Mise en évidence de transitions de transfert V-V à deux quanta dans les niveaux fortement excités de l'oxyde de carbone

Ph. Brechignac

► To cite this version:

Ph. Brechignac. Mise en évidence de transitions de transfert V-V à deux quanta dans les niveaux fortement excités de l'oxyde de carbone. Journal de Physique Lettres, 1977, 38 (6), pp.145-148. 10.1051/jphyslet:01977003806014500 . jpa-00231346

HAL Id: jpa-00231346

<https://hal.science/jpa-00231346>

Submitted on 1 Jan 1977

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
 2.632 — 5.484

MISE EN ÉVIDENCE DE TRANSITIONS DE TRANSFERT V-V A DEUX QUANTA DANS LES NIVEAUX FORTEMENT EXCITÉS DE L'OXYDE DE CARBONE

Ph. BRECHIGNAC

Laboratoire de Photophysique Moléculaire, C.N.R.S., Université Paris-Sud, Bât. 213,
 91405 Orsay Cedex, France

(Reçu le 20 décembre 1976, accepté le 18 février 1977)

Résumé. — Nos expériences de double résonance résolue dans le temps sur les niveaux vibrationnels excités de CO sont interprétées à l'aide d'un modèle statistique incluant des transitions de transfert V-V quasi-résonnantes avec échange d'un quantum et de deux quanta. Ces dernières, qui sont responsables d'une part allant jusqu'à 20 % des effets observés, apparaissent caractérisées par des sections efficaces très importantes, dont les calculs théoriques existants sont incapables de rendre compte.

Abstract. — Time-resolved double resonance experiments in high-lying vibrational states of CO are interpreted with a rate-equations model including single-quantum and double-quantum V-V transitions. The latter, contributing up to 20 % to the observed effects, seem to proceed with very large cross-sections, which present theoretical calculations cannot account for.

1. Introduction. — L'on admet couramment dans les problèmes de transfert d'énergie de vibration que les processus à plusieurs quanta sont caractérisés par de faibles probabilités de transitions, et sont donc généralement négligeables. En effet, les éléments de matrice attachés à de telles transitions sont habituellement très faibles et les règles de sélection de type dipolaire électrique pour l'oscillateur harmonique ($\Delta v = \pm 1$) et le rotateur rigide ($\Delta J = \pm 1$) sont le plus souvent valables. Néanmoins, un certain nombre de travaux ont montré que des transitions à plusieurs quanta de rotation jouent un rôle non négligeable dans la relaxation, soit purement rotationnelle [1], soit vibro-rotationnelle [2-3]. Notamment dans le cas particulier des transferts V-V quasi-résonnants, c'est l'introduction de transitions avec $|\Delta J| > 1$ qui permet d'expliquer les fortes probabilités observées lorsque l'écart à la résonance devient malgré tout notable ($\sim 100 \text{ cm}^{-1}$), surtout à basse température [4].

De même, on a pu montrer que des transitions à plusieurs quanta de vibration pouvaient jouer un rôle non négligeable [5-7] ou même prépondérant [8] dans les transferts V-V, dans le cas où les processus à un seul quantum mettent en jeu un défaut d'énergie vibrationnelle beaucoup plus grand que les processus à plusieurs quanta. Il s'agit généralement de cas où une bande de vibration harmonique ou de combinaison

présente une intensité d'absorption infrarouge notable. Ainsi Richman et Millikan [8] ont montré que la désexcitation de CO ($v = 1$) par CS₂ se faisait au profit de l'état ($10^0 1$) de CS₂ c'est-à-dire qu'au cours du processus élémentaire de collision, un quantum unique de vibration de CO excite simultanément les modes symétrique et antisymétrique de CS₂. En effet, l'intensité intégrée de la bande ($00^0 0$) $\rightarrow$ ($10^0 1$) représentant 4,5 % de celle de la fondamentale de ν_3 ($00^0 0$) $\rightarrow$ ($00^0 1$), le moment dipolaire de transition a une valeur suffisante pour que la section efficace de transfert V-V associée à l'excitation de l'état ($10^0 1$) (processus à faible défaut d'énergie, 42 cm^{-1}) soit supérieure à celle associée à l'excitation de l'état ($00^0 1$) (processus à grand défaut d'énergie, 608 cm^{-1}).

Nous rapportons ici la première mise en évidence expérimentale de transitions à deux quanta de vibration dans des phénomènes de transferts V-V où les processus à un seul quantum sont eux aussi quasi-résonnants. Il s'agit des diverses réactions d'échange d'énergie vibrationnelle induites par les collisions qui surviennent dans un échantillon d'oxyde de carbone présentant une forte excitation vibrationnelle, soit :

s'il y a échange d'un seul quantum, et

s'il y a échange de deux quanta ($\omega_e x_e$ est la constante d'harmonicité).

2. Données expérimentales et interprétation. — Le principe de la méthode de double résonance résolue dans le temps que nous avons utilisée, ainsi que sa mise en œuvre expérimentale ont été exposés par ailleurs [9, 10]. Nous insisterons seulement sur le fait que la détection avec certitude ⁽¹⁾ de l'influence des processus à deux quanta — qui ne se manifestent qu'avec des constantes de vitesse de l'ordre de 10 % des vitesses effectivement observées — n'a été possible que par la mesure de l'évolution simultanée des populations d'un grand nombre de niveaux vibrationnels successifs situés au voisinage des deux niveaux initialement perturbés. Sur le plan expérimental cela correspond à la détection de signaux transitoires très faibles, voire totalement noyés dans le bruit, qui a pu être réalisée à l'aide d'un moyenneur de signaux digital. On se reportera aux références [9] et [10] pour tout ce qui concerne la forme et la caractérisation des signaux de double résonance enregistrés. Notamment on est amené à définir trois paramètres temporels τ , τ_0 et τ_1 pour caractériser chaque signal. Le paramètre τ représente le temps au bout duquel le signal de double résonance atteint son maximum, τ_0 est la constante de temps exponentielle caractérisant le début du signal, lorsqu'elle peut être définie, et τ_1 désigne l'instant où le signal change de signe. Pratiquement pour une transition de *pompe* donnée, on mesure les signaux obtenus en accordant la transition de *sonde* sur un grand nombre de bandes vibrationnelles adjacentes. C'est l'examen détaillé des valeurs de τ et τ_1 qui fournit la preuve de l'influence des processus à plusieurs quanta.

Pour être précis, aucun modèle statistique ne prenant en considération que les transitions avec $|\Delta v| = 1$ ne permet de rendre compte des valeurs expérimentales de τ et τ_1 en même temps que de celles de τ_0 obtenues avec la même transition de *pompe*. Nous avons pu montrer en effet [9, 10] que dans un tel cadre l'évolution des populations vibrationnelles est régie par le système d'équations différentielles :

$$\begin{aligned} \frac{dn_v}{dt} &= -K_v n_v + K_{v+1} n_{v+1} - K'_v n_v + K'_{v-1} n_{v-1} \\ n_{v_p+1}(t=0) &= -\Delta/2 \\ n_{v_p}(t=0) &= +\Delta/2 \\ n_v(t=0) &= 0 \quad \forall v \neq v_p, v_{p+1} \end{aligned} \quad (3)$$

⁽¹⁾ Bien que les résultats préliminaires de cette étude [11] semblaient suggérer l'intervention de transitions avec $|\Delta v| = 2$ dans la relaxation observée, il nous était difficile d'être très affirmatif en raison du petit nombre de niveaux sondés.

n_v désigne l'écart de la population N_v par rapport à sa valeur stationnaire $N_v^{(0)}$

$$K_v = \sum_{v'=0}^{v_1} k_{v,v'-1}^{v',v'+1} N_{v'}^{(0)} \quad (4)$$

caractérise la vitesse de l'ensemble des réactions qui font passer du niveau v au niveau $(v-1)$;

$$K'_v = \sum_{v'=1}^{v_1} k_{v,v'+1}^{v',v'-1} N_{v'}^{(0)} \quad (5)$$

caractérise la vitesse de l'ensemble des réactions qui font passer du niveau v au niveau $(v+1)$.

La connaissance d'un jeu de K_v et K'_v rend possible la résolution numérique de ce système par la méthode de Runge-Kutta. De là, il est aisé de reconstituer la forme des signaux de double résonance et donc d'en tirer des valeurs *théoriques* pour les constantes τ , τ_0 et τ_1 . Pour obtenir un accord satisfaisant avec les expériences, nous avons dû compléter l'équation différentielle (3) en y incluant des termes correspondant aux processus à deux quanta.

Compte tenu de la précision relativement médiocre que l'on est en droit d'attendre sur la connaissance des sections efficaces relatives à ces processus, nous avons utilisé l'expression analytique la plus simple possible permettant de rendre compte des expériences, à savoir :

$$\left(\frac{dn_v}{dt} \right)_{|\Delta v|=1} = A_2 v(-2n_v + n_{v+2} + n_{v-2}) \quad (6)$$

L'accord entre ce modèle et les données expérimentales apparaît sur la figure 1, représentant les valeurs de τ et τ_1 sur les diverses transitions sondées pour trois transitions de *pompe* différentes. Les courbes en pointillés correspondent au traitement complet ci-dessus avec $A_2 = 0,3 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ pour la bande $11 \rightarrow 10$ et $A_2 = 0,25 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ pour les bandes $20 \rightarrow 19$ et $23 \rightarrow 22$. Les courbes en trait plein correspondent à un traitement incomplet ($|\Delta v| = 1$ seulement) permettant de retrouver les valeurs expérimentales des temps τ_0 . Pour ce faire on est amené à majorer K_v et K'_v de 10 % pour la bande $11 \rightarrow 10$ et de 20 % pour les bandes $20 \rightarrow 19$ et $23 \rightarrow 22$, mais on constate alors que les valeurs obtenues pour τ et τ_1 s'écartent rapidement des valeurs expérimentales. Notons également à propos de la figure 1 que le trait parfaitement caractéristique de l'influence des transitions avec $|\Delta v| = 2$ est la cassure des courbes apparaissant entre $v = v_p + 1$ et $v = v_p + 2$. De fait l'examen du schéma de niveaux [11] permet de prévoir que ces processus ont pour effet de ralentir l'évolution de la population du niveau $v_p + 2$ mais d'accélérer celle du niveau $v_p + 3$, ce qui rend compte de la cassure observée.

FIG. 1. — Mise en évidence des transitions à deux quanta de vibrations dans les processus de transfert V-V : comparaison des modèles théoriques avec les résultats expérimentaux.

— modèle incluant les transitions avec $|\Delta v| = 1$ seulement.
 - - - - - modèle incluant les transitions avec $|\Delta v| = 1$ et les transitions avec $|\Delta v| = 2$.

I valeurs des retards τ mesurés.

• valeurs des temps τ_1 mesurés.

[Evidence for the double-quantum transitions in V-V transfer processes : comparison between the theoretical models and the experimental data.

— model including $|\Delta v| = 1$ transitions only.

- - - - - model including $|\Delta v| = 1$ and $|\Delta v| = 2$ transitions.

I values of the measured time-parameters τ .

• values of the measured time-parameters τ_1 .]

3. **Discussion.** — Les valeurs ainsi obtenues pour la constante A_2 permettent de trouver un ordre de grandeur pour les constantes de vitesse $k_{v',v-2}^{v,v'+2}$ de la réaction (2). En effet, un raisonnement identique à celui fait pour les processus à un quantum permettrait de trouver une expression plus exacte que (6), soit :

$$\left(\frac{dn_v}{dt} \right)_{|\Delta v|=2} = - \left(\sum_{v'=0}^{v_1} k_{v',v-2}^{v,v'+2} N_{v'}^{(0)} + \sum_{v'=2}^{v_1} k_{v',v'+2}^{v,v'-2} N_{v'}^{(0)} \right) n_v + \left(\sum_{v'=0}^{v_1} k_{v',v'+2}^{v,v'+2} N_{v'}^{(0)} \right) n_{v+2} + \left(\sum_{v'=2}^{v_1} k_{v',v'-2}^{v,v'-2} N_{v'}^{(0)} \right) n_{v-2}. \quad (7)$$

D'après les valeurs numériques des $N_v^{(0)}$ dans les expériences [9, 10] et une estimation de la largeur des courbes de probabilité ($k_{v',v-2}^{v,v'+2}$ en fonction de v') on peut établir que chacune de ces sommes est approximativement égale à quatre fois le terme résonnant, soit $4 k_{v,v+2}^{v,v+2} N_v^{(0)}$. D'où l'on déduit :

$$k_{v,v+2}^{v,v+2} \simeq A_2 v/4 N_v^{(0)}. \quad (8)$$

En raison de la forme de la distribution vibrationnelle stationnaire, cette constante de vitesse semble vérifier approximativement une loi de variation en v^2 :

$$k_{v,v+2}^{v,v+2} \simeq 3 \times 10^{-19} v^2 \text{ (m}^3/\text{s)}.$$

Une telle loi n'est pas conforme à ce que donnerait une théorie dans le cadre de la première approximation de Born puisque celle-ci fournirait une proportionnalité à $|R_{v+2,v}|^4$ soit $[(v+1)(v+2)/2]^2$ en négligeant l'effet de l'anharmonicité, donc une loi en v^4 pour v élevé. De plus un tel calcul effectué approximativement en utilisant les valeurs des moments de transition obtenus par Chackerian [12] fournit une valeur environ 100 fois trop faible autour de $v = 10$ et environ 25 fois trop faible autour de $v = 20$. De même, dans un calcul au deuxième ordre de l'approximation de Born, on s'attend à des termes en v^4 . Cependant, en raison de la règle d'additivité des amplitudes, et non des probabilités, correspondant aux divers processus virtuels, il est hasardeux de tirer des conclusions sur la forme de la probabilité finale sans procéder à un calcul complet.

Il apparaît donc en conclusion que l'existence de transitions collisionnelles à deux quanta dans les états vibrationnels excités de l'oxyde de carbone avec des sections efficaces très importantes (de l'ordre de la dizaine d'Å²), doit être attribuée au fait qu'une interaction dipôle-dipôle extrêmement forte fait apparaître des termes d'ordre supérieur dans les sections efficaces de diffusion. Cette circonstance est en accord avec les observations faites sur les transitions à un quantum [9, 10] où les sections efficaces évaluées suivant le modèle de Born au premier ordre apparaissent surestimées au-delà de $v = 13$.

En ce sens une approche comme celle développée par Dillon et Stephenson [3] avec un formalisme très complet se révèle très intéressante. En particulier les résultats obtenus par ces auteurs sont en bon accord avec nos expériences en ce qui concerne le rapport des sections efficaces des transitions à deux quanta à celles des transitions à un quantum

$$\sigma(|\Delta v| = 2)/\sigma(|\Delta v| = 1).$$

Néanmoins il faut déplorer un désaccord quantitatif sur les valeurs absolues des probabilités, surtout lorsque l'excitation vibrationnelle des partenaires de collision est grande. Il semblerait donc intéressant de reprendre des calculs théoriques plus raffinés pour rendre compte de résultats expérimentaux obtenus dans des conditions où les calculs habituels de perturbation ne s'appliquent plus.

Bibliographie

- [1] COHEN, J. B. et WILSON, E. B., *J. Chem. Phys.* **52** (1973) 442.
 - [2] KURZEL, R. B., STEINFELD, J. I., HATZENBUHLER, D. A. et LEROT, G. E., *J. Chem. Phys.* **55** (1971) 4822.
 - [3] DILLON, T. A. et STEPHENSON, J. C., *Phys. Rev. A* **6** (1972) 1460.
 - [4] LEV-ON, M., PALKE, W. E. et MILLIKAN, R. C., *Chem. Phys. Lett.* **24** (1974) 59.
 - [5] AHL, J. L. et COOL, T. A., *J. Chem. Phys.* **58** (1973) 5540.
 - [6] ZITTEL, P. F. et MOORE, C. B., *J. Chem. Phys.* **59** (1973) 2922.
 - [7] GREEN, W. H. et HANCOCK, J. K., *J. Chem. Phys.* **59** (1973) 4326.
 - [8] RICHMAN, D. C. et MILLIKAN, R. C., *J. Chem. Phys.* **61** (1974) 4263.
 - [9] BRECHIGNAC, Ph., Thèse, Université Paris-Sud (1976), France.
 - [10] BRECHIGNAC, Ph., à paraître.
 - [11] BRECHIGNAC, Ph., TAIEB, G. et LEGAY, F., *Chem. Phys. Lett.* **36** (1975) 242.
 - [12] CHACKERIAN, C., *J. Chem. Phys.* (15 novembre 1976).
-