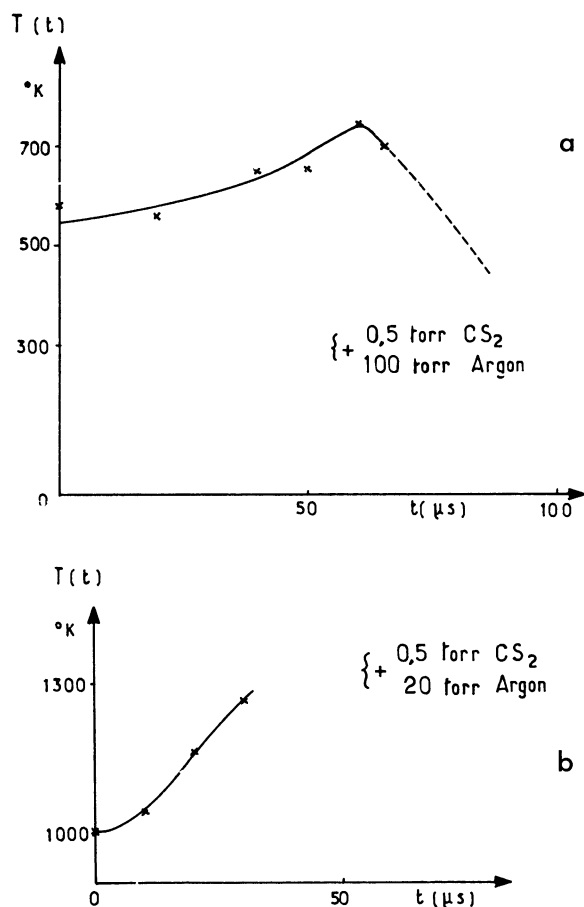


FIG. 4. — Variation de la température de translation en fonction du temps pour les mélanges contenant : a) 0,5 torr de CS_2 et 100 torr d'argon ; b) 0,5 torr de CS_2 et 20 torr d'argon.

nous pouvons mettre en évidence un maximum de température d'environ 750 K vers 60 μs . Pour l'autre dilution, nous constatons que la température augmente jusqu'à environ 1300 K, valeur qui nous semble trop élevée, étant donné nos conditions expérimentales. Ces élévations de température peuvent s'expliquer en partie par la possibilité de réactions fortement exothermiques [19], [20], pouvant survenir entre un

atome de soufre, produit de la dissociation de la molécule de sulfure de carbone, et une molécule de sulfure de carbone non dissociée. Toutefois, ce phénomène semble devoir jouer un rôle assez limité [10].

3.3 MESURE DES PROBABILITÉS DE TRANSFERT VIBRATION-VIBRATION ENTRE DEUX RADICAUX CS. — Dans les mélanges étudiés, les transferts vibration-vibration ont lieu soit entre deux radicaux CS, soit entre un radical CS et une molécule de sulfure de carbone non dissociée CS₂. On sait que les transferts non résonnants ont une probabilité très faible devant les transferts résonnants ; c'est pourquoi nous négligeons, en première approximation, les interactions entre CS et CS₂ devant les transferts résonnants CS-CS.

Dans l'intervalle de temps où nous connaissons la courbe de température $T(t)$, nous pouvons déduire de l'équation de relaxation écrite pour $n = 1$, la probabilité de transfert vibration-vibration correspondant à T :

$$\begin{aligned} dx_1/dt = Z_{CS-A}(T) P_{10}(T) \times \\ \times [x_0 e^{-\theta} - (1 + 2 e^{-\theta}) x_1 + 2 x_2] \\ + Z_{CS-CS}(T) P'_{10}(T) \\ \times [\varepsilon x_0 - (1 + 3 \varepsilon) x_1 + 2(1 + \varepsilon) x_2] \end{aligned}$$

où P'_{10} est la probabilité de transfert vibration-vibration ($1 \rightarrow 0$, $0 \rightarrow 1$) et Z_{CS-CS} est le nombre de collisions subies par un oscillateur dans l'unité de volume pendant l'unité de temps, contre d'autres oscillateurs. Ainsi pour 300 K et 0,05 torr de CS, $Z_{CS-CS} = 5,9 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$.

Nous avons ainsi obtenu expérimentalement l'ordre de grandeur de P'_{10} correspondant à 300, 600 et 1300 K, en considérant que 10 % des molécules de sulfure de carbone introduites se dissocient. Les valeurs obtenues sont les suivantes : $P'_{10} < 3 \times 10^{-3}$ pour 300 K, $P'_{10} < 4 \times 10^{-3}$ pour 600 K et $P'_{10} < 4 \times 10^{-2}$ pour 1 300 K. Ces valeurs sont environ dix fois plus élevées que celles des probabilités calculées théoriquement [17]. Toutefois la grande imprécision de nos mesures et les approximations utilisées dans le calcul théorique expliquent en partie le mauvais accord obtenu.

3.4 MESURE DU COEFFICIENT A_{10} . — Le cas particulier de la photolyse du sulfure de carbone seul, sous une pression de 0,5 torr nous amène, ainsi que l'ont fait Zitlau et Moore [6], à considérer le processus

radiatif. Dans ce cas, les transferts sont de trois sortes : transferts vibration-vibration entre deux radicaux CS, transferts vibration-vibration entre un radical CS et une molécule de CS₂ non dissociée et transferts radiatifs.

Comme dans le calcul précédent, nous négligerons ici les transferts d'énergie vibration-vibration entre CS et CS₂ devant les transferts résonnants CS-CS.

L'équation de relaxation pour $n = 1$, prend la forme suivante [6] :

$$\begin{aligned} dx_1/dt = Z_{CS-CS} P'_{10} [\varepsilon x_0 - (1 + 3 \varepsilon) x_1 + \\ + 2(1 + \varepsilon) x_2] + A_{10}(2 x_2 - x_1) \end{aligned}$$

où A_{10} est le coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée.

Nous avons ainsi obtenu l'ordre de grandeur de A_{10} : $1,7 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$, en admettant pour P'_{10} la valeur théorique à 1 300 K. Cette mesure comme celles de P'_{10} fait intervenir la pente de la courbe de population $x_1(t)$, les valeurs des populations $x_0(t)$, $x_1(t)$ et $x_2(t)$, et la valeur de $\varepsilon(t)$. La méthode est donc très peu précise et ne donne que l'ordre de grandeur de A_{10} .

4. Importance relative des différents processus contribuant à la relaxation.

— Comparons les ordres de grandeur respectifs de A_{10} , $Z_{CS-CS} P'_{10}$ et $Z_{CS-A} P_{10}$ afin de juger de l'importance relative des différents processus de désexcitation dans la relaxation des trois mélanges caractéristiques étudiés. Pour l'estimation de $Z_{CS-CS} P'_{10}$, c'est-à-dire le nombre de transferts vibration-vibration survenant par seconde à un oscillateur dans l'unité de volume, nous utilisons les probabilités mesurées. Pour l'estimation de $Z_{CS-A} P_{10}$, c'est-à-dire le nombre de transferts vibration-translation survenant par seconde à un oscillateur dans l'unité de volume, nous utilisons les probabilités théoriques [17], puisque celles-ci sont en accord avec nos mesures à 300 K.

On s'aperçoit que la relaxation est dominée par les échanges vibration-translation et que, pour le mélange contenant 760 torr d'argon, la relaxation est suffisamment lente pour que les désexcitations radiatives ne soient plus négligeables.

Si nous examinons globalement le nombre de transferts d'énergie subis par seconde par les oscillateurs dans chacun des trois cas étudiés, nous pouvons remarquer que la relaxation est d'autant plus lente que la pression est élevée. C'est bien le phénomène que nous observons expérimentalement.

Pression d'argon	20 torr pour 1 300 K	100 torr pour 600 K	760 torr pour 300 K
A_{10}	$\simeq 1,7 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$	$\simeq 1,7 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$	$\simeq 1,7 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$
$Z_{CS-CS} P'_{10}$	$< 5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	$< 3,5 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$	$< 2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$
$Z_{CS-A} P_{10}$	$\simeq 6,1 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$	$\simeq 9,5 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$	$\simeq 5,5 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$

5. **Conclusion.** — Dans ce travail, nous avons essayé de mettre en évidence l'importance relative des différents processus de relaxation de CS : transferts par collisions vibration-translation et vibration-vibration, transferts radiatifs, en fonction de la dilution des oscillateurs dans l'argon. Ceci nous a conduit à mesurer les probabilités relatives à ces différents processus.

Pour les transferts vibration-vibration, nous avons, en première approximation, négligé les échanges non résonnants CS-CS₂ devant les échanges résonnants CS-CS. La valeur obtenue pour la probabilité relative à ce transfert $P'_{10}(\text{CS-CS}) < 3 \times 10^{-3}$ à 300 K peut être comparée à la valeur mesurée par Callear [21] et Smith [15] pour les transferts CS-CS₂ : $P'_{10}(\text{CS-CS}_2) = 5,5 \times 10^{-5}$. Bien que le nombre de collisions CS-CS soit dix fois plus faible que celui

des collisions CS-CS₂, le fait de tenir compte de ces dernières dans l'évaluation de $P'_{10}(\text{CS-CS})$ apporterait une correction qui resterait inférieure à l'erreur introduite par la méthode de mesure. Toutefois, il faut remarquer que si nous voulions effectuer des mesures précises de probabilité, et non estimer l'importance d'un processus, il faudrait tenir compte des échanges CS-CS₂.

Dans le cadre de cette étude, nous avons observé sur les courbes d'énergie que la vitesse de désexcitation des oscillateurs était fonction de la pression d'argon additionnelle. A l'aide de mesures de température et de probabilités de transferts d'énergie correspondantes, nous avons pu justifier le fait que la relaxation la plus lente est celle qui correspond dans nos expériences à la plus grande dilution des oscillateurs.

Bibliographie

- [1] LANDAU, L., TELLER, E., *Phys. Zeits Sowjet* **10** (1936) 34.
- [2] RUBIN, R. J., SHULER, K. E., *J. Chem. Phys.* **25** (1956) 59.
- [3] RUBIN, R. J., SHULER, K. E., *J. Chem. Phys.* **25** (1956) 68.
- [4] MONTROLL, E. W., SHULER, K. E., *J. Chem. Phys.* **26** (1957) 454.
- [5] RANKIN, C. C., LIGHT, J. C., *J. Chem. Phys.* **46** (1967) 1305.
- [6] ZITLAU, C. F., MOORE, W. M., *J. Chem. Phys.* **49** (1968) 1255.
- [7] PORTER, G., *Dis. Far. Soc.* **9** (1950) 60.
- [8] WRIGHT, F. J., *J. Phys. Chem.* **64** (1960) 1648.
- [9] CALLEAR, A. B., NORRISH, R. G. W., *Nature* **188** (1960) 53.
- [10] CALLEAR, A. B., *Proc. Roy. Soc., A* **276** (1963) 401.
- [11] AKRICHE, J., *J. Chim. Phys.* **60** (1963) 732.
- [12] FELENBOK, P., *Proc. Phys. Soc.* **86** (1965) 676.
- [13] COUCHOURON, M., Thèse de 3^e cycle, Paris VI, juin 1972.
- [14] PARSONAGE, *The Gaseous State* (Pergamon Press).
- [15] SMITH, I. W. M., *Trans. Far. Soc.* **64** (1968) 3183.
- [16] HIRSCHFELDER, J. O., CURTISS, C. F., BIRD, R.B., *Molecular Theory of Gases and Liquids* (John Wiley and Sons, Inc., New York), 1954.
- [17] GAUTHIER, E., *J. Physique* **33** (1972) 1005.
- [18] MILLIKAN, R. C., WHITE, D. R., *J. Chem. Phys.* **39** (1963) 3209.
- [19] BRECKENRIDGE, W. H., TAUBE (H.), *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 1750.
- [20] BASCO, N., PEARSON, A. E., *Trans. Far. Soc.* **63** (1967) 2684.
- [21] CALLEAR, A. B., *Appl. Opt.*, Second Laser Suppl., 1965, 145.