

ETUDE COMPARATIVE DE LA DIFFUSION COLLISIONNELLE RAYLEIGH ET RAMAN DU DEUTERIUM GAZEUX

H. KHALFALLAH, R. BOUKHRIS et A. GHARBI

Laboratoire de spectroscopie moléculaire - Département de Physique - Faculté des Sciences
1060 TUNIS (TUNISIE)

RESUME

Nous avons étudié l'intensité collisionnelle Rayleigh et Raman pour des densités variant entre 18 et 130 Amagat à 293 K. Les facteurs de dépolarisation correspondants sont comparés à ceux calculés en considérant des interactions entre molécules du type dipôle-induit dipôle (D.I.D) et tenant compte de l'anisotropie des molécules. L'accord entre la théorie et l'expérience est satisfaisant pour les basses densités.

Historiquement, les diffusions Rayleigh et Raman ont été pendant très longtemps interprétées en tenant compte uniquement des caractéristiques propres de la molécule isolée et en négligeant l'effet des interactions moléculaires [1 - 6]. Durant les dix dernières années, la diffusion induite par les interactions moléculaires (ou diffusion collisionnelle) a été étudiée autour de la raie Rayleigh [7 - 9]. Certains travaux récents ont permis de mettre en évidence dans la bande de vibration symétrique des molécules isotropes, une diffusion collisionnelle [10-12]. Peu de travaux tenant compte des interactions moléculaires ont été effectués jusqu'à présent sur les molécules anisotropes [13-15]. Les résultats expérimentaux correspondants ont été généralement interprétés en utilisant un calcul concernant les molécules isotropes [13-15].

Nous avons développé dans ce travail un calcul plus élaboré pour les molécules diatomiques tenant compte de l'anisotropie moléculaire. Sur le plan expérimental nous avons étudié la diffusion Rayleigh et Raman du Deutérium (D_2) gazeux.

FACTEURS DE DEPOLARISATION COLLISIONNELS RAYLEIGH ET RAMAN POUR UNE MOLECULE DIATOMIQUE :

Nous considérons un milieu diffusant constitué de N molécules diatomiques dont les positions sont repérées par rapport à un trièdre direct Oxyz lié au laboratoire. Une onde électromagnétique incidente dont le champ électrique E peut être polarisé verticalement (Oz) ou horizontalement (Oy), éclaire l'échantillon. Toute la lumière diffusée est récupérée à 90° suivant (Oy). (figure 1).

On définit le facteur de dépolarisation par :

$$\eta_n = \frac{I_H(V+H)}{I_V(V+H)} \quad (1)$$

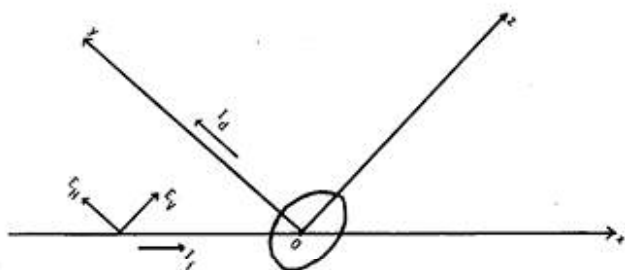


Fig. 1 : Définition des champs E_H et E_V

$I_H(V+H)$ et $I_V(V+H)$ désignent les intensités diffusées lorsque la lumière incidente est polarisée suivant Oy(H) ou Oz(V). Pour une molécule anisotrope, le facteur de dépolarisation permanent est différent de zéro. Sa valeur reste, toutefois faible dans le cas des molécules faiblement anisotropes tel que le Deutérium (D_2). Nous avons mesuré les facteurs de dépolarisation permanents pour la raie Rayleigh et pour la branche Q de la bande de vibration Raman. Ces valeurs sont respectivement $\eta_{Ray}^P = 0,019$ et $\eta_{Ran}^P = 0,024$. Lorsque la densité augmente, une contribution supplémentaire apparaît conduisant à une différence entre les valeurs expérimentales et théoriques de ces facteurs. Notre travail consiste à expliquer en partie cette différence en tenant compte de l'interaction de la molécule avec son environnement. Dans ces conditions, pour une molécule i, le tenseur polarisabilité s'écrit :

$$\alpha^i = \alpha^{ip} + \delta\alpha^{ic} \quad (2)$$

α^{ip} est le tenseur polarisabilité permanent de la molécule i et $\delta\alpha^{ic}$ est le tenseur collisionnel résultant des interactions de la molécule i avec ses voisines.

L'intensité de la composante dépolarisée $I_H(V+H)$ diffusée est donnée par [14] :

$$I_H(V+H) = A^2 G_0^2 \sum_{i,j} \langle \alpha^i \alpha^j \rangle \quad (3)$$

où A est une constante, G_0 est le champ local moyen en i.

Compte tenu de (2), cette intensité peut être séparée en trois termes :

$$I_H(V+H) = I^P + I^C + I^{PC} \quad (4)$$

I^P et I^C sont respectivement dues aux tenseurs polarisabilité permanent et collisionnel et I^{PC} est un terme d'interférence.

$$I^P = A^2 G_0^2 \sum_{i,j} \langle \alpha^{ip} \alpha^{jp} \rangle \quad (5)$$

$$I^C = A^2 G_0^2 \sum_{i,j} \langle \delta\alpha^{ic} \delta\alpha^{jc} \rangle \quad (6)$$

$$I^{PC} = A^2 G_0^2 \sum_{i,j} \{ \langle \delta\alpha^{ic} \alpha^{jp} \rangle + \langle \alpha^{ip} \delta\alpha^{jc} \rangle \} \quad (7)$$

Nous nous intéressons, dans ce travail à l'intensité collisionnelle I^C donnée par l'expression (6).

Le tenseur polarisabilité correspondant dans l'approximation dipôle - induit dipôle (D.I.D) est donnée par [14] :

$$\delta\alpha^{ic} = \sum_{j \neq i} \alpha^i S^{ij} \alpha^j \quad (8)$$

où α^i et α^j sont les tenseurs polarisabilité des molécules i et j respectivement et S^{ij} est un tenseur du second ordre dont les éléments s'expriment en fonction des positions relatives des molécules :

$$S^{ij} = \frac{3r_{\alpha}^{ij} r_{\beta}^{ij} - (r^{ij})^2 \delta_{\alpha\beta}}{(r^{ij})^2} \quad \alpha, \beta = x, y, z$$

Pour déterminer l'intensité I^C , nous avons supposé les molécules tournant autour de l'axe Oz [1].

1°) Facteur de dépolarisation collisionnel Rayleigh :

Le tenseur polarisabilité collisionnel responsable de la diffusion Rayleigh est [14] :

$$\delta \alpha^{icRay} = \sum_{j \neq i} \alpha_0^i s^{ij} \alpha_0^j \quad (9)$$

α_0^i et α_0^j sont respectivement les tenseurs polarisabilités à l'équilibre, des molécules i et j .

Compte tenu de l'expression (9) l'intensité collisionnelle s'écrit :

$$I^{cRay} = A^2 G_0^2 \sum_{\substack{i,j,m,n \\ j \neq i \\ n \neq m}} \langle \alpha_0^i s^{ij} \alpha_0^j \alpha_0^m s^{mn} \alpha_0^n \rangle \quad (10)$$

En effectuant la moyenne et en sommant sur toutes les molécules, l'intensité collisionnelle dépolarisée devient :

$$I_{H(V+H)}^{cRay} = 2A^2 G_0^2 (2N^2 S^{II} + 4N^3 S^{III} + N^4 S^{IV}) (X^2)^2 \quad (11)$$

Le terme X^2 provient de la moyenne $\langle \alpha_0^i \alpha_0^j \alpha_0^m \alpha_0^n \rangle$, il s'écrit sous la forme suivante :

$$X^2 = \alpha^2 + \frac{4}{45} \gamma^2, \text{ où } \alpha \text{ et } \gamma \text{ sont respectivement la polarisabilité moyenne et l'anisotropie.}$$

Les termes S^{II} , S^{III} , S^{IV} proviennent de la moyenne $\langle s^{ij} s^{mn} \rangle$. Ils désignent les corrélations à deux, trois et quatre corps [14]. L'intensité polarisée étant calculée par ailleurs

$$(I_{V(V+H)}^{Ray}) = A^2 G_0^2 \frac{RT \chi_T}{V_M} N X^2 [1, 14] \text{ permet de déterminer pour le facteur de dépolarisation collisionnel Rayleigh l'expression : } \eta_n^{cRay} = 2(2NS^{II} + 4N^2 S^{III} + N^3 S^{IV}) \frac{V_M}{RT \chi_T} X^2 \quad (12)$$

où R est la constante des gaz parfaits, χ_T est la compressibilité isotherme, V_M est le volume molaire.

Dans l'expression X^2 , $\frac{4}{45} \gamma^2$ est le terme correctif intervenant dans le cas des molécules anisotropes. Pour les molécules isotropes X^2 devient égal à α^2 . Cette correction peut devenir assez importante dans le cas des molécules fortement anisotropes.

2°) Facteur de dépolarisation collisionnel Raman :

Le tenseur polarisabilité collisionnel responsable de la diffusion autour de la bande de vibration

$$\text{Raman est [14] : } \delta \alpha^{icRam} = \sum_{j \neq i} \left(\frac{\partial \alpha^i}{\partial Q^i} \right)_0 s^{ij} \alpha_0^j Q^i + \alpha_0^i s^{ij} \left(\frac{\partial \alpha^j}{\partial Q^j} \right)_0 Q^j \quad (13)$$

$\left(\frac{\partial \alpha^i}{\partial Q^i} \right)_0$ et $\left(\frac{\partial \alpha^j}{\partial Q^j} \right)_0$ sont les tenseurs polarisabilités dérivés à l'équilibre par rapport aux coordonnées normales de vibration Q^i et Q^j des molécules i et j respectivement.

Compte tenu de l'expression (13), l'intensité collisionnelle s'écrit :

$$I^{cRam} = A^2 G_0^2 \sum_{\substack{i,j,m,n \\ j \neq i \\ n \neq m}} \left\langle \left(\frac{\partial \alpha^i}{\partial Q^i} \right)_0 S^{ij} \alpha_0^j Q^i + \alpha_0^i S^{ij} \left(\frac{\partial \alpha^j}{\partial Q^j} \right)_0 Q^j \right\rangle \times \\ \left(\frac{\partial \alpha^m}{\partial Q^m} \right)_0 S^{mn} \alpha_0^n Q^m + \alpha_0^m S^{mn} \left(\frac{\partial \alpha^n}{\partial Q^n} \right)_0 Q^n \rangle \quad (14)$$

En effectuant la moyenne et en sommant sur toutes les molécules I^{cRam} devient :

$$I_{H(V+H)}^{cRam} = 2A^2 G_0^2 (N^2 S^{II} + N^3 S^{III}) \langle Q^2 \rangle \gamma^2 \quad (15)$$

Le terme γ^2 provient des moyennes $\left\langle \left(\frac{\partial \alpha^i}{\partial Q^i} \right)_0 \left(\frac{\partial \alpha^n}{\partial Q^n} \right)_0 \right\rangle$ et $\langle \alpha_0^j \alpha_0^n \rangle$. Il s'écrit sous la forme suivante :

$$\gamma^2 = \frac{45\alpha'^2 + 4\gamma'^2}{45} + \frac{45\alpha'^2 + 7\gamma'^2}{45} + 2 \frac{45\alpha'^2 - 2\gamma'^2}{45} \frac{45\alpha'^2 - 2\gamma'^2}{45} + \frac{45\alpha'^2 + 4\gamma'^2}{45} \frac{45\alpha'^2 + 7\gamma'^2}{45}$$

α' et γ' sont respectivement la polarisabilité dérivée moyenne et l'anisotropie dérivée.

L'intensité polarisée étant calculée par ailleurs

$$(I_{V(V+H)}^{Ram}) = A^2 G_0^2 N \langle Q^2 \rangle \frac{45\alpha'^2 + 4\gamma'^2}{45}$$

[1,14]) permet de déterminer pour le facteur de dépolarisation collisionnel Raman l'expression :

$$\eta_n^{cRam} = 2 (N S^{II} + N^2 S^{III}) Z^2 \quad (16)$$

$$\text{où } Z^2 = \alpha'^2 + \frac{7}{45} \gamma'^2 + \frac{(45\alpha'^2 + 4\gamma'^2)(45\alpha'^2 + 7\gamma'^2)}{45(45\alpha'^2 + 4\gamma'^2)} + 2 \frac{(45\alpha'^2 - 2\gamma'^2)(45\alpha'^2 - 2\gamma'^2)}{45(45\alpha'^2 + 4\gamma'^2)} \quad (17)$$

Pour la vibration symétrique des molécules isotropes Z^2 devient égal à $4\alpha'^2$. On trouve ainsi l'expression de η_n^{cRam} établie antérieurement [14]. La correction que nous avons apportée dans le cas des molécules anisotropes correspondant à $(Z^2 - 4\alpha'^2)$.

Nous remarquons que l'intensité I^{pc} s'écrit dans ce cas :

$$I^{pcRam} = \sum_{i,m} \left\langle \delta \alpha^i cRam \alpha_0^m + \delta \alpha^i cRay \left(\frac{\partial \alpha^m}{\partial Q^m} \right)_0 Q^m + \delta \alpha^i cRam \left(\frac{\partial \alpha^m}{\partial Q^m} \right)_0 Q^m \right. \\ \left. + \alpha_0^i \delta \alpha^m cRam + \left(\frac{\partial \alpha^i}{\partial Q^i} \right)_0 Q^i \delta \alpha^m cRay + \left(\frac{\partial \alpha^i}{\partial Q^i} \right)_0 Q^i \delta \alpha^m cRam \right\rangle$$

En effectuant la moyenne sur toutes les positions des molécules, en tenant compte de la propriété $\langle S_{\alpha\beta}^{ij} \rangle = 0$

pour $\alpha \neq \beta$ et de l'incohérence des vibrations Raman $\langle Q^i Q^m \rangle = 0$ pour $i \neq m$, on montre que $I_{H(V+H)}^{pcRam} = 0$

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le montage expérimental est constitué d'un laser à Argon ionisé Spectra Physics de puissance 2 W pour la raie 5145 Å. Le faisceau incident est focalisé dans une cellule contenant le Deutérium gazeux (D_2) sous pression et à température ambiante (293 K). La lumière diffusée recueillie à 90° de la direction du faisceau incident est focalisée sur la fente d'entrée d'un double monochromateur Coderg PHO suivi d'une chaîne de détection.

Nos mesures ont été effectuées dans un domaine de densité variant entre 18 et 130 amagat.

1°) Intensité intégrée Rayleigh

Le spectre Rayleigh du Deutérium gazeux comporte deux contributions :

- Une contribution très intense, concentrée au centre de la raie. Elle est due à la polarisabilité permanente de la molécule.

- Une contribution d'intensité très faible s'étendant sur une grande région de fréquence dans les ailes de la raie Rayleigh. Elle est due à la polarisabilité collisionnelle.

Pour éliminer l'intensité due à la polarisabilité permanente et mesurer l'intensité dépolarisée collisionnelle I_n^{cRay} , nous avons utilisé la méthode d'extrapolation pour les basses fréquences [8]. Celle-ci consiste à assimiler la forme du spectre à une exponentielle et à effectuer l'extrapolation jusqu'à la fréquence zéro (figure 2). Le domaine de fréquence sur lequel a porté l'extrapolation est d'environ 30 cm^{-1} de part et d'autre de l'excitatrice.

La figure 3 représente la variation du facteur de dépolarisation Rayleigh η_n^{cRay} en fonction de la densité. L'examen de cette courbe montre que ce facteur suit une variation linéaire aux basses densités. Son évolution s'écarte de cette variation quand la densité augmente. Cette modification est due aux interactions multiples [16]. La pente à l'origine de la courbe expérimentale a une valeur égale à :

$$\Delta \eta_n^{cRay, exp} = (9,7 \pm 1,2) 10^{-6} \text{ amagat}^{-1}$$

Elle peut être comparée, en première approximation avec la pente calculée à partir du modèle D.I.D., à la limite des basses densités :

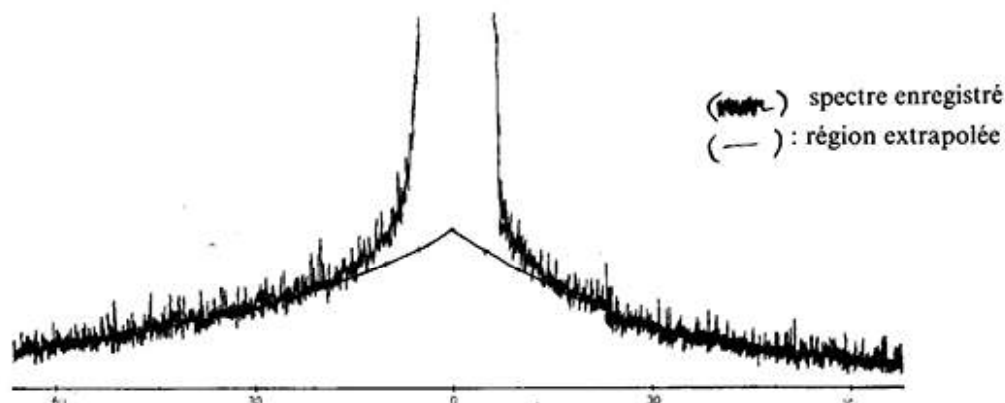


Figure 2 : Méthode d'extrapolation d'un spectre Rayleigh

$$\Delta \eta_n^{cRay, th} = \frac{48\pi}{5} \chi^2 n_0 \int_0^\infty \frac{1}{r^4} e^{-\frac{V(r)}{kT}} dr$$

n_0 est la densité numérique dans les conditions normales de température et de pression. $V(r)$ est le potentiel intermoléculaire.

Pour la molécule de Deutérium nous avons pris $\alpha = 0,7749 \text{ \AA}^3$, $\beta = 0,2681 \text{ \AA}^3$ et considéré un potentiel Lennard - Jones ($\epsilon/k = 35,2^\circ\text{K}$; $\sigma = 2,952 \text{ \AA}$) [17]. En utilisant les valeurs des intégrales tabulées par Buckingham et Pople [18], on déduit pour la pente calculée la valeur :

$$\Delta \eta_n^{c, Ray, th} = 9,5 \cdot 10^{-6} \text{ amagat}^{-1}$$

Cette valeur est supérieure de 1% environ à celle calculée dans l'hypothèse des molécules isotropes. La comparaison des pentes expérimentale et théorique montre que, compte tenu de l'incertitude expérimentale, il y a un assez bon accord entre ces deux résultats. L'intensité dans les ailes de la raie Rayleigh mesurée aux basses densités est donc due aux interactions binaires qui peuvent être décrites en première approximation par le modèle D.I.D.

2°) Intensité intégrée Raman :

La branche Q de la bande de vibration Raman correspond à la transition $\Delta V = +1$, $\Delta J = 0$, V et J étant respectivement les nombres quantiques de vibration et de rotation. Cette branche présente cinq raies de vibration - rotation correspondant au nombre quantique $J = 0, 1, 2, 3, 4$: la raie la plus intense est celle qui correspond à $J = 2$ (figure 4). Nous avons mesuré l'intensité collisionnelle $I_H^c(V+H)$ dans les ailes de la branche Q en utilisant la méthode d'extrapolation pour les basses fréquences [8]. Nous avons assimilé sa forme à une exponentielle et effectué l'extrapolation jusqu'à la fréquence zéro. Le domaine de fréquence sur lequel a porté l'extrapolation est d'environ 30 cm^{-1} de part et d'autre du centre du spectre, situé au voisinage de $J = 2$.

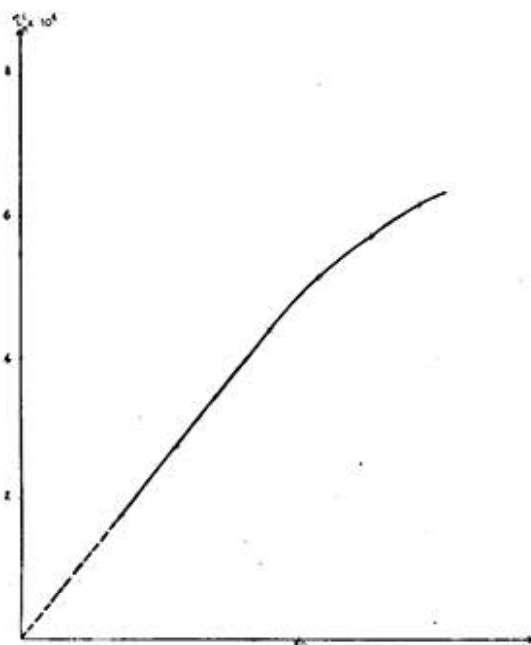


Figure 3 : Facteur de dépolarisation Rayleigh collisionnel de D_2 gazeux en fonction de la densité.

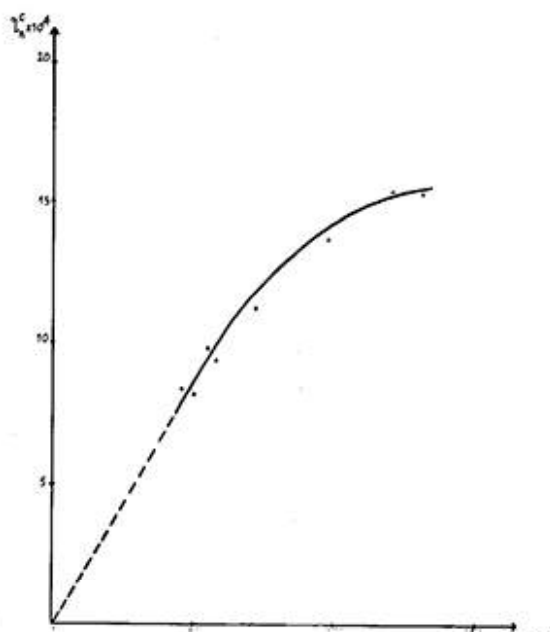


Figure 5 : Facteur de dépolarisation Raman collisionnel de D_2 gazeux en fonction de la densité.

Nous avons représenté sur la figure 5 la variation du facteur de dépolarisation collisionnel Raman en fonction de la densité. La partie linéaire pour $0 < \rho < 70$ amagat, met en évidence la prépondérance des interactions binaires entre les molécules constituant le gaz. Pour des densités plus élevées, l'écart par rapport à la vibration linéaire est dû aux interactions à trois corps donnant une contribution négative [12]. La pente à l'origine de la courbe expérimentale a une valeur égale à :

$$\Delta \eta_n^{c \text{ Ram, exp}} = (17,2 \pm 1,9) 10^{-6} \text{ amagat}^{-1}$$

Elle peut être comparée en première approximation avec la pente calculée à partir du modèle D.I.D., à la limite des basses densités :

$$\Delta \eta_n^{c \text{ Ram, th}} = \frac{24\pi}{5} n_0 \gamma^2 \int_0^\infty \frac{1}{r^4} e^{-\frac{V(r)}{kT}} dr$$

Nous avons mesuré expérimentalement pour le rapport $\frac{\alpha'^2}{\gamma'^2}$ la valeur : $\frac{\alpha'^2}{\gamma'^2} = 1,34$

Ceci nous a permis de déduire pour la pente théorique la valeur : $\Delta \eta_n^{c \text{ Ram, th}} = 18,1 \cdot 10^{-6} \text{ amagat}^{-1}$

Cette valeur introduit une correction d'environ 3% par rapport à celle calculée dans l'hypothèse des molécules isotropes. La comparaison des pentes expérimentale et théorique montre que, compte tenu de l'incertitude expérimentale, il y a un assez bon accord entre ces pentes. L'intensité dans les ailes de la branche Q peut donc être attribuée aux interactions moléculaires.

Le rapport expérimental des pentes Rayleigh et Raman est : $\frac{\Delta \eta_n^{c \text{ Ram, exp}}}{\Delta \eta_n^{c \text{ Ray, exp}}} = 1,8$

Cette valeur est très proche de celle du rapport des pentes théoriques à la limite des basses densités, calculées dans l'approximation D.I.D.

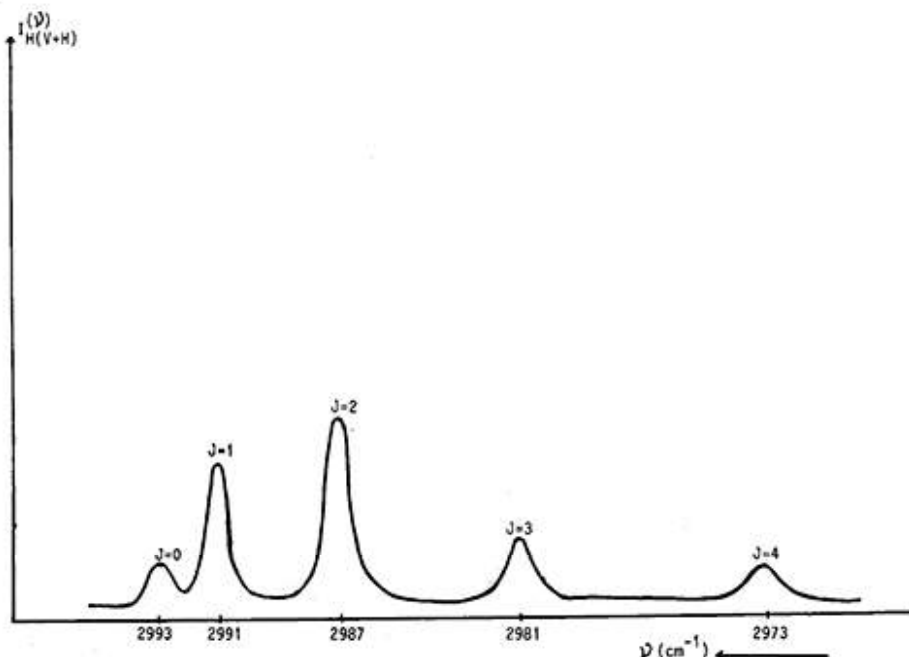


FIGURE 4

Figure 4 : Intensité dépolarisée de la branche Q pour D₂ gazeux à basse densité.

CONCLUSION

Il se dégage de ce travail que les spectres Rayleigh et Raman présentent dans les ailes une intensité supplémentaire due aux interactions moléculaires. Cette intensité, aux basses densités, peut être bien décrite par les interactions binaires du type dipôle-induit dipôle. Compte tenu de la faible anisotropie que présente la molécule de Deutérium et de l'incertitude expérimentale, la correction introduite en tenant compte de l'anisotropie est peu significative.

Soumis en Février 85

Accepté en Juillet 85

BIBLIOGRAPHIE

1. D.A LONG, "Raman spectroscopy" (1977) Mc Graw-Hill International Book company
2. HERZBERG, "spectra of Diatomic molecule" (1950) D. VAN NOSTRAND Company, INC
3. G. PLACZEK ET E. TELIER : Z. physik, 81 209 (1933)
4. R.G. GORDON, J. Chem. Phys., 44 1830, (1966).
5. S. BRATOS ET E. MARECHAL, Phys. Rev., A4, 1078, (1971)
6. J. LASCOMBE, M. BESNARD, P.B. CALOINE, J. DEVAURE et M. PERROT in "Molecular Motions in liquids", p. 197, D. Reidel comp., Dordrecht, (1974).
7. THIBEAU M., OKSENGORN B., VODAR., J. Physique 29 (1968) p. 287
8. P. LALLEMAND, : J. Phys., 32 119 (1971)
9. GELBART, W. M Adv. Chem. Phys. 26 106 (1974).
10. A. GHARBI, : Thèse de Doctorat, Paris VI (1978)
11. W. HOLZER et Y. LE DUFF, : Phys. Rev. Lett., 32 205 (1974).
12. Y. Le DUFF et A. GHARBI, : Phys. Rev., 17 1729 (1978).
13. Y. Le DUFF, : J. Phys., 14 55 (1981).
14. M. THIBEAU, A. GHARBI, Y. Le DUFF, V. SERGIESCU, : J. Phys., 38 641 (1977).
15. T.I. COX and P.A. MADDEN, : Molecular Physcis, 1980, vol. 39, N° 6, 1487 - 1506
16. A. GHARBI, et Y. Le DUFF, Molecular Physics, 1980 vol. 40 N° 3, 545-552
17. HIRCHFIELDER, C.F. CURTISS and R. B. BIRD, "Molecular theory of gazes and liquids" wiley, New York (1954).
18. A.D. BUCKINGHAM et A. POLPE : trans. Faraday Soc., 51, 1173 (1955).