

## LUMINESCENCE INFRAROUGE DES GAZ EXCITÉS PAR L'AZOTE ACTIVÉ. II. ANHYDRIDE CARBONIQUE.

Par F. LEGAY (1),

Laboratoire d'Infrarouge, Chimie-Physique, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.

**Résumé.** — Des spectres d'émission de  $\text{CO}_2$ , excité par l'azote activé, ont été enregistrés vers  $4,3 \mu$ . L'allure des spectres indique une forte excitation des niveaux vibrationnels élevés, qui va en décroissant lorsque la pression s'élève au-delà de 0,2 torr. Une évaluation de la constante de désexcitation de l'azote par les parois a été faite. La luminescence infrarouge de  $\text{CO}_2$  est attribuée au transfert de l'énergie vibrationnelle des molécules d'azote aux molécules de  $\text{CO}_2$  par collisions résonnantes. L'influence de la désexcitation par collisions intermoléculaires est discutée.

**Abstract.** — Emission spectra of  $\text{CO}_2$ , excited by activated nitrogen, have been recorded near  $4,3 \mu$ . The aspect of the spectra shows a strong excitation of the high vibrational levels, which decreases when the pressure is increasing beyond 0,2 torr. An estimate of the de-excitation constant of nitrogen by the walls has been made. The infrared luminescence of  $\text{CO}_2$  is assigned to the transfer of vibrational energy from the nitrogen to the  $\text{CO}_2$  molecules by resonant collisions. The influence of the de-excitation by intermolecular collisions is discussed.

**I. Introduction.** — En utilisant la technique décrite dans la partie I [8], des spectres d'émission de l'anhydride carbonique excité par l'azote activé ont été enregistrés dans la région de la bande  $\nu_3$ . Le dispositif expérimental était le même, à cela près qu'un manchon étanche était placé dans le prolongement de la cuve, une extrémité entourant la cuve, l'autre, fermée par une fenêtre de fluorine, se trouvant à environ 1 cm de la fente d'entrée du spectromètre. L'enceinte de celui-ci et le manchon était purgé de l'anhydride carbonique atmosphérique par un flux d'azote. Seul restait le parcours de 1 cm dans l'atmosphère, afin de permettre l'insertion du modulateur devant la fente d'entrée. La cuve avait une longueur utile de 8 cm.

**II. Résultats expérimentaux.** — PHÉNOMÈNES OBSERVÉS. — Après activation par décharge haute fréquence, l'azote est envoyé sous une pression de 7,2 torr dans la cuve d'observation. La luminescence jaune de Lewis-Rayleigh et la luminescence rose sont observées. Lorsque l'anhydride carbonique (fourni par la Société L'Air Liquide) de pureté 99,99 %, est injecté au niveau de la fluorescence rose celle-ci disparaît complètement, tandis que la luminescence jaune persiste, bien qu'atténuée lorsque la pression de  $\text{CO}_2$  devient importante. Aucune réaction chimique ne semblé avoir lieu.

Une forte émission infrarouge est observée dans la région de la bande  $\nu_3$  de  $\text{CO}_2$ . Le pouvoir de résolution du spectromètre n'est pas suffisant pour pouvoir résoudre convenablement la structure fine. Cependant, à mesure que la pression de  $\text{CO}_2$  croît,

(1) *Nouvelle adresse* : Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire, 12, Rue Cuvier, Paris 5<sup>e</sup>.

des raies apparaissent suffisamment nettement pour que la plupart puissent être identifiées comme appartenant à la transition  $0\ 0^0\ 1 - 0\ 0^0\ 0$ . Plusieurs lacunes sont observées qui correspondent vraisemblablement aux superpositions des lacunes des différentes bandes du type

$$(\nu_1, \nu_2^l, \nu_3 + 1) - (\nu_1, \nu_2^l, \nu_3).$$

La figure 1 montre un exemple de spectre, sur lequel sont portées les positions des lacunes de toutes les bandes comprises entre  $\nu_3$  et  $3\nu_3 - 2\nu_3$ . Les fréquences ont été calculées d'après les données de Courtoy [1]. L'étalement considérable des spectres vers les courtes fréquences, par rapport au spectre d'absorption de  $\text{CO}_2$  à température ordinaire, est une indication supplémentaire de la présence de bandes dont les niveaux de départ correspondent à des nombres quantiques  $\nu_1, \nu_2, \nu_3$  élevés.

**INFLUENCE DE LA PRESSION DE  $\text{CO}_2$ .** — La réponse du spectromètre a été étalonnée comme nous l'avons indiqué dans la partie I. L'intensité intégrée sur toute la bande d'émission est portée en fonction de la pression sur la figure 2. Contrairement au cas de CO, l'intensité décroît très vite après un maximum situé vers 0,2 torr. En outre, les bandes se resserrent vers les grandes fréquences lorsque la pression augmente, comme on le voit sur la figure 3 où sont tracées les enveloppes des bandes après correction par la courbe de réponse du spectromètre. Ce phénomène traduit une diminution de l'excitation des niveaux vibrationnels élevés.

**INFLUENCE DE LA DISTANCE DE LA DÉCHARGE.** — En éloignant la cavité haute fréquence de la zone

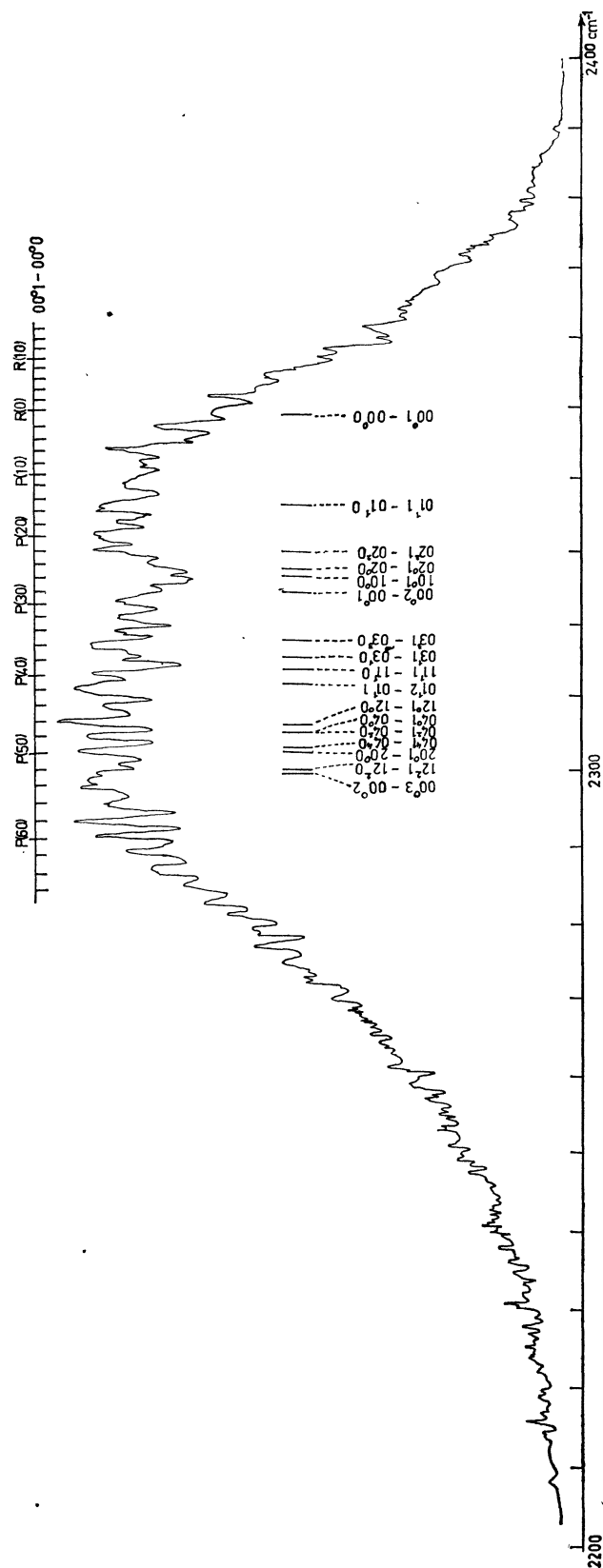


FIG. 1. — Spectre d'émission de  $\text{CO}_2$ .  
 $p_{\text{N}_2} = 7,2 \text{ torr}$   $p_{\text{CO}_2} = 0,52 \text{ torr}$ .

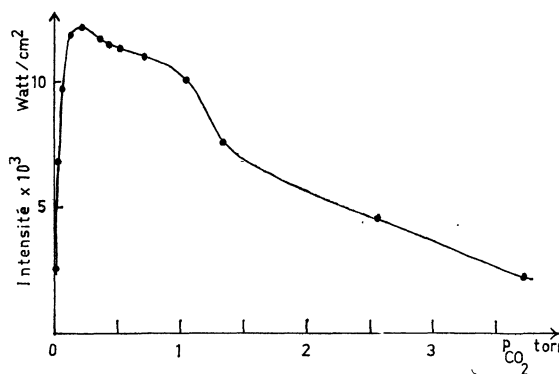


FIG. 2. — Intensité intégrée de l'émission en fonction de la pression de  $\text{CO}_2$ .

de mélange, on observe une diminution de l'intensité de l'émission infrarouge. L'azote a donc subi une désexcitation fonction de la distance parcourue jusqu'à la zone de mélange. Pour minimiser les effets de désexcitation de l'azote par  $\text{CO}_2$ , le phénomène a été étudié avec une pression de  $\text{CO}_2$ , aussi faible que possible, soit 0,01 torr. La figure 4 donne le logarithme de l'intensité en fonction de la distance.

Définissons la constante  $k$  de désexcitation de  $\text{N}_2$  par la relation :

$$\text{Log } I = \text{Cte} - kt$$

où  $I$  est l'intensité de l'émission,  $t$  le temps que met un élément de volume de l'azote pour parcourir une distance fixe. En estimant la vitesse d'écoulement à 750 cm/s, on obtient :

$$k = 28,4 \text{ s}^{-1}.$$

Morgan et Schiff [2] par des mesures calorimétriques, ont montré que la désexcitation ne se faisait que par les parois. Avec ces auteurs, nous pouvons déterminer le coefficient de désexcitation par la relation :

$$\gamma = 2kr\bar{c}$$

où  $r$  est le rayon du tube et  $\bar{c}$  la vitesse moyenne des molécules. On obtient :

$$\gamma = (6 \pm 1) \times 10^{-4}.$$

Morgan et Schiff trouvent une valeur un peu inférieure, soit

$$\gamma = (4,5 \pm 0,2) \times 10^{-4}.$$

PRESSION PARTIELLE DE  $\text{CO}_2$  ET ÉMISSION THERMIQUE ÉQUIVALENTE. — Par la méthode utilisée dans la partie I, il serait possible de déterminer la pression partielle de  $\text{CO}_2$ , si l'on connaissait la température vibrationnelle et la température de translation. Nous ignorons celles-ci, mais pour les faibles pressions nous pouvons faire l'hypothèse qu'elles restent voisines de celles de l'azote déter-

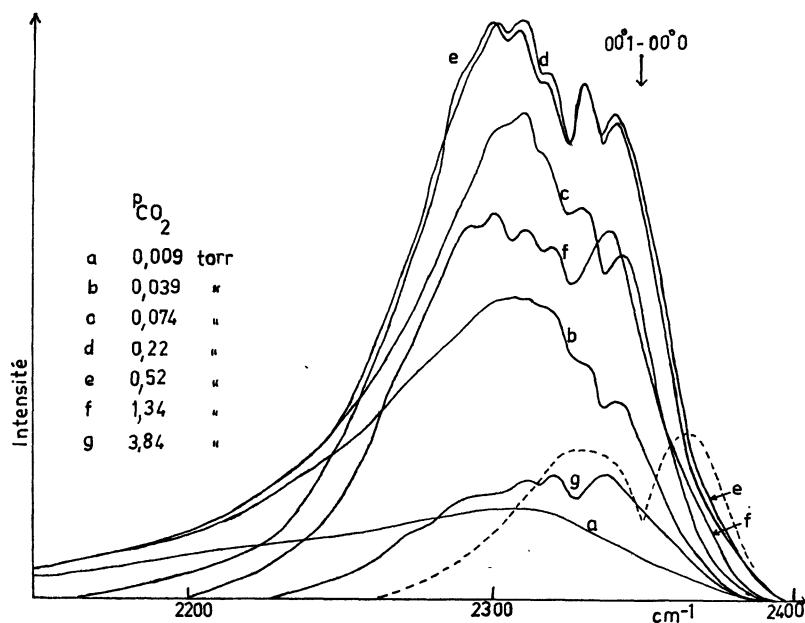


FIG. 3. — Envelopes des bandes d'émission de CO<sub>2</sub> à différentes pressions. La courbe en tirets représente l'émission thermique calculée à 600 °K d'après Malkmus, avec  $p_l = 0,01 \text{ atm.cm}$

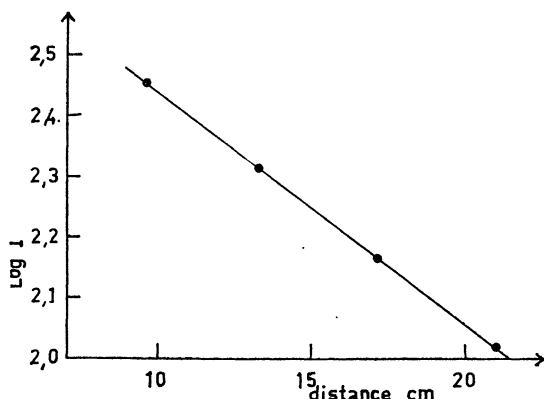


FIG. 4. — Logarithme de l'intensité de l'émission en fonction de la distance de la décharge à la cuve.

minées dans la partie I, soit 4 600 °K pour la vibration et 430 °K pour la translation. En prenant pour l'intensité d'absorption intégrée de la fondamentale de CO<sub>2</sub> à 300 °K :

$$S = 2\,700 \text{ cm}^{-2} \text{ atm}^{-1} [3],$$

on obtient le résultat porté sur la figure 5. En n'oubliant pas que ce résultat est sujet à caution, on voit que le maximum de  $p_{CO_2}^{\#}$  est beaucoup plus faible que dans le cas de CO. Inversement, il peut être intéressant de déterminer la température à laquelle il faudrait porter l'anhydride carbonique présent dans la cuve à la pression  $p$  pour obtenir une émission thermique de même intensité que celle observée dans nos expériences. La formule (10) de la partie I peut s'écrire sous la forme :

$$\bar{I}_c(T)/T \equiv W/273 S_0 pl$$

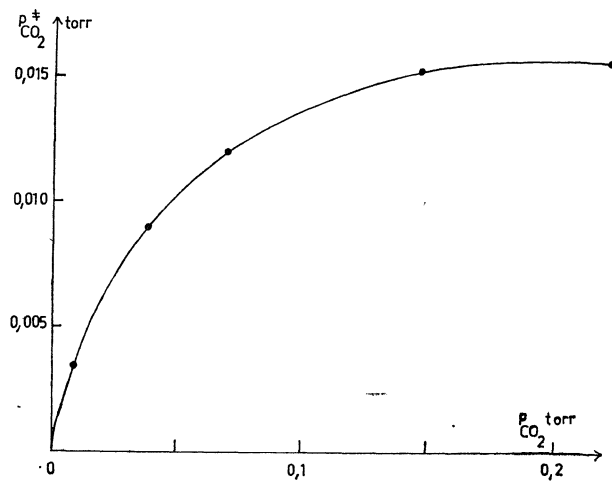


FIG. 5. — Pression de CO<sub>2</sub><sup>#</sup> en fonction de la pression.

où  $S_0$  est l'intensité d'absorption intégrée à 273 °K. De cette relation, connaissant l'émission du corps noir en fonction de la température, nous pouvons en déduire  $T$ . Pour les pressions inférieures à 1 torr nos expériences donnent toujours

$$\frac{\bar{I}_c(T)}{T} < \frac{W}{273 S_0 pl}$$

même lorsque  $T \rightarrow \infty$ , ce qui démontre catégoriquement que nous sommes en présence d'une émission de fluorescence. Pour les pressions plus élevées, les résultats sont les suivants : pour  $p_{CO_2} = 1,34 ; 2,56$  et  $3,84$  torr nous obtenons les températures équivalentes  $T = 3\,000 ; 1\,100$  et

750 °K, respectivement. Or un thermocouple placé dans la cuve indique une température ne dépassant jamais 570 °K, quelle que soit la pression de CO<sub>2</sub>. L'émission thermique ne peut donc jouer un rôle important qu'au-delà d'une pression de 4 torr.

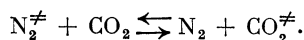
Afin de comparer l'émission de fluorescence à l'émission thermique, nous avons porté sur la figure 3 la courbe d'émission thermique calculée d'après les courbes d'émissivité théoriques données par Malkmus [4] dans l'approximation des raies faibles, avec  $pl = 0,01$  at.cm et  $T = 600$  °K.

**INFLUENCE D'UN CHAMP ÉLECTRIQUE.** — M. Leach nous a suggéré que les ions produits dans la décharge pourraient jouer un rôle dans le mécanisme de la fluorescence et qu'il serait intéressant d'étudier l'action d'un champ électrique. A cet effet, nous avons disposé entre la décharge et la cuve, à l'intérieur du tube d'arrivée de l'azote, deux électrodes d'aluminium séparées par 1,5 cm environ. Le flux de N<sub>2</sub> activé passait donc entre ces deux électrodes et la luminescence rose apparaissait à leur niveau. Une tension de 100 V continue, ou de 300 V alternatif, appliquée entre ces deux électrodes, avait pour effet de supprimer complètement la luminescence rose. Par contre, l'émission infrarouge n'était absolument pas affectée. La disparition de la luminescence rose est un bon critère de l'élimination des ions N<sub>2</sub><sup>+</sup>, car ceux-ci jouent un rôle important dans son mécanisme. Il semble donc que l'hypothèse d'une intervention des ions dans le mécanisme de la fluorescence infrarouge doit être rejetée.

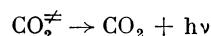
**III. Discussion.** — Suivant les arguments discutés dans la partie I, les espèces responsables de la luminescence infrarouge sont principalement les molécules N<sub>2</sub> vibrationnellement excitées. La fréquence vibrationnelle  $\nu_3$  de CO<sub>2</sub> et la fréquence fondamentale de N<sub>2</sub> diffèrent seulement de 18 cm<sup>-1</sup>

$$(\nu_3(\text{CO}_2) = 2\,349 \text{ cm}^{-1}, \quad \nu(\text{N}_2) = 2\,331 \text{ cm}^{-1}).$$

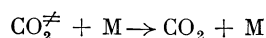
On peut imaginer un transfert par collision résonnante du type :



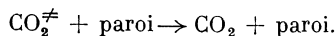
L'émission de fluorescence :



est accompagnée d'une désexcitation non radiative du type :



où M peut être une molécule de CO<sub>2</sub>, ou de N<sub>2</sub>. En outre nous avons probablement :



Par suite de la quasi coïncidence des niveaux,

le transfert doit se faire de façon prépondérante sur  $\nu_3$ . Cependant plusieurs niveaux sont assez proches du premier niveau vibrationnel de l'azote pour que d'autres possibilités de transfert apparaissent, ainsi nous avons pour CO<sub>2</sub> les niveaux d'énergie  $W$  :

$$W(1\ 1^1\ 0) = 2\,077 \text{ cm}^{-1}$$

$$W(1\ 2^0\ 0) = 2\,671 \text{ cm}^{-1} \quad W(1\ 2^2\ 0) = 2\,761 \text{ cm}^{-1}$$

$$W(0\ 3^1\ 0) = 1\,932 \text{ cm}^{-1} \quad W(0\ 3^3\ 0) = 2\,003 \text{ cm}^{-1}$$

$$W(0\ 4^l\ 0) = 2\,548, 2\,585, 2\,673 \text{ cm}^{-1} \text{ pour } l = 0, 2, 4.$$

Le nombre de niveaux de CO<sub>2</sub>, situés au voisinage d'une énergie donnée, s'accroît lorsque l'énergie augmente. Par conséquent, les possibilités d'échange d'énergie entre deux molécules de CO<sub>2</sub> s'accroissent lorsque les molécules sont de plus en plus excitées, et les collisions intermoléculaires doivent conduire à une diffusion rapide de l'excitation parmi tous les niveaux existants et tendre finalement à un équilibre de Boltzmann. Le problème de la détermination de la vitesse de peuplement des différents niveaux vibrationnels présente un intérêt considérable, mais il ne pourra être résolu que lorsque les intensités des composantes vibrationnelles des spectres pourront être connues.

Contrairement à la fluorescence de CO, la désexcitation par collision intermoléculaire joue ici un rôle important. En effet, on a vu que, lorsque la pression croît, l'intensité décroît rapidement après un maximum et les spectres s'étalent de moins en moins vers les courtes fréquences, traduisant de ce fait un dépeuplement des niveaux vibrationnels élevés au profit de l'énergie de translation.

D'autre part, même aux faibles pressions la proportion de molécules de CO<sub>2</sub>, excitées par rapport au nombre total de molécules de CO<sub>2</sub>, est plus faible que dans le cas de CO. Trois hypothèses sont possibles : a) le transfert d'énergie vibrationnelle est difficile aux faibles pressions, b) la désexcitation est sensible même aux faibles pressions, c) ces deux facteurs entrent en jeu.

Witteman [5] a calculé le temps de relaxation de la vibration  $\nu_3$  en tenant compte des échanges avec  $\nu_1$  et  $\nu_2$ . Pour une température de translation comprise entre 400 et 500 °K, à la pression de 1 torr, on trouve, d'après cet auteur, un temps de relaxation compris entre 5,7 et 2,0 s. Or le temps de séjour du mélange gazeux dans la cuve est de l'ordre de 10<sup>-2</sup> s. le processus de désexcitation, calculé par Witteman, a donc une durée trop longue pour pouvoir intervenir. Le calcul de Witteman n'est pas entièrement valable dans le cas de nos expériences, car nous sommes en présence d'un très grand nombre de niveaux excités, susceptibles d'échanger de l'énergie par collisions résonnantes, dont il n'a pas tenu compte. Toujours d'après cet auteur, entre 400 et 500 °K le temps de relaxation de  $\nu_1$  serait de l'ordre de  $2,5 \times 10^{-2}$  s à

1 torr. Ce temps semble encore trop grand pour pouvoir intervenir de façon importante.

Les mesures par ondes de choc de Witteman donnent un temps de relaxation, ramenée à 1 torr, de  $3,6 \times 10^{-3}$  s à 440 °K pour la vibration  $\nu_2$ . Ce résultat est en assez bon accord avec les mesures par ultrasons de Winter [6] et de Shields [7], qui donnent  $2,7 \times 10^{-3}$  à 427 °K. Si on admet que la constante de transfert  $N_2 - CO_2$  est très grande, comme dans le cas de CO, le déclin de la fluorescence observée au delà de 1 torr indique effectivement une désexcitation du même ordre de grandeur. En outre, la désexcitation de  $CO_2$  par les molécules de  $N_2$  joue probablement un rôle important. De toutes façons, il semble que le mode  $\nu_2$  doit intervenir de façon prépondérante dans le mécanisme de la désexcitation.

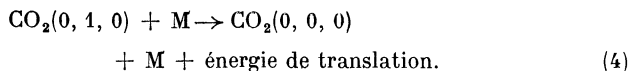
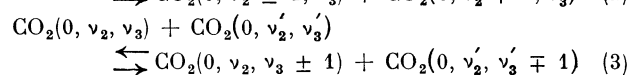
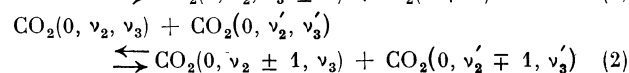
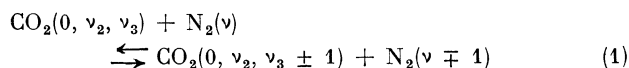
On peut alors tenter de décrire le mécanisme détaillé de la luminescence, en s'appuyant sur les hypothèses simplificatrices suivantes :

a) Le mode  $\nu_2$  impose sa vitesse de désexcitation, et la désexcitation des modes  $\nu_1$  et  $\nu_3$  par collisions intermoléculaires est négligeable.

b) Le transfert se fait uniquement par collisions résonnantes.

c) La règle de sélection autorisant le transfert est du type  $\Delta v = \pm 1$ , par analogie avec le cas des molécules diatomiques.

On peut donc avoir les réactions suivantes :



La réaction (1) permet le peuplement des niveaux  $\nu_3$  suivant une répartition de Boltzmann qui est celle de  $N_2^{\neq}$ . La réaction (2) permet le peuplement des niveaux  $\nu_2$  à partir du premier niveau  $(0, 1^1, 0)$ . Celui-ci, même à la température ordinaire, est peuplé de façon appréciable. La réaction (3) assure une diffusion de l'excitation d'un niveau quelconque  $\nu_3$ , parmi tous les autres niveaux et donc accélère le processus d'équilibration des niveaux  $\nu_3$ . La réaction (4) représente la conversion de l'énergie vibrationnelle du premier niveau  $\nu_2$  en énergie de translation.

Tous les niveaux  $\nu_2$  et  $\nu_3$  étant couplés au niveau  $(0, 1^1, 0)$  par l'intermédiaire des réactions (2) et (3), la désexcitation de ce niveau entraîne la désexcitation de l'ensemble des niveaux  $\nu_2$  et  $\nu_3$ , et également celle de  $N_2^{\neq}$  par l'intermédiaire de la réaction (1). Si les réactions (1), (2) et (3) sont très rapides, la vitesse de désexcitation de  $CO_2^{\neq}$  est commandée par la vitesse de la réaction (4). Le peuplement des niveaux  $\nu_1$  doit se faire d'une manière analogue, mais plus lentement puisque le temps de relaxation de  $\nu_1$  est relativement grand, et qu'au départ le premier niveau  $\nu_1$  est très faiblement peuplé.

En conclusion, cette discussion n'a qu'un caractère qualitatif et provisoire. De nombreuses études, tant expérimentales que théoriques, sont nécessaires afin de décrire, d'une manière plus précise, les mécanismes intervenant dans la luminescence infrarouge des molécules polyatomiques.

Manuscrit reçu le 10 Juin 1964.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] COURTOY (C. P.), *Can. J. Physics*, 1957, **35**, 608 ; *Annales de la Société Scientifique de Bruxelles*, **73**, n° 1, 5.
- [2] MORGAN (J. E.) et SCHIFF (H. I.), *Can. J. Chem.*, 1963, **41**, 903.
- [3] PENNER (S. S.), *Quantitative Molecular Spectroscopy and Gas Emissivities*, Addison-Wesley, 1959, p. 23.
- [4] MALKMUS (W.), *J. Opt. Soc. Amer.*, 1963, **53**, 951.
- [5] WITTEMAN (W. J.), *Philips Res. Repts.*, Suppl. n° 2, 1963.
- [6] WINTER (T. G.), *J. Chem. Physics*, 1963, **38**, 2761.
- [7] SHIELDS (F. D.), *J. Acous. Soc. Amer.*, 1959, **31**, 248.
- [8] LEGAY-SOMMAIRE (N.) et LEGAY (F.), *J. Physique*, 1964, **25**, 917.