50376
1970
31

N° d'ordre

50376
1970
31

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ
(CHIMIE PHYSIQUE)

PAR

Jean-Pierre MARTEEL
Ingénieur I.N.S.A.
Assistant à l'I.U.T. de Béthune

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE
Section de SCIENCES
LILLE

RÉALISATIONS ET ÉTUDES DES PHÉNOMÈNES PRIMAIRES PHOTOPHYSIQUES PAR UN ÉCLAIR DE FORTE INTENSITÉ ET UN LASER DÉCLENCHÉ

SOUTENUE LE : 16 MARS 1970 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM	G. TRIDOT	Président
	P. GOUDMAND	Examinateurs
	M. BRIDOUX	
Mlle	O. DESSAUX	

D 030 059597 1

UNIVERSITE DE LILLE
-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

FACULTE DES SCIENCES
-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

DOYENS HONORAIRES :

MM. H. LEFEBVRE, M. PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. ARNOULT, BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

DOYEN :

Monsieur DEFRETIN, Professeur de Biologie et Physiologie Animales.

ASSESSEUR :

M. HEUBEL	Professeur de Chimie Minérale I.

PROFESSEURS :

MM. BACCHUS	Astronomie, Calcul Numérique.
BEAUFILS	Catalyse.
BONNEMAN	Chimie Analytique Industrielle.
BECART	Spectroscopie Moléculaire.
BLOCH	Psychophysiologie.
BONTE	Géologie Appliquée.
BOUGHON	Mathématiques.
BOUISSET	Physiologie Générale.
BOURIQUET	Physiologie Végétale.
CELET	Géologie Dynamique.
CONSTANT	Hyperfréquences et semi-conducteurs
CORSIN	Palynologie - Paléontologie Végétale
DECUYPER	Mathématiques
DEDECKER	Mathématiques
DEHORS	Automatique et Calcul Analogique
DELATTRE	Géologie Régionale
DELEAU	Sédimentologie
DELHAYE	Spectroscopie Raman
DERCOURT	Géologie Structurale

MM.	DESCOMBES	Mathématiques
	DURCHON	Endocrinologie des Invertébrés
	FOURET	Physique des Solides Rayons X
	GABILLARD	Géopropagation et Résonances Magnétiques
	GLACET	Chimie Organique I
	GONTIER	Mécanique des Fluides
	HEIM DE BALSAC	Ecologie des Vertébrés
	HOCQUETTE	Botanique
	LEBRUN	Spectrométrie des Liquides et Mesures Automatiques
Mlle	LENOBLE	Optique Atmosphérique
MM.	LINDER	Cytogénétique
	LUCQUIN	Chimie de la Combustion
	MARION	Chimie (Amiens)
	MARTINOT-LAGARDE	Mécanique des Fluides
Mlle	MARQUET	Mathématiques
MM.	MONTARIOL	Métallurgie
	MONTREUIL	Physico-Chimie Biologique
	MORIAMEZ	Physique des Ultra-Sons (Valenciennes)
	MOUVIER	Chimie (Saint-Quentin)
	PARREAU	Mathématiques
	PEREZ	Mécanique des Cristaux
	PHAM MAU QUAN	Mathématiques
	POUZET	Calcul Numérique
	PROUVOST	Minéralogie
	SAVARD	Catalyse
	SCHILTZ	Spectroscopie Générale
	SCHALLER	Entomologie
Mme	SCHWARTZ	Mathématiques
MM.	TILLIEU	Physique Théorique
	TRIDOT	Chimie Minérale Appliquée
	VAILLANT	Mathématiques Pures
	VIDAL	E.E.A. Automatique Théorique et Appliquée
	VIVIER	Prostitologie et Microscopie Electronique
	WATERLOT	Géologie Stratigraphique
	WERTHEIMER	Spectroscopie hertzienne et Electronique Quantique

MAITRES DE CONFERENCES :

MM.	AUBIN	Mathématiques Pures
	BEGHIN	Mécaniques des Fluides
	BELLET	Spectroscopie hertzienne et Electronique quantique
	BENABOU	Mathématiques
	BILLARD	Stases Amisotropes
	BOILLET	Spectroscopie Infra-rouge
	BUI TRONG LIEU	Mathématiques
	CAPURON	Biologie Animale
	CARREZ	Calcul Numérique
	CORTOIS	Physique
	DEVRAINNE	Chimie Minérale II (Calais)
Mme	DRAN	Chimie Organique II
MM.	GOUDMAND	Photochimie
	GUILBAULT	Physiologie Comparée
	GUILLAUME	Microbiologie
	HUARD DE LA MARRE	Calcul Numérique
	JOLY	Endocrinologie des Arthropodes (Amiens)
	LABLACHE COMBIER	Chimie Organique Physique
	LACOSTE	Cryptogamie
	LAMBERT	Physique (Saint-Quentin)
	LANDAIS	Chimie Organique III
	LAURENT	Mathématiques

MM.	LEHMANN	Mathématiques
Mme	LEHMANN	Mathématiques
MM.	LOUCHEUX	Chimie Macromoléculaire
	MAES	Spectroscopie hertzienne et Electronique quantique
	MONSIGNY	Chimie Biologique
	MONTEL	Optique des Rayons X
	PANET	Electrotechnique
	PARSY	Mathématiques
	PONSOLLE	Chimie (Valenciennes)
	RACZY	Hyperfréquences et semi-conducteurs (Valenciennes)
	ROBERT	Calcul Numérique
	SAADA	Défauts dans les Cristaux
	SALMER	Radioélectricité et Electronique
	SEGARD	Biochimie Cellulaire
Mme	ZINN-JUSTIN	Mathématiques

SECRETAIRE, ATTACHE PRINCIPAL :

M. LEGROS

-:-:-:-

A la mémoire de mon père.

A Monsieur Pierre GOUDMAND

Professeur à la Faculté des Sciences de Lille,

Hommage de profonde gratitude.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physico-Chimie des molécules excitées et radicaux libres, sous la Direction de Monsieur le Professeur GOUDMAND.

Qu'il me soit permis de lui exprimer ici mes respectueux remerciements pour l'intérêt constant avec lequel il a bien voulu suivre et guider ces recherches.

Je prie Monsieur le Professeur TRIDOT, Président de mon Jury, Monsieur le Professeur BRIDOUX et Mademoiselle DESSAUX, Maître Assistante, d'agréer l'expression de ma profonde gratitude pour m'avoir fait l'honneur de participer à mon Jury.

Je remercie sincèrement mes camarades du Laboratoire et particulièrement le personnel technique pour l'aide qu'ils n'ont cessé de m'accorder.

INTRODUCTION GENERALE

L'étude des réactions chimiques rapides, mettant en jeu des radicaux libres ou des états électroniquement excités, nécessite l'observation de plusieurs mesures physiques pendant un temps égal ou inférieur à la durée de vie de l'espèce excitée. La plupart des mesures conventionnelles impliquent que la durée de vie des substances étudiées soit au moins de quelques secondes. De ce fait, elles ne conviennent uniquement que pour la description des matériaux dits "stables". L'étude des substances dites "instables" de durée de vie très courte nécessite donc l'emploi de techniques appropriées. Le développement de tels procédés a été très rapide ces quinze dernières années. Auparavant, la détection et l'étude des réactions rapides dépendaient surtout de la méthode du "flux stationnaire" telles que les flammes, pour les réactions de combustion, et celle de HARTRIDGE et ROUGHTON pour les fluides (1). Une technique plus récente fut celle du "stopped flow" dont le temps de résolution était de l'ordre de la milliseconde.

En 1949, une note publiée dans NATURE, par NORRISH et PORTER (2) engendra un bouleversement dans l'étude des cinétiques rapides. Le terme "photolyse par éclairs" fut mentionné pour la première fois en 1950 dans un article de PORTER (3) intitulé "photolyse par éclairs et spectroscopie. Une nouvelle méthode pour l'étude des radicaux libres". Peu après le développement de la photolyse par éclairs, furent introduites des méthodes de "heating pulse" telles que les ondes de chocs pour les gaz et "température jump" pour les liquides. Cette dernière, développée par EIGEN (4), utilisait une impulsion courte de courant électrique à travers un liquide conducteur.

La photolyse par éclairs se distingue essentiellement des autres méthodes, du fait que la perturbation produite par l'éclair lumineux déplace l'espèce très loin de ses conditions d'équilibres. En effet, la concentration à l'équilibre de la plupart des espèces instables, tels que radicaux libres ou états électroniquement excités,

est négligeable. De sorte que des petites perturbations à l'équilibre sont incapables de produire des quantités détectables de telles espèces. De très larges perturbations de température, telles que celles produites par des tubes onde de choc , résultant d'un transfert d'un équilibre de BOLTZMAN à un autre ne permettent pas d'obtenir de grandes quantités d'espèces excitées. L'éclair lumineux peut, au contraire, en produire de grandes quantités. De cette manière, la photolyse par éclairs est la seule technique permettant l'étude des radicaux libres ou des états excités. Elle est donc responsable, en grande partie, du développement en spectroscopie des radicaux libres, en spectroscopie d'absorption d'états excités et des études cinétiques de telles espèces.

Cette technique, fut limitée jusqu'à 1960 par la durée de vie des éclairs lumineux (quelques microsecondes). Mais en 1960 fut construit par MAIMAN le premier laser. Cette découverte permit d'utiliser la lumière cohérente comme éclair photolytique et de ce fait l'étude des espèces de durée de vie de l'ordre de quelques nanosecondes.

Le but de ce travail est l'application de la photolyse par éclairs par la réalisation de deux appareils au laboratoire :

a) Réalisation d'un appareil de photolyse par éclairs et étude de la diazoanthrone.

b) Réalisation d'un appareil de photolyse par éclairs utilisant un laser à rubis déclenché comme éclair photolytique et étude des matériaux vitreux transparents tels que le quartz ou le polystyrène.

Cette étude est divisée en trois parties :

I - La première partie est consacrée à l'étude des principes des appareillages construits par nous au laboratoire, de leur réalisation pratique et de leurs performances.

II- La seconde partie est relative à une étude sur les mécanismes et cinétiques chimiques primaires de la diazoanthrone en solution dans le méthanol et le cyclohexane. L'interprétation des résultats, nous a conduit à une étude de ce composé par résonance électronique paramagnétique.

III- La troisième partie de ce travail concerne les émissions à caractère de fluorescence qui accompagnent l'irradiation des solides transparents vitreux par un laser à rubis déclenché.

Les techniques expérimentales utilisées ont été :

a) la spectroscopie d'émission
b) la cinétique rapide de l'émission globale
c) une étude par conductivité est aussi entreprise et sera complétée dans la suite de ce travail.

Ière PARTIE

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

Chapitre I

PRINCIPE DE LA PHOTOLYSE PAR ECLAIRS

GENERALITES :

L'observation et l'étude des espèces de courte durée de vie nécessite deux conditions expérimentales. La première est que, ces espèces doivent être préparées à une concentration suffisante pour permettre leurs visualisations pendant un temps égal ou inférieur à leurs durées de vie. La seconde est que, certains paramètres physiques puissent être mesurés pendant cette période.

La technique de photolyse par éclairs, permet la réalisation de la première condition par l'utilisation d'un éclair bref et intense de lumière visible et ultraviolette. La seconde est réalisée par l'obtention du spectre d'absorption optique un court intervalle après le déclenchement de l'éclair. Plusieurs procédés sont possibles mais le plus employé consiste en une cellule de réaction cylindrique en quartz ou en verre, de 10 à 100 cm de longueur, entourée d'un ou plusieurs tubes éclairs ; le tout placé dans un réflecteur (5).

L'observation du spectre d'abosrption transitoire peut être obtenu de deux manières :

a) le spectre est pris par un procédé photographique, un certain temps après que l'éclair photolytique a été déchargé, par l'intermédiaire d'une seconde lampe à éclairs, dont la lumière passant à travers la cellule est envoyée sur la fente d'un spectrographe. On obtient de cette façon un spectre pour un retard déterminé. L'étude cinétique est obtenue en répétant l'expérience pour différents retards.

b) le spectrographe est remplacé par un monochromateur et la densité optique de l'espèce à étudier, pour une longueur d'onde déterminée, est étudiée par l'intermédiaire d'une source continue de lumière. Le signal transmis est enregistré par un photomultiplicateur relié à un oscilloscope. La première méthode est surtout utilisée pour l'étude des spectres d'absorption et la seconde pour la cinétique.

Cette technique de photolyse par éclairs a permis l'étude des radicaux libres (6,7,8,9,10), des spectres d'absorption d'états excités (11,12,13,14). En particulier, on a pu réaliser l'étude de certains hydrocarbures aromatiques dont le principe de base peut être expliqué par les figures (1) et (2).

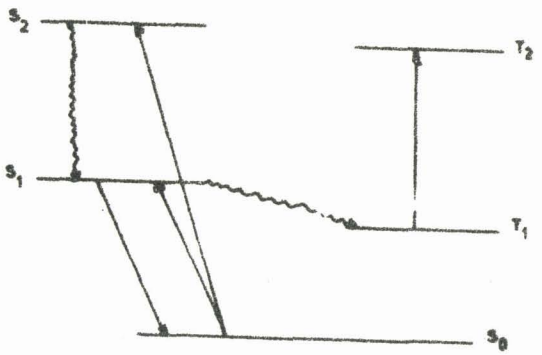


Fig. 1

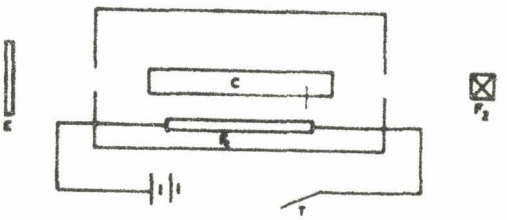


Fig. 2

L'éclair photolytique intense est employé pour exciter un grand nombre de molécules de l'état fondamental S_0 vers les états singulets supérieurs. Une conversion interne rapide conduit à S_I où un échange intersystème peut avoir lieu. Un échange intersystème des états singulets supérieurs aux états triplets inférieurs, suivi d'une conversion interne vers T_I est aussi possible.

Le second éclair, d'intensité plus faible est alors déclenché une à cinquante microseconde après le flash photolytique ; on peut observer alors le spectre d'absorption de T_I à T_2. On peut de même étudier par cette méthode la cinétique de dépeuplement de l'état triplet.

Mais il existe certaines limites à cette technique:

a) l'éclair photolytique doit produire une concentration mesurable en triplets.
b) la durée de T_I doit être supérieure à la durée de l'éclair primaire
c) le spectre d'absorption triplet-triplet doit se produire à une fréquence accessible expérimentalement et doit être mesuré distinctement du spectre d'absorption singulet-singulet normal.

REALISATION EXPERIMENTALE :

Un tel appareil se compose généralement d'un éclair photolytique de forte puissance (de l'ordre de quelques milliers de joules) et d'un éclair spectroscopique, dit secondaire, de faible énergie. L'éclair secondaire est déclenché après le primaire par l'intermédiaire d'une ligne à retard.

NORRISH et PORTER (15,16) à Cambridge, DAVIDSON et ses collaborateurs (17) à l'Institut de Technologie de Californie et RAMSAY (18) à Ottawa ont construit de tels appareils.

En général, les éclairs lumineux ont une durée de vie moyenne de l'ordre de la milliseconde, ce qui est trop long pour permettre l'observation spectroscopique des phénomènes de courte durée de vie (18). Afin de diminuer la durée de l'éclair primaire et d'utiliser un rayonnement monochromatique, plusieurs auteurs (19,20) ont utilisé un laser. Cet emploi de la lumière stimulée a permis l'étude des espèces de très courte durée de vie.

Chapitre II

CONSTRUCTION D'UN APPAREIL DE PHOTOLYSE PAR ECLAIRS

INTRODUCTION :

Nous nous sommes proposé la réalisation d'un appareil de photolyse par éclairs en réduisant au maximum la durée des éclairs.

La durée de l'éclair est reliée directement au phénomène de décharge oscillante d'un condensateur. Nous pouvons représenter dans le cas général, le schéma expérimental par la figure (3)

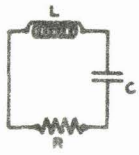


Fig. 3

Cette décharge étudiée par W. THOMSON (21), a une période :

$$T = \frac{2\pi}{\sqrt{\frac{1}{LC} - \frac{R^2}{4L^2}}}$$

et un courant $i = I\, e^{-\alpha t} \sin \Omega t$ avec $\alpha = \frac{R}{2L}$ et

$$\Omega = \sqrt{\frac{1}{LC} - \frac{R^2}{4L^2}}$$

Nous pouvons donc donner le schéma électronique équivalent de la figure (3), celui-ci est représenté par la figure 4.

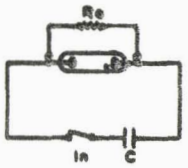


Fig.4

Afin de diminuer le temps de l'éclair, il faut donc diminuer la self. Cela est réalisé par la coaxialité de l'ensemble (Fig.4). De ce fait, la capacité du câble coaxial sera faible par rapport à la capacité C du condensateur, car elle est en parallèle sur celui-ci. De plus, le câble utilisé aura une self de 70 nH par m.

D'autre part, pour système de déclenchement nous avons préféré un ignitron à un éclateur. En effet, ce tube permet d'une part, du fait de sa technologie, de continuer la coaxialité du système et, d'autre part, de diminuer la self de la décharge. La résistance interne de déclenchement de l'ignitron, plus faible que celle d'un éclateur, permet de diminuer de ce fait les pertes d'énergie.

Afin d'obtenir un déclenchement non aléatoire et plus rapide, nous avons adapté une ligne de préionisation sur notre tube. Celle-ci consiste en une résistance montée en parallèle sur l'ignitron. En effet, cette résistance permet d'ioniser le gaz et de faire déclencher le tube dans sa plage régulée.

Tenant compte des données bibliographiques (15,16,17,18) et des modifications souhaitées nous nous sommes arrêtés au schéma directeur de la figure 5.

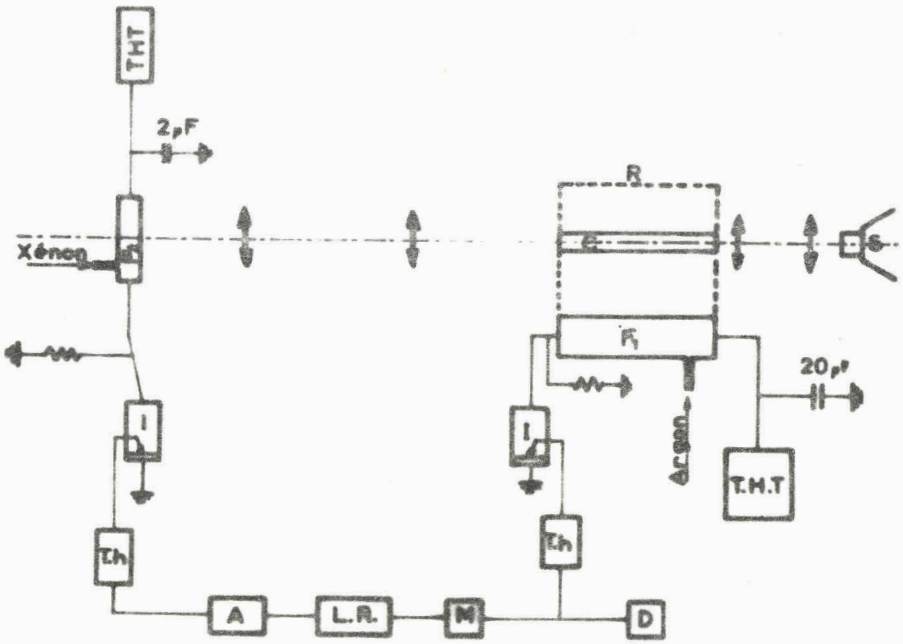


Fig. 5

I - REALISATION TECHNIQUE DE L'APPAREIL DE PHOTOLYSE PAR ECLAIRS :

A - Mesure des spectres d'absorption :

Un tel appareil se compose d'un éclair photolytique, d'un éclair spectroscopique, d'un circuit de déclenchement, d'une préionisation et d'une ligne à retard.

I-1 - Eclair photolytique :

Il se compose d'un tube en quartz, d'une alimentation haute tension, d'un circuit de déclenchement, d'une préionisation et d'une ligne à retard.

I-1-1 - Tube :

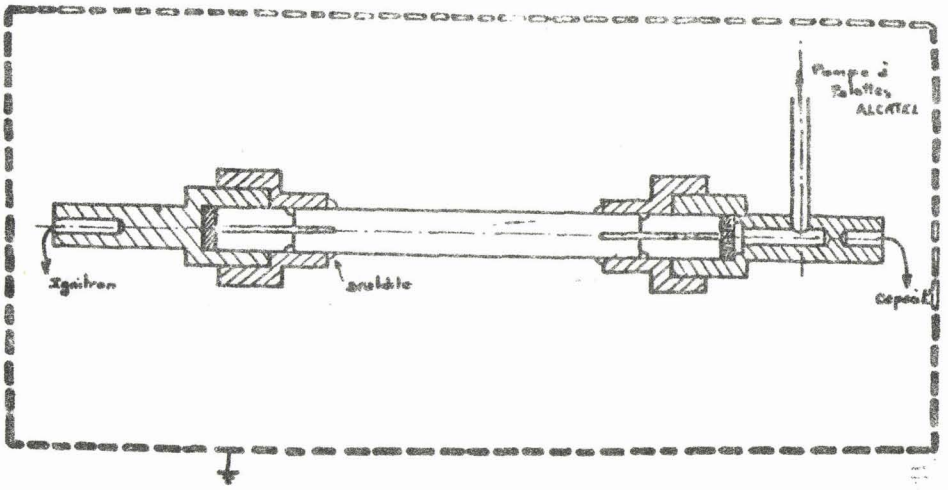


Fig. 6

Il est formé d'un tube en quartz de 250 mm de longueur et de 12 mm de diamètre. Il est muni à chaque extrémité d'une électrode en tungstène de 60 mm de longueur et de 5 mm de diamètre. Il est rempli d'argon sous une pression de quelques mm de mercure.

I-1-2- Alimentation haute tension :

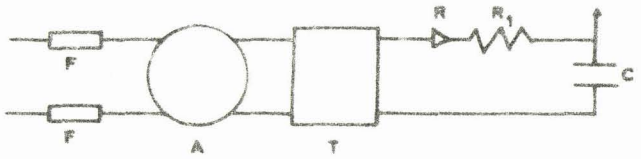


Fig. 7

La tension secteur (220 volts) protégée par deux fusibles de 6 ampères, est envoyée par l'intermédiaire d'un alternostat M 502 Ferrix à un transformateur TC2AP42B 220V/15000V de la Mondial Electronique.

La course de l'alternostat est bloquée de manière que la tension maximale délivrée au secondaire du transformateur soit de 10 Kv. La haute tension, redressée par un redresseur SEMTECH SCH 25 Kv, est appliquée aux bornes d'un condensateur Teknis de 20 μF, 10 Kv, 20 nH.

I-1-3- Circuit de déclenchement :

Il est représenté par la figure 8.

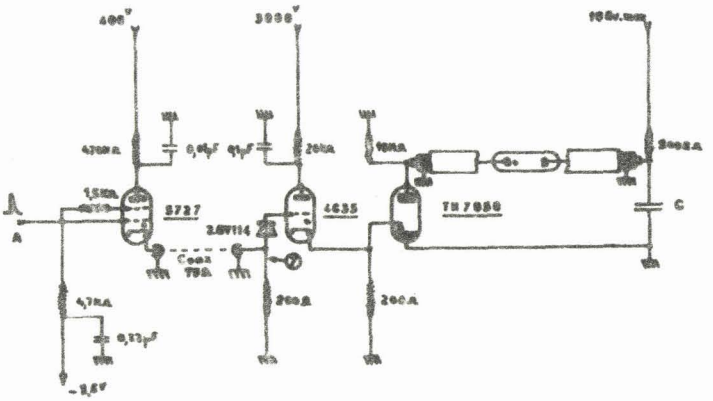


Fig. 8

L'ignitron TH 7050 de la Thomson Houston est déclenché par deux amplificateurs de puissance en cascade. Le premier est constitué par un thyratron à argon, à déclenchement rapide 5727 Mazda alimenté sous 400 V ; le second par un thyratron à hydrogène 4 C 35 A Mazda alimenté sous 3000 V.

I-1-4- Préionisation :

Une résistance de 10 mégaohms, montée en parallèle sur l'ignitron permet d'obtenir une préionisation du tube. Ce montage permet de diminuer le temps d'ignition.

I-1-5- Etude de la durée de l'éclair :

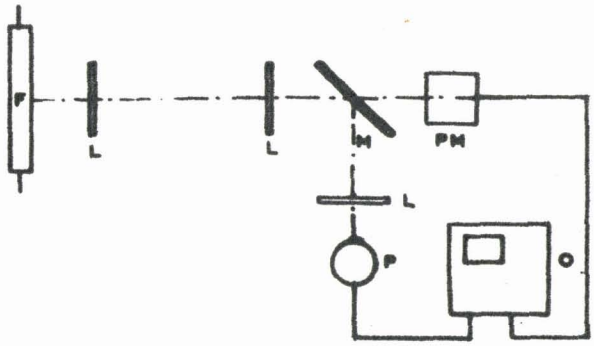


Fig. 9

L'éclair émis par le tube, focalisé par deux lentilles en quartz de focale 20 cm, est envoyé sur un filtre Carl Zeiss à 50%. Le premier faisceau est transmis par l'intermédiaire d'un photomultiplicateur RCA 1 P 21 à un oscilloscope Tektronix 454. Le deuxième est utilisé pour déclencher l'oscilloscope grâce à un phototube RCA 925.

Afin d'éliminer les parasites, nous avons mis autour de l'éclair une cage de Faraday et relié toutes les masses des appareils à un point froid (noeud de parasites).

Le signal de l'oscilloscope, photographié par une caméra Tektronix C 40 a une durée moyenne de 35 microsecondes pour une énergie de 1000 joules.

Pour éviter les pertes de lumière, le tube et la cellule d'analyse ont été placés dans un réflecteur enduit d'oxyde de magnésium.

II - ECLAIR SPECTROSCOPIQUE :

Il se compose d'un tube en quartz, d'une alimentation haute tension, d'un circuit de déclenchement et d'une préionisation.

II-1- Tube :

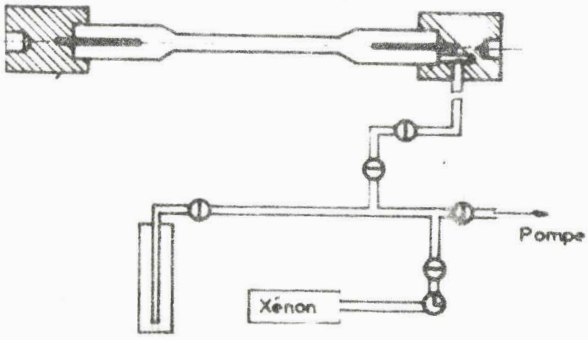


Fig. 10

Si la forme du spectre de l'éclair primaire n'a pas une importance fondamentale, il n'en est pas de même pour l'éclair secondaire qui doit fournir un spectre aussi pur et dépourvu de raies parasites que possible. Après de multiples essais nous avons choisi la solution suivante :

Il est formé d'un tube en quartz de 15,3 cm de longueur et de 12 mm de diamètre à ses extrémités. Le tube est pourvu d'un étranglement de 7,5 cm de longueur et de 6 mm de diamètre. Il est rempli de xénon sous une pression de 10 mm de mercure.

II-2- Alimentation haute tension :

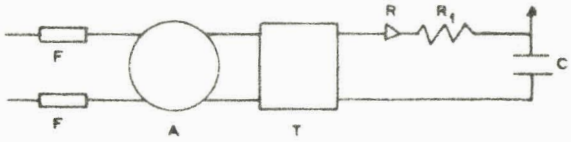


Fig. 11

La tension secteur protègée par deux fusibles de 6 ampères est envoyée par l'intermédiaire d'un alternostat Ferrix M 502 à un transformateur TC 2AP23B 220V/15000V de la Mondial Electronique.

La haute tension,de valeur maximale 10 Kv, redressée par un redresseur Semtech SCH 25 Kv, est appliquée aux bornes d'un condensateur Teknis 2 μF, 10 Kv, 20 nH.

II-3- Circuit de déclenchement :

Il est identique à celui du flash spectroscopique (figure 8)

II-4- Préionisation :

Une résistance de 10 mégaohms, montée en parallèle sur l'ignitron permet la préionisation du tube.

II-5- Etude de la durée de l'éclair :

On emploie le même montage que pour l'étude de l'éclair photolytique (figure 9).

Pour une énergie de 100 joules, nous avons obtenu une durée moyenne de 4,5 microsecondes.(22)

III - FONCTIONNEMENT PRIMAIRE PUIS SECONDAIRE : LIGNE A RETARD :

La figure (12) représente le schéma de la ligne à retard.

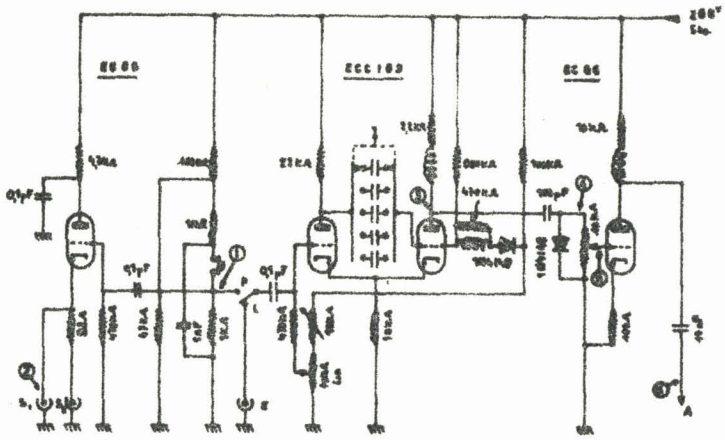


Fig. 12

Un bouton poussoir produit une impulsion différentiée (1) que l'on applique (au contacteur sur P) à un monostable ECC 189 à couplage cathodique. Ce dernier produit un signal carré (3) dont le front de montée correspond au temps initial t_0 du déclenchement du front primaire (2) et dont le front de descente t_1 différentié (4) (5) et amplifié (6) est appliqué sur la grille de déclenchement du thyratron 5727 de l'étage amplificateur de puissance de la figure 8.

Les diverses formes du signal sont données par la figure 13.

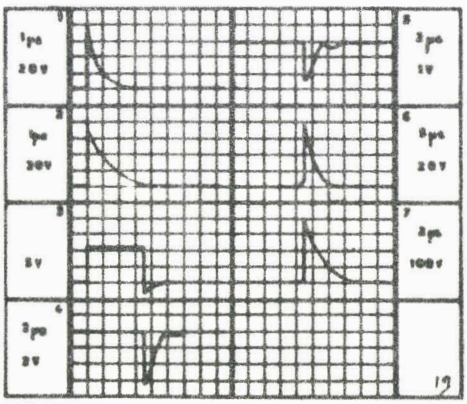


Fig 13

Un étalonnage de la ligne à retard a été effectué. Le tableau de la figure 14 nous donne le retard suivant les différentes décades.

ETALONNAGE LIGNE DE RETARD

Retard	Graduation	Temps
5	100	10,4 m.s.
	90	8,6
	80	6,6
	70	4,6
	60	2,8
	53	0,88
4	100	1,16
	90	0,96
	80	0,76
	70	0,5
	63	0,26
3	100	360 µ.s.
	90	320
	80	240
	70	180
	60	100
	50	60
	40	20
2	100	40
	90	34
	80	26
	70	22
	60	16
	50	10
	45	9
1	100	11,2
	90	9,6
	80	8,4
	70	7,2
	60	6
	50	5
	40	4,2

Fig. 14

Les courbes des figures 15, 16, 17, 18, 19 nous montrent la linéarité des retard dans unedécade .

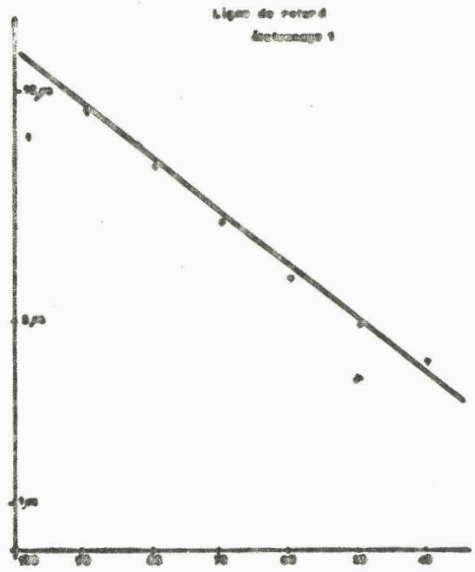


Fig. 15

BUS LILLE

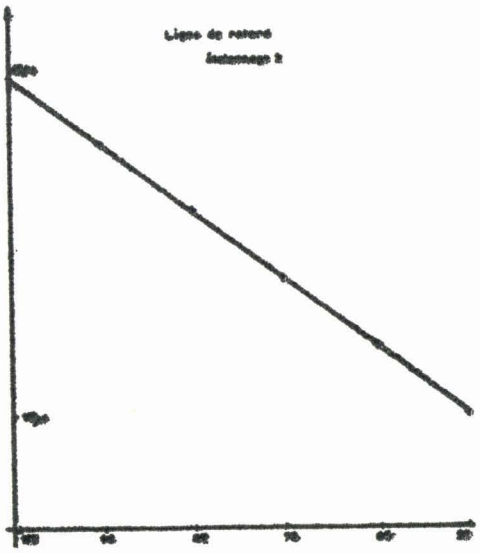


Fig. 16

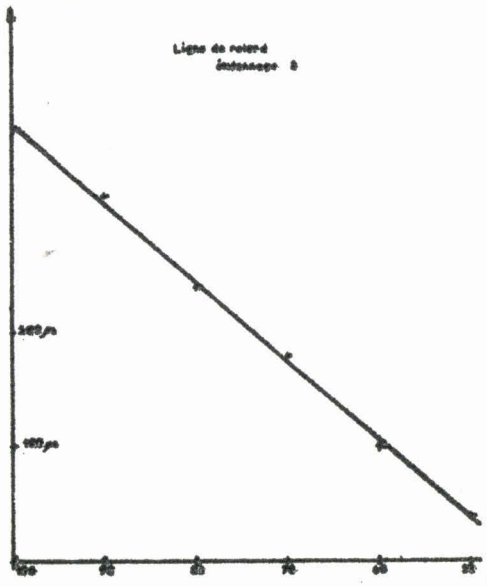


Fig. 17

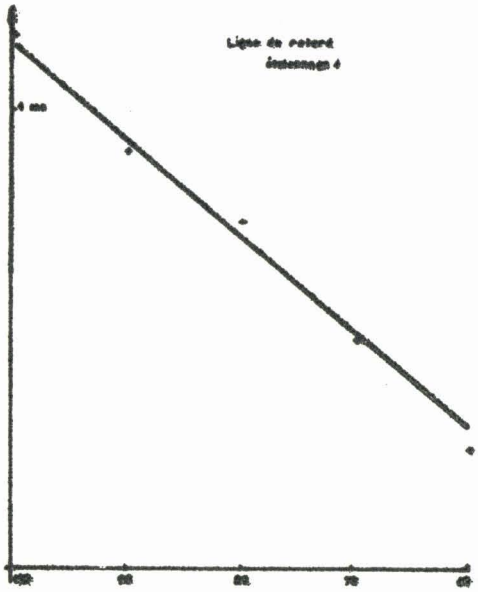


Fig. 18

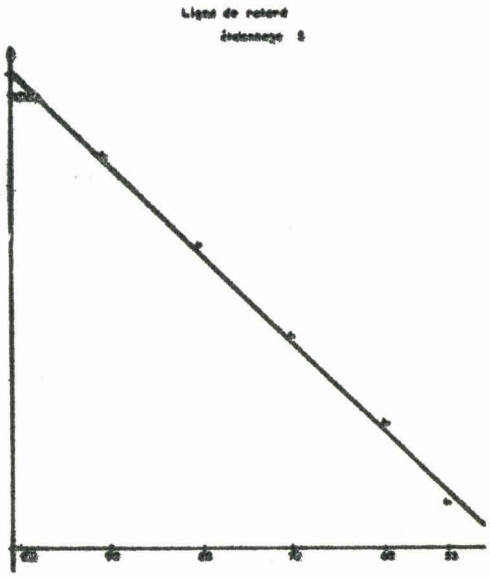


Fig. 19

BUS LILLE

B - CINETIQUE D'ABSORPTION :

I- Description de l'appareil :

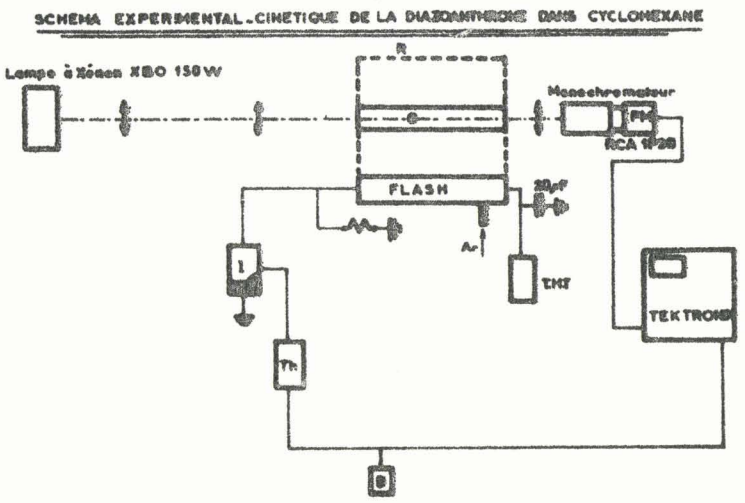


Fig. 20

L'éclair photolytique utilisé est rempli d'argon sous quelques mm de mercure. Son énergie est de 1000 J pour une durée de vie moyenne de 35 microsecondes.

Le tube éclair et la cellule d'analyse ont été placés à l'intérieur d'un réflecteur cylindrique enduit d'oxyde de magnésium, afin de diminuer les pertes d'énergie lumineuse.

Afin de réaliser des mesures cinétiques, qui nécessitent une irradiation constante et continue du produit, l'éclair spectroscopique a été remplacé par une lampe à xénon Osram XBO 150 W.

II - Chaîne de détection :

Le faisceau lumineux dela lampe d'analyse après passage dans la cellule est reçu sur un monochromateur Coderg. Le signal, amplifié par un photomultiplicateur RCA 1 P 28 alimenté sous 800 volts, est

envoyé sur un oscilloscope Tektronix 454 muni d'une caméra C 30. Les enregistrements ont été effectués à l'aide de films polaroids 3000 Asa.

Chapitre III

REALISATION TECHNIQUE D'UN APPAREIL UTILISANT UN LASER COMME SOURCE PHOTOLYTIQUE

Un tel appareil se compose d'un laser à rubis comme éclair photolytique, d'un éclair spectroscopique, d'un circuit de déclenchement et d'une ligne à retard. Ce montage est représenté par la figure 21.

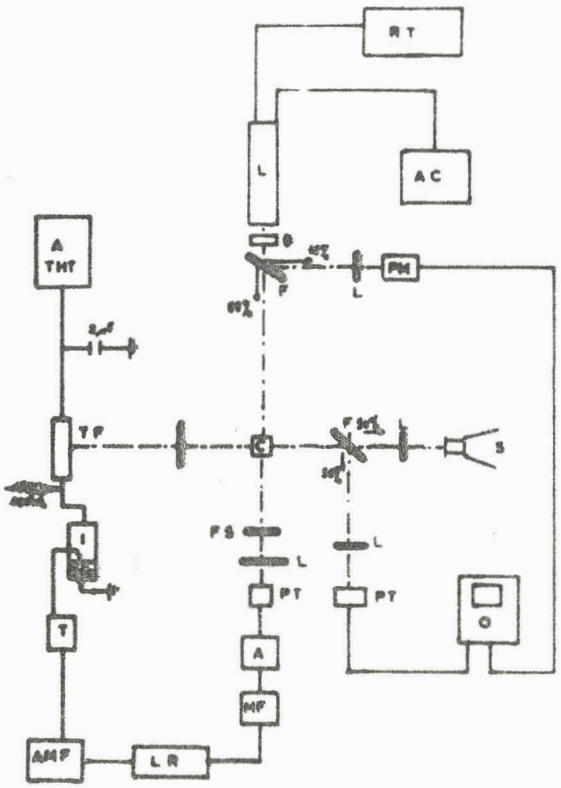


Fig. 21

I - <u>ECLAIR PHOTOLYTIQUE</u> : Laser à rubis.

I-1- <u>Description du laser à rubis</u> :

Le laser à rubis type déclenché, fabriqué par la CIE GENERALE D'ELECTRICITE fournit un rayonnement monochromatique à 6943 Å. La durée du signal est en moyenne de 20 nanosecondes.

Il se compose d'un émetteur, d'une baie d'alimentation type "Athènes" et d'un circuit frigorifique.

a) L'émetteur se compose de la tête laser, d'un ensemble de déclenchement, d'un porte lame et du boîtier de déclenchement de l'éclair. La tête laser comprend un rubis de 3/8 de pouce de diamètre, de 3 pouces de long, un éclair linéaire et un réflecteur composé de magnésie calcinée emmagasinée entre un cylindre intérieur en pyrex et un cylindre extérieur en aluminium A_5.

L'ensemble est baigné dans un liquide de refroidissement. Le rubis est maintenu par 2 embouts en aluminium A_5 emmanchés à ses extrémités. Une gaine thermo-rétractable CR 903 placée entre le rubis et l'embout assure l'étanchéité. Une pointe en aluminium en contact avec le réflecteur permet le passage de l'impulsion de déclenchement du tube éclair (de 15 à 20 Kv) appliquée entre le réflecteur et la cathode. Le liquide de refroidissement, produit par une unité TECUMSECH, type B76-16.HR, et constitué par de l'eau bi-distillée.

La résistivité doit être suffisante pour ne pas amortir l'impulsion de déclenchement entre cathode et réflecteur.

L'ensemble de déclenchement se compose d'un prisme à réflexion totale tournant autour d'un axe perpendiculaire à son arête et d'un moteur synchrone tournant à 48000 tours par minute environ.

Le porte lame supporte 2 lames à faces parallèles du type E 3730 espacées par un intercalaire en verre sur lequel elles sont adhérées.

b) La baie d'alimentation est destinée à alimenter un émetteur laser déclenché à rubis pouvant fonctionner soit en coup par coup soit en automatique à une cadence égale ou inférieure à un coup par seconde. Elle renferme essentiellement une batterie de condensateurs (16 condensateurs BOOCH de 40 μF - 2500 V).

Une alimentation haute tension (800 à 1600 V , des circuits électroniques de commande de décharge, des circuits de synchronisation et de déclenchement du laser).

c) Le groupe de régulation thermique a une puissance de 1400 frigories par heure aux températures d'évaporation de 0°C et d'ambiance de 30°C.

La température du liquide de refroidissement est maintenue constante à l'aide d'un régulateur électronique à sonde résistive en fil de platine (100 Ω) qui alimente par l'intermédiaire d'un relais inverseur soit le groupe frigorifique, soit une résistance chauffante.

I-2- Doubleur de fréquence :

Un doubleur de fréquence, monocristal de KDP (phosphate diacide de potassium) permet d'obtenir le premier harmonique soit 3470 Å .

I-3- Marche d'une expérience :

Afin de permettre la réalisation de la ligne de retard et du circuit de déclenchement de l'éclair spectroscopique, nous avons étudié la divergence du faisceau laser, son énergie, ainsi que la forme du signal donné par un phototube RCA 925.

I-3-1- Divergence du faisceau :

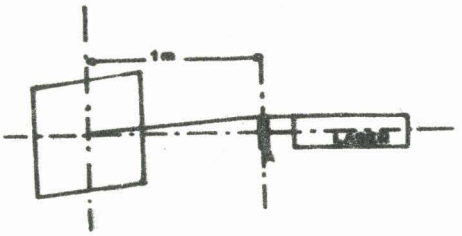


Fig. 22

Nous avons calculé la divergence à l'aide de la relation :

$$R = f\,\theta$$

R : rayon de la tâche

f : focale de la lentille convergente utilisée

θ : divergence du faisceau.

La manipulation consiste, à l'aide d'atténuateurs, à obtenir un minipoint, puis à retirer 3 db.

Nous avons obtenu une divergence de 3 milliradians.

I-3-2- Mesure de l'énergie :

On peut mesurer l'énergie, soit par calorimétrie soit par actinométrie.

I-3-2-1- Méthode calorimétrique :

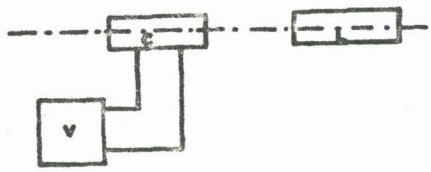


Fig. 23

Nous avons utilisé un calorimétre C.G.E. étalonné à 370 microvolts par joule.

Nous avons trouvé environ 800 millijoules à 6943 Å

185 " 3470 Å

I-3-2-2- Méthode actinométrique :

Si on irradie une solution de sulfate d'uranile UO_2SO_4 et d'acide oxalique dans l'eau par un rayonnement ultraviolet, l'acide oxalique se décompose.

W.G. LEIGHTON et ses collaborateurs (23) ont mesuré le rendement quantique de cette décomposition dans le domaine de longueur d'onde qui nous intéresse.

Nous avons trouvé par cette méthode :

$E = 185 \pm 30$ mJ à 3470 Å

$E = 800 \pm 120$ mJ à 6943 Å

I-3-3- Etude du signal par un phototube RCA 925 :

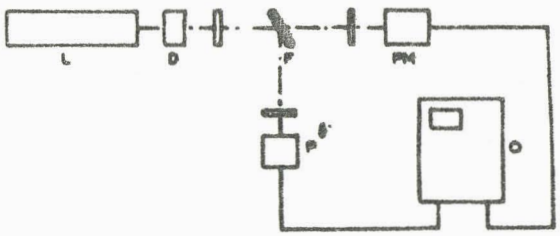


Fig. 24

Le signal laser, atténué par un filtre SOVIREL VuV 4 de 2 mm d'épaisseur, permettant une atténuation de 44 db à 6943 Å et de 2 db à 3470 Å , est envoyé par l'intermédiaire d'un filtre Carl Zeiss à 50% soit par un photomultiplicateur RCA 1 P 21 qui permet le déclenchement de l'oscilloscope Tektronix 454, soit sur un phototube RCA 925.

En chargeant les condensateurs du laser à 1250 volts, nous avons obtenu un signal de 2,5 volts et d'environ 50 ns (24).

II - AUTRES DISPOSITIFS PERMETTANT LA REALISATION DE LA PHOTOLYSE PAR ECLAIR LASER :

L'éclair spectroscopique est identique à celui de la première partie. La ligne à retard diffère de celle de la première partie du fait que le commutateur se trouve sur la position L au lieu de la position P (Fig. 14). Le circuit de déclenchement de cet appareil est représenté par les schémas 12 et 25

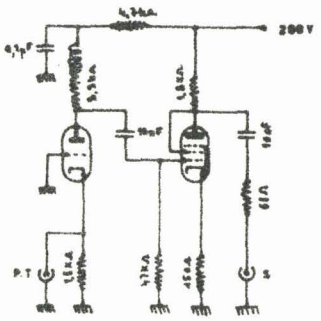


Fig. 25

En effet, le signal laser capté par un phototube RCA 925 est amplifié par l'amplificateur représenté par le schéma 25. Le signal en S est envoyé à la borne E du schéma 12 de la ligne à retard.

Chapitre IV

AUTRES DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

I - DISPOSITIFS PERMETTANT L'ETUDE DES EMISSIONS LUMINEUSES PRODUITES PAR UN LASER A RUBIS TYPE "DECLENCHE"

Ces dispositifs permettent l'étude soit cinétique soit spectroscopique de ces émissions lumineuses.

A - ETUDE CINETIQUE :

I-1- Etude à température ambiante :

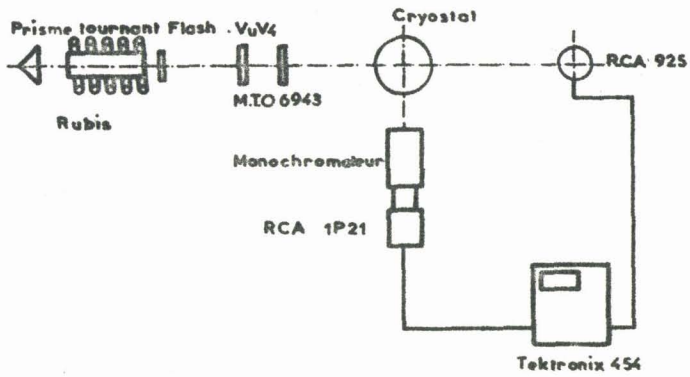


Fig. 26

Le laser à rubis fournit une impulsion lumineuse dont l'énergie maximale est de 800 mJ et la durée del'ordre de 20 ns. La figure 27 représente le schéma expérimental.

L'émission de l'échantillon est étudiée normalement à la direction du faisceau laser; elle est enregistrée grâce à un monochromateur "BAUSCH et LOMB" et à un photomultiplicateur RCA 1 P 21. Le signal transmis est étudié sur un oscilloscope Tektronix 454. Ce dernier est déclenché par le signal laser, atténué par un filtre Sovirel VuV4 de 2 cm d'épaisseur et transformé par un phototube RCA 924.

I-2- Dispositif à 77°K :

Le schéma expérimental est identique à celui de la figure 27, excepté que l'échantillon est placé dans un cryostat sous azote liquide.

B - ETUDE SPECTROSCOPIQUE :

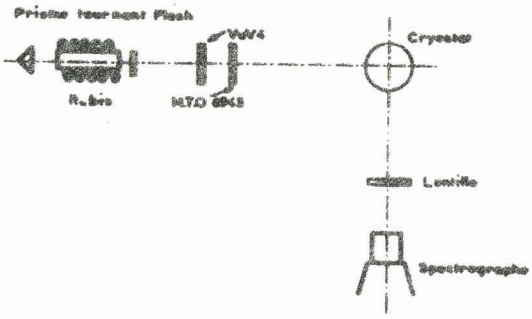


Fig. 27

Le laser à rubis irradie l'échantillon placé dans un cryostat à 77°K. L'émission de l'échantillon est étudié normalement à la direction du faisceau laser. Elle est enregistrée soit par un spectrographe Hilger Watts medium quartz, soit par un spectrographe à réseau Jarrel Ash. Ces appareils sont munis de plaques KODAK 1F pour le domaine de 4200 Å à 6900 Å, de plaques KODAK 1N de 6900 à 8000 Å . Le signal laser est attenué par un filtre Sovirel VuV4 et par un filtre interférentiel MTO à 6943 Å .

II - ETUDE DE CONDUCTIVITE :

Afin de mettre en évidence les excitons dans les matériaux vitreux transparents, nous avons entrepris au Laboratoire une étude de conductivité. Le modèle théorique des photoconducteurs idéals est représenté par la figure 28.

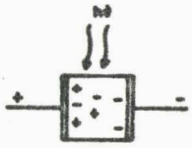


Fig. 28

Des pairs "électron trou" sont engendrées uniformément dans un cristal par une source de lumière extérieure. La recombinaison s'effectue par annihilation des électrons avec les trous. Les électrons quittant le cristal par unedes électrodes sont remplacés par d'autres, provenant de l'électrode opposée.Afin de réaliser cette expérience nous avons construit une cellule représentée par le schéma de la figure 29.

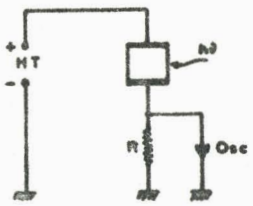


Fig. 29

Les électrodes sont recouvertes de fil d'or de 1 mm d'épaisseur.

L'ensemble de la cellule est placé dans un boitier faisant cage de Faraday.

III - PRODUITS CHIMIQUES :

A - DIAZOANTHRONE :

W. PELZ (26) l'obtient par action de l'azide de methane sulfonyle sur l'anthrone en milieu fortement basique (mélange de pyridine et de pipéridine) et que l'acide acétique transformerait en un mélange de dihydroxy 10.10'azo 9.9' anthracène et de dianthranol.

G. CAUQUIS, G. REVERDY (27) ont obtenu par ce mode opératoire de W. PELZ un mélange contenant 21% de diazoanthrone et 74% de l'azine de l'anthraquinone que l'on sépare aisément en raison de son insolubilité dans le méthanol. Ils élevèrent ce rendement à 74% de diazoanthrone en opérant dans un milieu relativement peu basique constitué par une solution diluée de diéthylamine dans le benzène.

Ce produit nous est fourni par G. CAUQUIS et G. REVERDY sous tube scellé sous vide. Nous conservons la diazoanthrone à l'abri de la lumière et sous vide dans un dessicateur afin d'éviter toute décomposition.

B - POLYSTYRENE :

Le polystyrène a été préparé sous tube scellé à partir du monomère fraîchement distillé afin d'éviter toute impureté.

Ce dernier exempt de tout catalyseur de polymérisation a été placé pendant plusieurs semaines à l'abri de la lumière et sous 30° dans une étuve.

IV - SPECTROGRAPHES :

Nous avons utilisé les spectrographes suivants :

- Hilger Medium Quartz E 528 ouvert à f/15
- Jarrel Ash Czerney Turner équipé d'un réseau plan de 1180 traits/mm

La plupart des spectres observés dans le cadre du présent travail ont été enregistrés sur plaques Hilford R 40 ou HP 3 pour l'étude de la diazoanthrone, KODAK 1 F ou 1 N pour les matériaux vitreux transparents.

V - REMERCIEMENTS :

Nous tenons à remercier Messieurs CAUQUIS et REVERDY pour l'envoi de la diazoanthrone au laboratoire, ainsi que Monsieur le Professeur LOUCHEUX pour ses conseils concernant la préparation du polystyrène.

IIème P A R T I E

Chapitre V

ETUDE DE LA DIAZOANTHRONE PAR PHOTOLYSE PAR ECLAIRS

A- ETUDE DES SPECTRES D'ABSORPTION :

I - DISPOSITIF EXPERIMENTAL :

Le dispositif expérimental a été étudié au chapitre II. Nous avons utilisé soit une solution à 10^{-4} mole/litre de diazoanthrone dans le cyclohexane pur pour spectrophotométrie, soit une solution à 5.10^{-4} mole/litre dans le méthanol.

Les spectres d'absorption ont été obtenus grâce à un spectrographe Hilger Watts médium quartz.

Les enregistrements ont été effectués au microdensitomètre Joyce.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX :

II-1- Etude dans le cyclohexane :

L'étude de l'absorption transitoire se fait en plusieurs étapes destinées à fournir les spectres suivants :

1) absorption de la molécule dans l'état fondamental sans excitation à l'aide du flash spectroscopique seul sans obtenir le spectre d'absorption normal de la molécule dans les conditions expérimentales.

2) absorption de la molécule pendant l'excitation du flash photolytique.
3) absorption de la molécule après excitation pour différentes valeurs de retard entre les deux flashes

Ces mesures permettent de déterminer :

- la dépopulation de l'état fondamental
- la population de l'état triplet après le flash d'excitation
- la population dans l'état singulet excité
- les spectres d'absorption global des états excités pendant l'excitation
- le spectre d'absorption de la molécule dans l'état triplet
- le temps de déclin de l'état triplet
- le spectre d'absorption dans l'état singulet excité, du moins pour les coefficients d'extinction molaire importants.

Afin de réaliser ces conditions, nous avons effectué plusieurs séries de travaux expérimentaux.

II-1-1- 1er type d'expériences :

La même solution est employée durant toute l'expérimentation. Lorsqu'on déclenche le flash spectroscopique, on observe (figure 30) deux bandes d'absorption singulet-singulet à 3810 et 4030 Å .

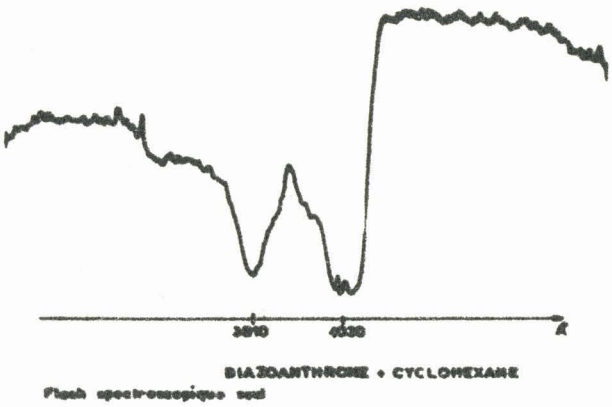


Fig. 30

Le spectre d'absorption de la diazoanthrone pris au spectrophotomètre Perkins Elmer, nous indique l'existence de bandes à 2380, 2530, 2680, 3040, 3810 et 4030 Å (figure 31). Par conséquent, les quatre bandes inférieures à 3810 Å, n'ont pû être observées avec le flash spectroscopique (tout le rayonnement étant absorbé par le produit).

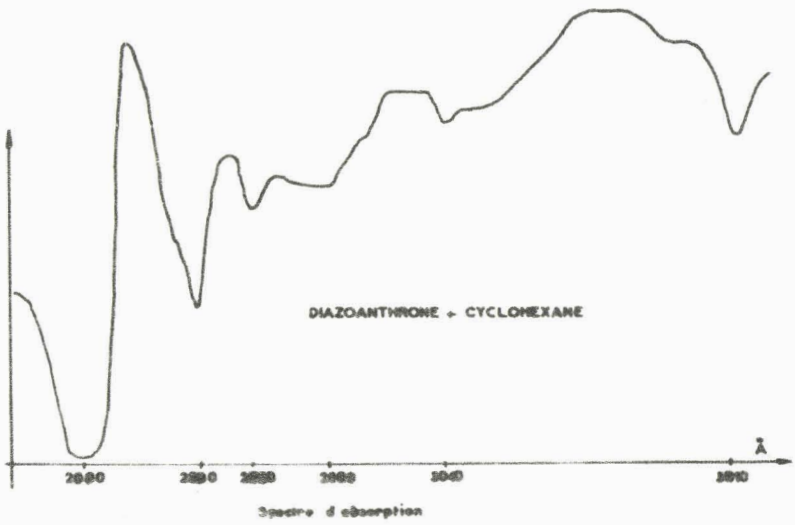


Fig. 31

Lorsqu'on photolyse par éclairs, le produit avec des retards variables, on note l'existence de trois nouvelles bandes d'absorption ayant respectivement les valeurs : 3510, 3880 et 4200 Å . (figure 32).

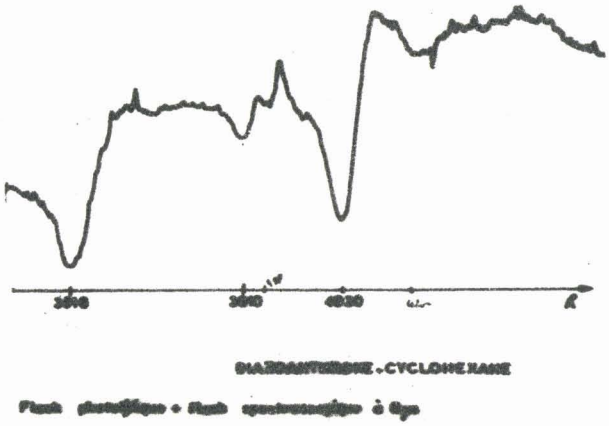
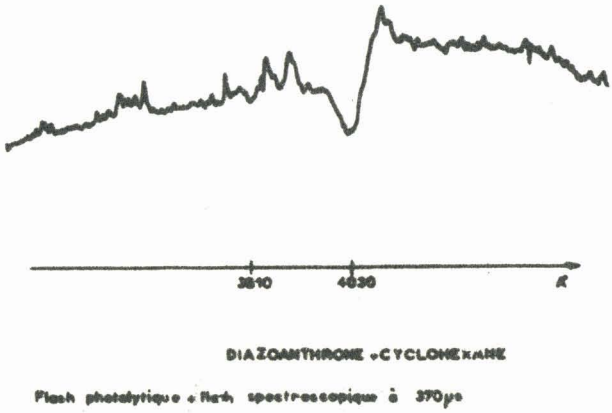


Fig. 32

Lorsque le retard dépasse 370 microsecondes, ces bandes disparaissent (figure 33).



BUS LILLE

Fig. 33

De plus, pour un retard de 7 millisecondes, on observe une disparition de trois bandes d'absorption et une décroissance de toutes les bandes normales dues à une destruction du produit.

II-1-2 : 2ème série d'expériences :

On utilise pour chaque retard une solution neuve prise à la même concentration. On met en évidence que les trois bandes existent pour un retard supérieur à 370 microsecondes. La durée de vie semblerait donc supérieure à 370 microsecondes. On en conclut qu'une étude expérimentale de cinétique de décroissance des intensités des bandes transiantes est utile.

II-1-3 : 3ème série d'expériences :

Nous avons photolysé la diazoanthrone, puis après un retard de 10 mn, nous avons déclenché l'éclair photolytique. Les bandes inconnues n'y figuraient plus.

II-2- Etude dans le méthanol :

II-2-1- 1ère série d'expériences :

Nous avons pris le spectre ultraviolet de la diazoanthrone dans le méthanol. Il est représenté par la figure 35.

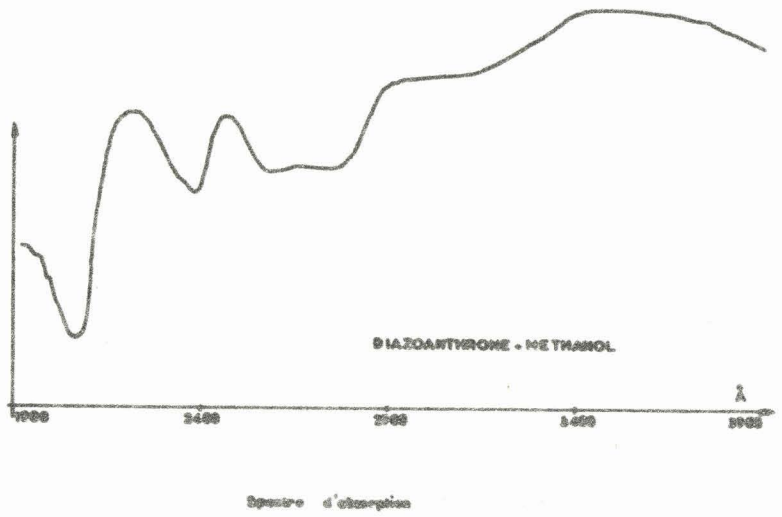


Fig. 35

II-2-2- 2ème série d'expériences :

Nous avons effectué une série de manipulations avec la diazoanthrone dans le méthanol. On ne remarque l'apparition que d'une seule nouvelle bande d'absorption à 3510 Å (figures 36,37,38).

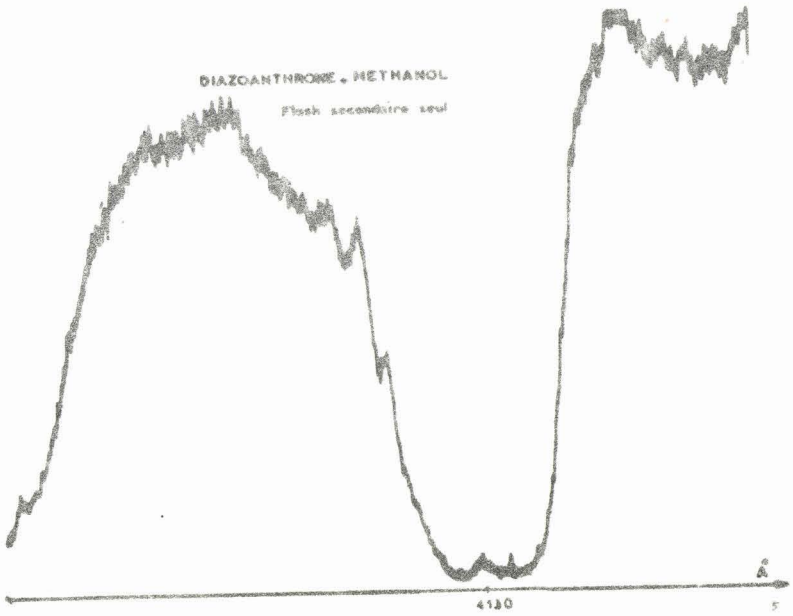
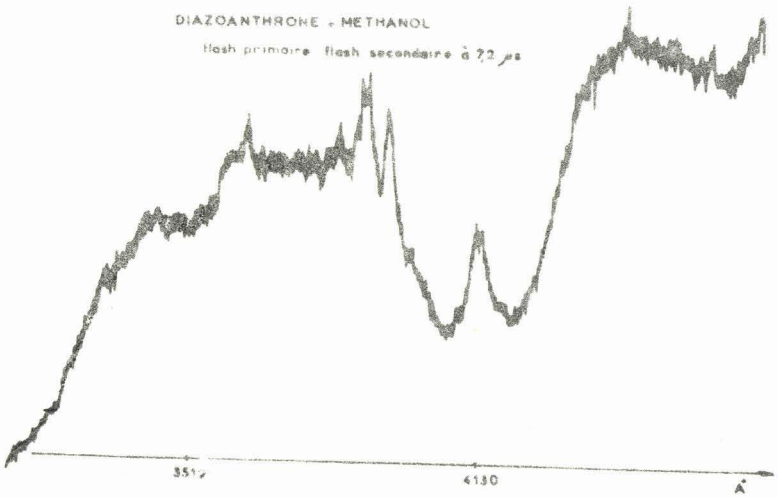


Fig. 36



BUS LILLE

Fig. 37

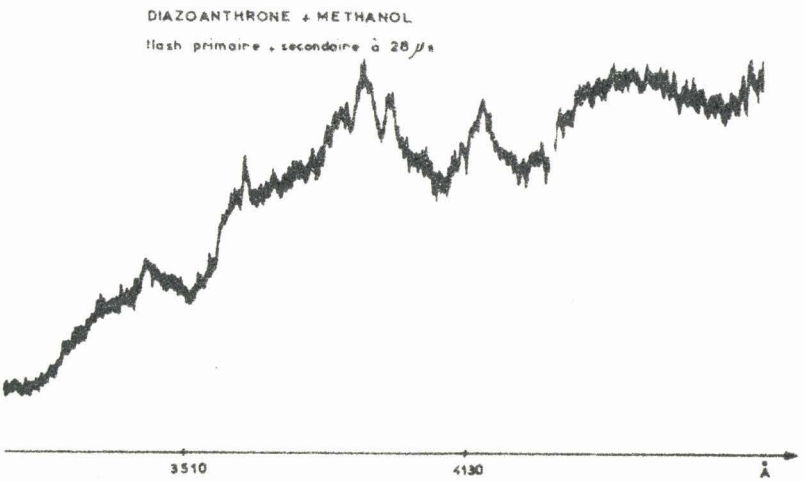
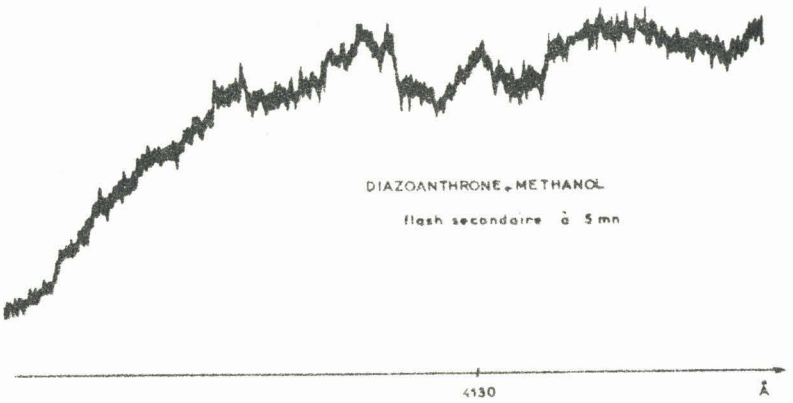


Fig. 38

II-2-3- 3ème série d'expériences:

Le flash spectroscopique a été déclenché 5 mn après le flash photolytique, la bande à 3510 Å n'y figurait pas. Figure 39).



BUS LILLE

Fig. 39

B - ETUDE CINETIQUE :

Le dispositif expérimental a été étudié au chapitre (IV). La figure (20) le représente.

Pour chaque longueur d'onde des nouvelles bandes d'absorption, déterminées au chapitre VI, les signaux reçus par irradiation du solvant seul, puis du produit à une concentration de 5.10^{-3}, ont permis de tracer par comparaison les courbes d'absorption. Elles sont représentées soit par les figures (40,41,42) pour la diazoanthrone dans le cyclohexane, soit par la figure (43) pour la diazoanthrone dans le méthanol.

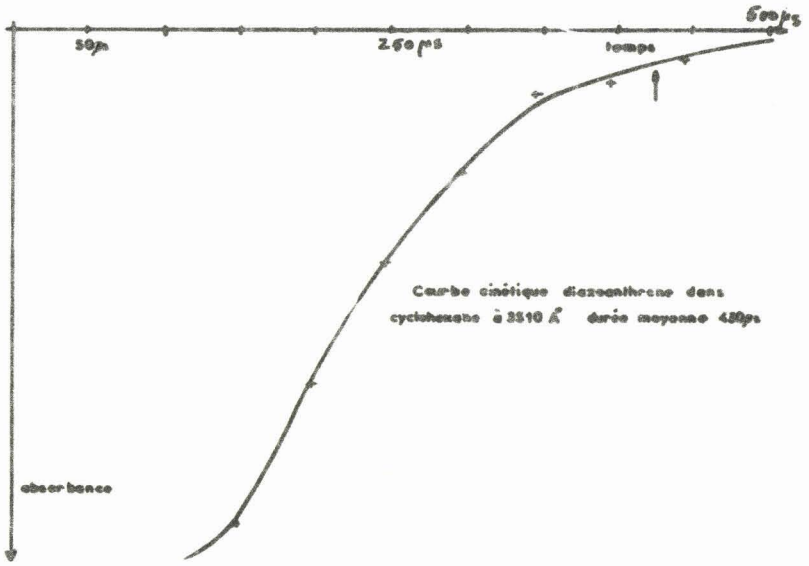


Fig. 40

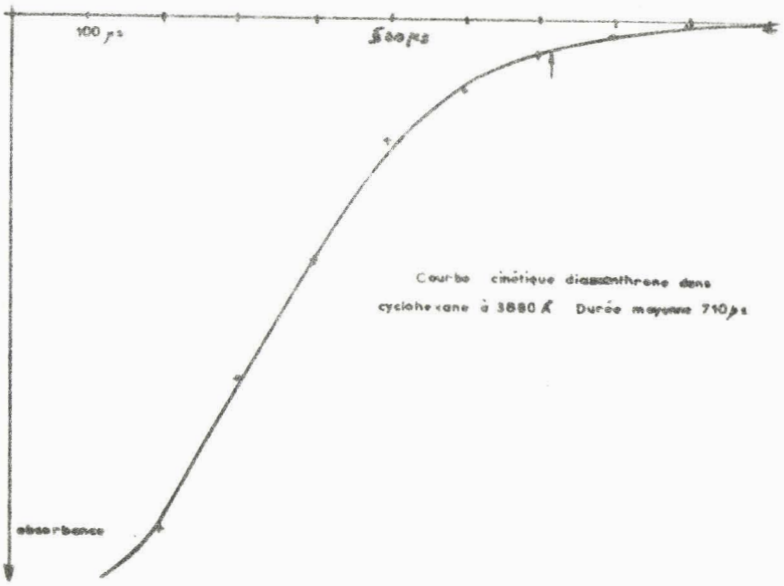
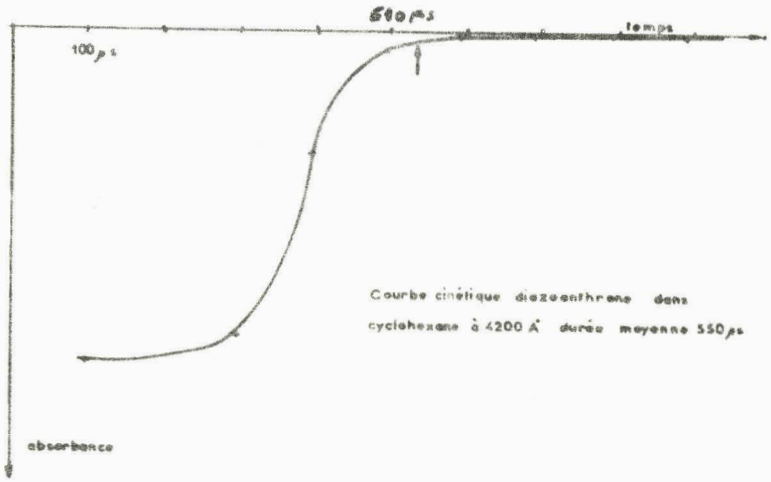


Fig. 41



BUS LILLE

Fig. 42

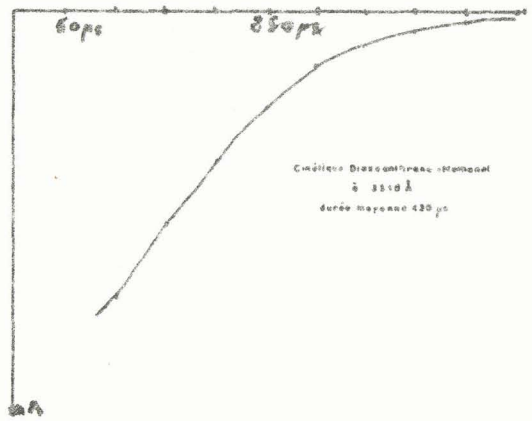


Fig. 43

En considérant que l'absorption était terminée lorsque 95% de la lumière totale était de nouveau transmise, nous avons obtenu les durées de vie moyennes (τ) suivantes :

λ Å		3510	3880	4200
$\tau_{\mu s}$	Diazoanthrone dans le cyclohexane	430	710	550
$\tau_{\mu s}$	Diazoanthrone dans le méthanol.	430		

C- SPECTRES EN RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE :

Nous avons préparé deux solutions de diazoanthrone :

Solution A 5.10^{-3} dans le cyclohexane

Solution B 5.10^{-3} dans le méthanol

Ces échantillons ont été dégazés et scellés sous vide. Ils ont été étudiés au spectromètre R.P.E. VARIAN à température ambiante.

Nous avons obtenu pour la solution A un signal R.P.E., représenté par la figure (44). Au contraire, nous n'avons obtenu aucun singal pour la solution B.

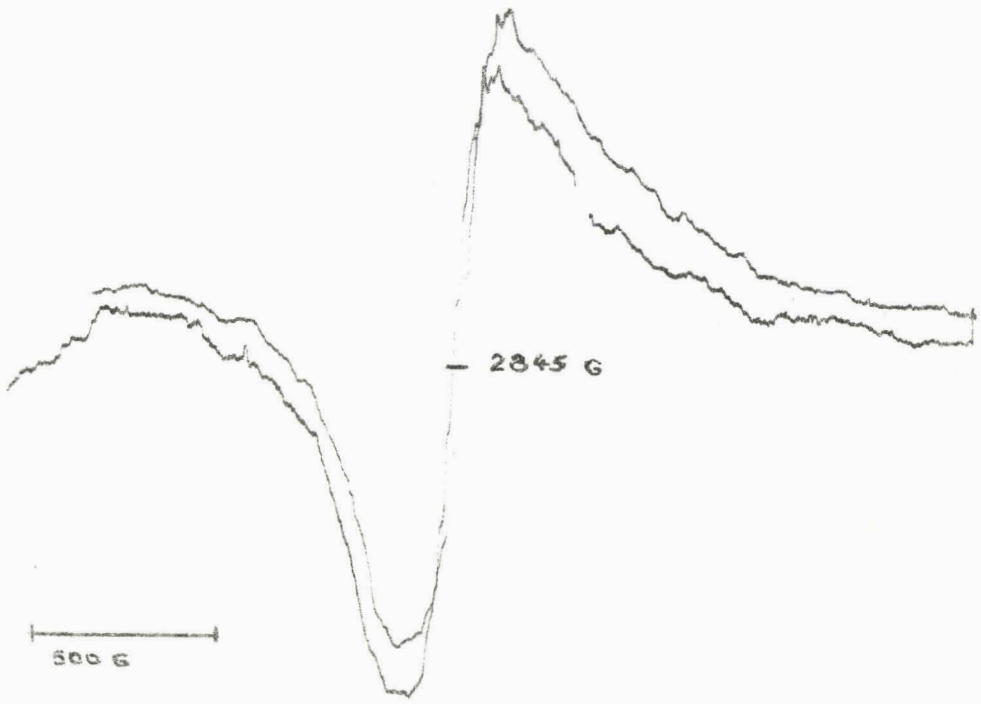


Fig. 44

Ce signal a été obtenu en travaillant à température ambiante avec un temps de balayage de 25 minutes. Les caractéristiques expérimentales de l'appareil VARIAN étaient les suivantes :

Champ	Balayage	MA	SL	Réponse	Atténuation
2920 Kg	2,5 Kg	1000	20	0	0

MA : modulation amplitude

SL : signal de sortie

D) ETUDE DE LA DIAZOANTHRONE (CYCLOHEXANE) AVEC UN LASER A RUBIS DECLENCHE

Le dispositif expérimental a été étudié au chapitre III. Nous avons utilisé uniquement comme source photolytique le rayonnement à 3470 Å du laser. Le faisceau à 6943 Å a été supprimé en utilisant un filtre VuV4 SOVIREL et un filtre M.T.O à 3470 Å.

Avec ce dispositif, nous avons obtenu, pour la diazoanthrone dans la cyclohexane, une seule bande à 3510 Å.

E - INTERPRETATION :

1) Le spectre d'absorption de la diazoanthrone en solution dans le cyclohexane (A) fait apparaître trois bandes nouvelles à 3510, 3880 et 4200 Å . Seule la bande située à 3510 Å subsiste lorsqu'on utilise le méthanol (B) comme solvant.

Ces bandes peuvent avoir comme émetteurs, soit des états électroniquement excités de la diazoanthrone (Fig. 45), soit des espèces de décomposition "stables" ou "transitoires" de ce corps.

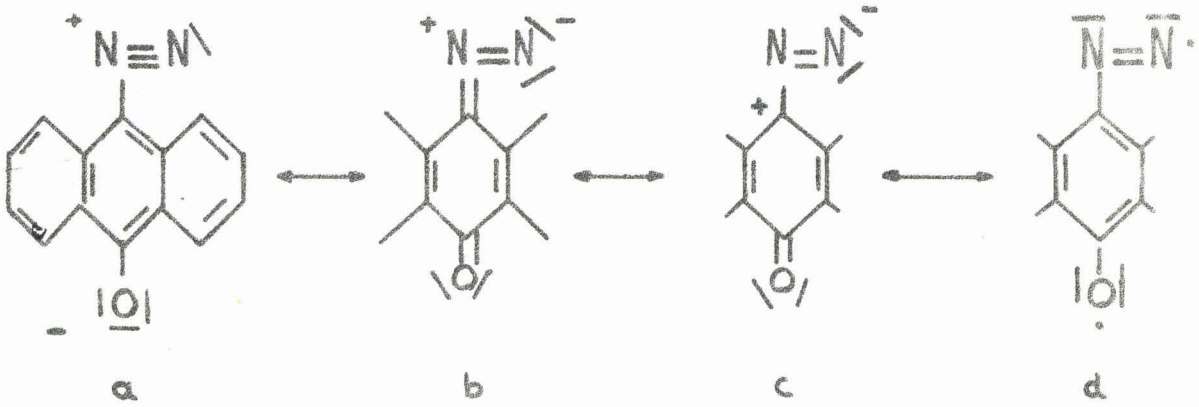


Fig. 45

La non-observation des nouvelles bandes dans le spectre d'absorption quelques minutes après l'excitation (ch.V. A. II. 1.3 ; ch.V. A. II. 2.3), nous indique que celles-ci ne peuvent être dues à une espèce de décomposition stable.

L'étude cinétique (ch.V. B.), révélant des durées de vie très différentes pour les trois bandes (A), implique que celles-ci ne peuvent être dues aux transitions de l'état fondamental au trois niveaux dégénérés d'un même multiplet.

2) On peut écrire pour la diazoanthrone diverses formules limites (28) qui permettent de penser qu'elle est susceptible de réagir comme un cation diazonium (formule a), comme un diazoalkane apparenté au diphényl diazométhane (formule b) ou un carbocation (formule c) ainsi que, éventuellement (29) comme un diradical (formule d).

La comparaison de la fréquence infrarouge de la bande carbonyle (1670 cm^{-1}) à celle de la même bande chez l'anthrone (1660 cm^{-1}) et chez l'anthraquinone (1670 cm^{-1}) conduit à penser que c'est la forme (b) qui possède le poids statistique le plus élevé (27). Le groupement diazoïque a été mis en évidence par son spectre infrarouge à 2240 cm^{-1}. Ce résultat est en accord avec la fréquence, comprise entre 2200 et 2300 cm^{-1}, des spectres infrarouges des composés diazoïques aromatiques étudiés par KAZITCYNA (30).

3) L'obtention d'un spectre de résonance paramagnétique électronique pour la diazoanthrone dans le cyclohexane nous indique la présence d'un radical et donc de la forme limite (d). L'absence de signal R.P.E. dans le méthanol peut s'expliquer par le fait que dans un solvant polaire nous avons uniquement formation d'ions et inexistence de radicaux.

En conclusion de l'étude de ces trois points, nous pouvons penser que les émetteurs seraient des états électroniquement excités (diazoanthrone principalement sous sa forme b, et diradicalaire d) ou une espèce de décomposition "transitoire" pour les bandes observées dans le cyclohexane.Seul interviendrait un état électroniquement excité (diazoanthrone principalement sous sa forme b) dans le méthanol.

On pourrait identifier, à priori, ces états électroniquement excités à des triplets. En effet, des travaux antérieurs de photolyse par éclairs (12,14,31) font intervenir principalement des états triplets.

ASTIER et MEYER (31) ont mis en évidence dans le spectre d'absorption de l'anthracène, trois bandes attribuées à des absorptions triplet-triplet ($T_1 \quad T_2$ 11270 cm^{-1}, $T_1 \quad T_3$ 18500 cm^{-1}, $T_1 \quad T_5$ 23510 cm^{-1}). L'étude a été faite en solution dans un mélange de méthanol et d'éthanol à la temperature de 113°K, afin d'augmenter la viscosité du solvant.

Une telle interprétation ne peut être retenue. Elle ne tient pas compte que d'une part nous avons obtenu uniquement un spectre R.P.E pour la molécule non excitée en solution dans le cyclohexane et que d'autre part nous avons des durées de vie très différentes pour les trois bandes de (A). En effet, des transitions telles que $T_1 \rightarrow T_2$, $T_1 \rightarrow T_3$, $T_1 \rightarrow T_4$, ayant le même état inférieur, ne peuvent avoir que des durées de vie identiques, car leur cinétique n'est fonction que de la population dans cet état inférieur.

L'attribution à des transitions telles que $T_1 \rightarrow T_2$, $T_2 \rightarrow T_3$, $T_3 \rightarrow T_4$ peut être éliminée, car à température ambiante, le dépeuplement des états triplets supérieurs est trés rapide.

Il semblerait donc que des états électroniquement excités autres que triplets interviendraient dans le cas (A). L'émetteur pourrait être la diazoanthrone sous sa forme (d), diradicalaire. Cet émetteur serait anilé dans le méthanol, car la polarité assez forte de ce solvant empêcherait sa présence.

On peut alors proposer l'interprétation suivante:

-Pour (B)(Méthanol) la bande observée à 3510 Å de durée de vie de 430 microsecondes, serait due à une absorption triplet-triplet de la diazoanthrone se présentant principalement sous sa forme limite (b).

-Pour (A)(Cyclohexane) la bande à 3510 Å aurait la même origine que celle signalée dans le cas du méthanol.

Une des deux bandes situées à 3880 ou 4200 Å proviendrait d'une absorption singulet-singulet de la molécule sous sa forme limite (d), à partir de son premier état triplet.

La derniére bande pourrait être due à une espèce de décomposition "instable" de la diazoanthrone.

En milieu non polaire (pentane, cyclohexane), les diazocétones aromatiques peuvent donner des carbènes.

La formation très rapide de ceux-ci (10^{-12} secondes) entrerait en compétition avec la décomposition de la molécule dans son état fondamental (33). Ces carbènes peuvent exister sous deux formes, soit triplet (34), soit singulet (35)

On pourrait donner, en tenant compte de l'existence possible du carbène anthronylidène (27), l'interprétation suivante :

- (B)(Méthanol) : La bande observée serait due à une absorption triplet-triplet de la molécule se présentant principalement sous sa forme (b) à partir de son état fondamental singulet.

- (A)(Cyclohexane) : La première bande (x) proviendrait principalement de la forme limite (b), la seconde (y) d'une absorption singulet-singulet de la molécule sous sa forme diradicalaire (d), à partir de son premier état triplet et la dernière (z) d'une absorption soit singulet-singulet, soit triplet-triplet de l'espèce de décomposition "instable" (carbène anthronylidène) à l'état fondamental soit triplet soit singulet.

La bande (y) a une durée de vie supérieure à (z), car nous avons un diradical.

En conclusion, on pourrait attribuer :

- (x)à la bande à 3510 Å (430 microsecondes)
- (y)à la bande à 3880 Å (710 microsecondes)
- (z)à la bande à 4200 Å (550 microsecondes).

Cette interprétation peut être retenue, car elle tient compte des résultats expérimentaux. L'existence de la forme prédominante (b) dans les deux solvants, conduit à l'observation de la même bande située à 3510 Å . La polarité plus faible du cyclohexane permet la présence de la forme diradicalaire (d) et de l'espèce de décomposition "instable". L'obtention d'un signal R.P.E. pour la diazoanthrone non excitée, en solution dans le cyclohexane, prouve bien la présence d'un diradical.

II - INTERPRETATION DE L'ETUDE AVEC UN LASER COMME SOURCE PHOTOLYTIQUE :

Certains auteurs ont utilisé le laser à rubis comme source photolytique. Leurs études ont porté essentiellement sur les composés organiques. On peut citer entre autres des travaux sur les colorants (36) les phtalocyanynes (37) et le coronène (38).

L'utilisation d'un laser ne permet d'exciter qu'une seule bande d'absorption tandis qu'un éclair lumineux peut permettre l'excitation de toutes les bandes d'absorption comprises entre 2300 et 6500 Å (fond continu de l'éclair entre 2300 et 6500 Å).

La bande à 3510 Å est la seule obtenue avec le laser . L'intensité de cette bande est très faible, car le rayonnement laser à 3470 Å ne correspond pas au maximum de la bande normale d'absorption (3040 Å).

III - CONCLUSION :

L'interprétation des spectres d'absorption de la diazoanthrone par photolyse par éclairs utilisant soit un éclair soit un laser comme source photolytique fait donc intervenir un état électroniquement excité (formule b), un diradical (formule d) et une espèce de décomposition "instable" (carbène).

On peut donc donner comme interprétation le tableau suivant :

Source photolytique	Tube éclair		Laser
	méthanol	cyclohexane	cyclohexane
Bande à 3510 Å 430 µs	Absorption triplet-triplet forme (b)	Absorption triplet-triplet forme (b)	Absorption triplet-triplet forme (b)
Bande à 3880 Å 710 µs	Inexistente	Absorption singulet-singulet diradical forme (d)	Inexistente
Bande à 4200 Å 550 µs	Inexistente	Absorption carbène anthronylidène.	Inexistente

3ème P A R T I E

Chapitre VI

LUMINESCENCE DE COURTE DUREE DES SOLIDES TRANSPARENTS VITREUX IRRADIES PAR UN LASER A RUBIS TYPE DECLENCHE A 6943 Å

I - ETUDE CINETIQUE :

Dans le cadre d'une étude sur les photoluminescences produites lors de l'irradiation des solides par un laser à rubis déclenché, nous avons observé des émissions lumineuses de durée de vie très courte produites par des milieux vitreux transparents, en particulier la silice de synthèse, le quartz et le polystyrène (25)

I-1- Schéma expérimental :

BUS LILLE

Le dispositif expérimental a été étudié au chapitre IV. Nous avons travaillé soit à température ambiante, soit à basse température.

I-2- Résultats expérimentaux :

Plusieurs matériaux transparents ont été étudiés : silice de synthèse, quartz, "pyrex", plexiglas et polystyrène.

I-2-1- A température ambiante :

On observe, à température ambiante, dans tous les cas un phénomène d'allure identique, représenté par la figure 46

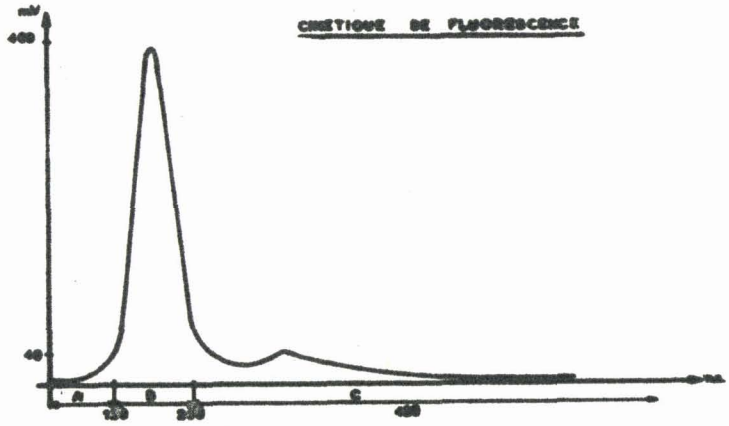


Fig. 46

1°) Après excitation par la raie à 6943 Å , on observe une émission intense (B) apparaissant après une période d'induction (A) d'une durée de 120 ns en général. La durée de l'émission (B) varie de 140 à 180 ns et son intensité dans des proportions de 1 à 10 suivant les matériaux utilisés. A la suite de (B) apparaît une luminescence (C) d'une durée de 500 à 1200 ns, d'intensité beaucoup plus faible que (B) et variant dans des proportions de 1 à 50 avec la substance utilisée.

2°) Les émissions lumineuses sont diffusées dans un domaine de longueur d'onde très large autour de la raie excitatrice. Pour la fluorescence (B); la largeur du domaine spectral varie entre 3500 et 8000 Å pour la silice de synthèse et le quartz, de 6750 à 7050 Å pour le verre et de 6450 à 7150 Å pour le "plexiglass". Le domaine d'émission de la fluorescence (C) suit les mêmes caractéristiques, mais est plus étroit. Un échantillon caractéristique des résultats est donné sur le tableau de la figure 47.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

MATERIAU	Domaine Spectral B	Domaine Spectral C	Durée B nS	Durée B+C nS	I_B mV	I_C mV
Silice de synthèse	3800.8000	6700.7150	150	750	1000	235
Quartz	3600.8000	6600.7250	100	700	900	220
Verre	6750.7850	6850.7900	100	1200	100	6
Plexiglass	6450.7150	6850.7950	180	1350	160	25

Fig. 47

I-2-2- A basse température :

Nous avons étudié à 77°K, deux matériaux, le quartz et le polystyrène.

Les cinétiques de ces deux matériaux sont données par les figures (48 et49).

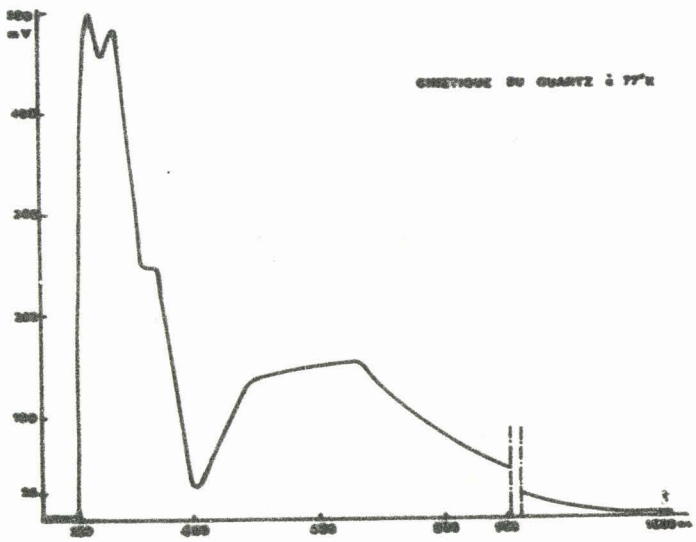


Fig.48

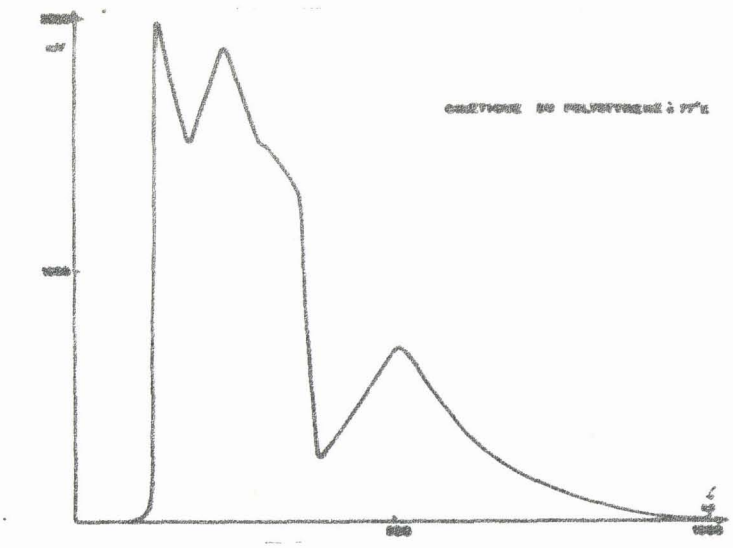


Fig 49

On observe un phénomène d'allure semblable à celui à temperature ambiante,excepté que le domaine (C) est plus long.

I-3 Interprétation:

Ces observations auraient pû être attribuées,a priori;

a)la fluorescence (B) serait l'émission du laser observée après une période d'induction (A) due à la constante de temps de notre systéme d'analyse.

b)la fluorescence(c) serait dans cette hypothése due soit à la fluorescence du rubis,soit à la lumunescence de la lampe à éclairs du laser.

Ces hypothèses peuvent être éliminées pour les raisons suivantes. La constante de temps de notre systéme d'enregistrement est inférieur à 20 ns,ce qui exclut l'hypothèse (a).La largeur du signal laser observée avec le même système est de l'ordre de 50 ns (22).Les hypothéses (b) ne peuvent être retenues car,d'une part l'aspect du phénomène est indépendant de la distance cible-source (50)

et,d'autre part,parce que les cinétiques de fluorescence du rubis et de la lumiére émise par la lampe éclair sont supérieurs à la milliseconde.

	Durée de B ns	Durée de C ns	Intensité B mV	Intensité C mV
Verre 57 cm	140	1400	120	40
Verre 95 cm	180	1200	100	
Verre 210 cm	180	1100	100	
Laser 210 cm	60			

Fig 50

En général,les florescences observées dans les milieux vitreux, sont dues à l'excitation d'un atome,impureté de la substance transparente (39) et les caractéristiques d'émission sont fonction de ces centres et non de la lumiére excitatrice.Il n'en est pas de même dans les expériences décrites ci-dessus.On peut étayer cette hypothése,par le fait que des matériaux de composition totalement différente donnent des fluorescences analogues et dont les intensités sont d'autant plus importantes que la substance transparente est pure

II - ETUDE SPECTROSCOPIQUE (40)

II-1 Dispositif expérimental:

Nous avons travaillé à la température de l'azote liquide,soit 77°K.

Le schéma expérimental est représenté par la figure 27 du chapitr IV.L'émission lumineuse est étudiée soit avec un spectrographe Hilger Watts médium quartz,soit avec un appareil plus dispersif le spectrographe à reseau Jarrel Ash.

II-2 Résultats expérimentaux:

Nous nous sommes adressés à deux matériaux transparents le quartz et le polystyrène.

II-2-1 Etude avec le spectrographe Hilger Watts:

Nous avons obtenu deux series de raies disposées de part et d'autre de la raie excitatrice à 6943 Å.

Le spectre obtenu est representé sur la figure 51.

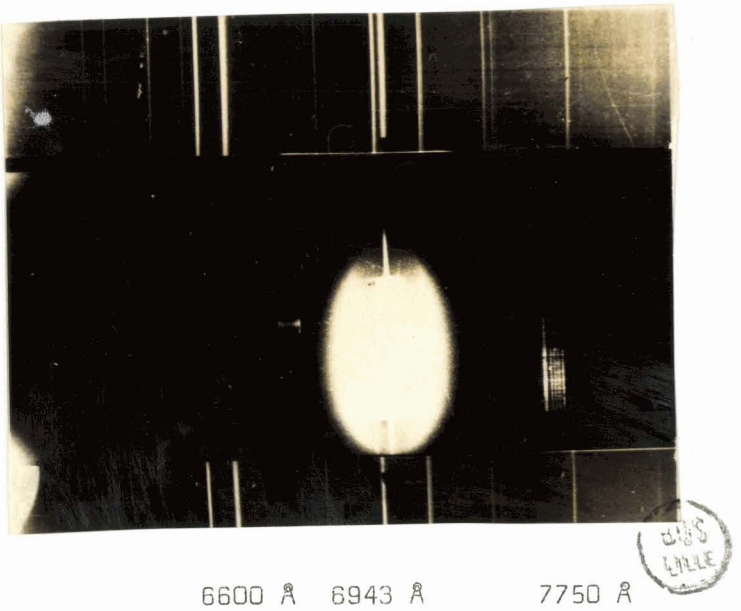
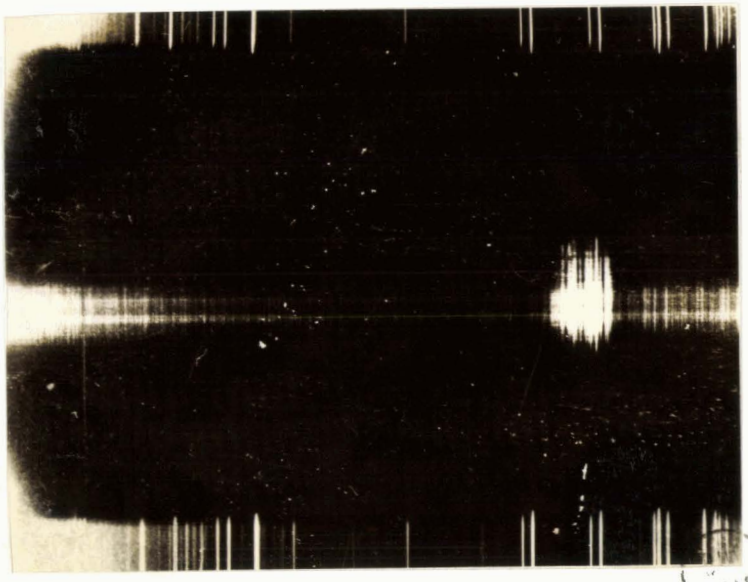


Fig 51

II-2-2 Etude avec le spectrographe Jarrel Ash:

On observe dans les deux cas,un phénoméne d'allure identique c'est à dire une grande étendue de raies parsemée de quelques plus intenses.Le spectre obtenu pour le quartz est représenté sur la figure 52.



LILLE

5088,15 Å

5041,92 Å

Fig 52

Les enregistrements microdensitométriques, effectués au microdensitomètre Joyce sont tracés soit sur la figure 53 pour le quartz, soit sur la figure 54 pour le polystyrène.

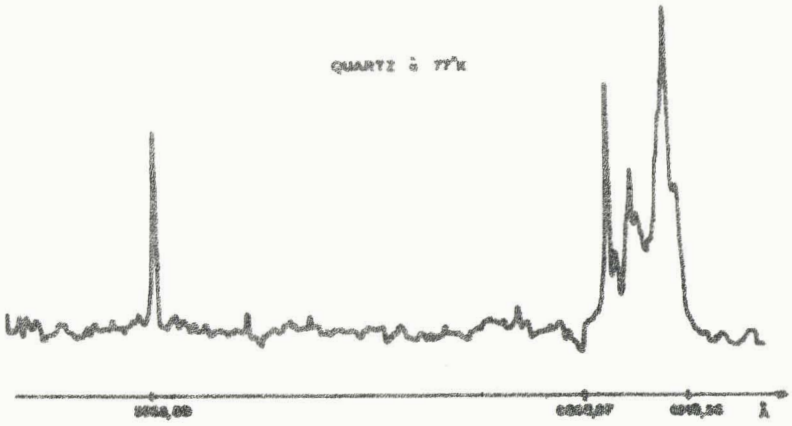


Fig 53

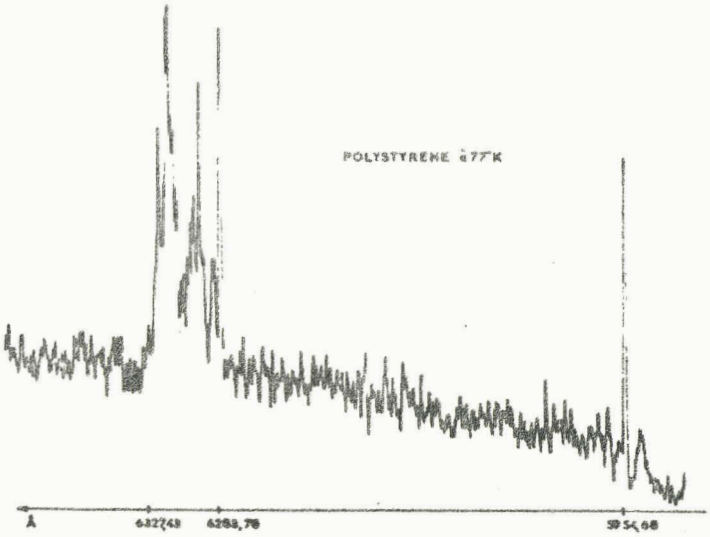


Fig 54

BUS LILLE

Le tableau de la figure 55 donne les valeurs comparatives des longueurs d'onde des raies d'emission de ces deux matériaux transparents.

Quartz Å	Polystyréne Å	Quartz Å	Polystyréne Å
4298,11		5953,80	5954,68
4393,56		6268,87	
4398,95		6273,44	
4400,61		6285,99	6283,71
4408,08	4406,11	6290,45	6287,78
4411,88	4414,28	6306,22	6297,78
		6312,03	6305,10
5041,92		6318,26	6315,10
5048,19			6321,10
5051,88			6327,43
5055,03		6552,31	
5059,76	5061,49		
5063,81	[illegible]	6611,24	
5066,40	5067,13		
5069,73	5069,95	6789,69	
5072,46			
5075,12	5078,82	7600,91	
5080,51	5083,34	7608,03	
5088,15		7612,59	
		7629,78	
5284,69	5295,57	7635,42	
		7647,62	
5547,61	5566,66	7651,60	
5751,90		7977,74	

Fig 55

II-3 Interprétation:

Un solide transparent vitreux,pour des photons de fréquence de faible intensité,peut absorber simultanément un ou plusieurs photons dont la somme des energies est supérieure à l'énergie d'activation Eg,lorsque la densité de photons est trée forte (41,42,43).

Une telle absorption a déja été étudiée par plusieurs auteurs (44,45,46,47).S.Nikitine (46) a étudié la luminescence de CuCl à 4,2°K excité par un laser à rubis déclenché.Cette luminescence a été attribuée à une absorption simultanée de deux photons et à une modification du réseau cristallin pendant le passage des éclairs.

D'autre part,nous savons qu'une paire électron-trou prend naissance lors de l'absorption d'un ou de plusieurs photons d'energie supérieure à l'energie d'activation Eg (48,49,50).

La paire formée par un trou et un electron lié est connu sous le nom d'exciton.Un exciton est un état neutre,excité et mobile dans un cristal une telle particule peut se déplacer dans ce dernier et,lors d'une recombinaison,céder son énergie de formation.On a donné de l'exciton deux interprétation ,chacune correspondant à une approximation différente;dans la premiére,due à J.Frenkel (41),on considére que l'électron et le trou sont étroitement liés; dans la seconde,proposée par N.F.Mott (43),la liaison est considérée comme étant souple et caractérisée par une distance électron-trou grande par rapport au rayon atomique.

J.Frenkel (51,52) a proposé pour l'exciton le schéma énergétique représenté par la figure 56.

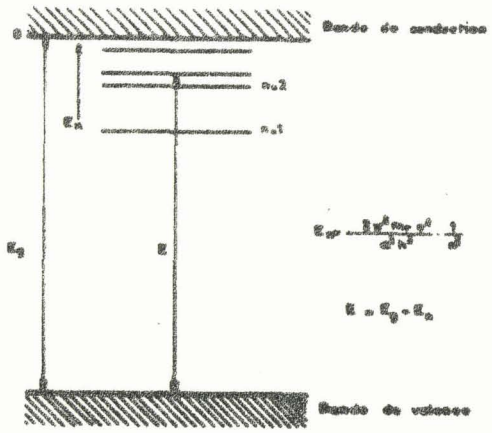


Fig 56

Soit un électron de la bande de conduction d'un cristal et un trou de sa bande de valence.Ils sont attirés l'un vers l'autre par un champ coulombien de potentiel $V= - e^2/ r$,où r est la distance entre les deux particules et ,une constante diélectrique.Si est indépendant de r,ce potentiel est exactement le potentiel coulombien divisé par la constante diélectrique,et l'exciton posséde des états"liés",d'énergie totale inférieure à celle de la limite inférieure de la bande de conduction.Ce problé me est analogue à celui de l'atome d'hydrogéne et à celui des niveaux donneurs et accepteurs.Les niveaux d'energie correspondants,rapportés à la limite inférieure de la bande de conduction,sont donnes par la formule de Rydberg:

$$E_n = - \frac{2^2 m_r e^4}{2 h^2} \times \frac{1}{n^2}$$

mr masse réduite de l'électron

Il est difficile de produire des concentrations d'excitons assez importantes pourqu'on puisse observer directement les transitions entre leurs différents niveaux,mais il est possible d'observer les transitions entre le niveau supérieur de la bande de valence et un niveau donné d'exciton. L'energie correspondante est de la forme hv = Eg -En,où Eg est l'énergie d'activation ,et En,l'énergie de l'exciton rapportée à la limite inférieur de la bande de conduction.

On connaît un cristal dont le spectre d'excitons satisfait à cette relation.C'est l'oxyde de cuivre,Cu_2O,à basse température, avec le quel E.F. Gross (53) et ses collaborateurs ont obtenu des raies d'absorption optiques dont les positions s'accordent d'une maniére étonnante avec la formule de Rydberg.

La destruction d'un exciton ,c'est à dire la recombinaison d'un trou et d'un électron lié,peut libérer une énergie E=Eg+En.De plus sous l'effet du rayon laser,nous avons un déplacement des atomes dans le réseau et création d'un réseau d'ordre supérieur.Le réarrangement des atomes et du réseau va libérer une certaine énergie.

On peut attribuer la structure vibrationnelle du spectre étendue de raies à la libération d'énergie due au déplacement des atomes et les raies prédominantes à l'énergie due aux excitons.Nous pouvons alors interpréter ces spectres par le modéle suivant:

a) absorption multiphotonique d'où création d'excitons et déplacements d'atomes.

b) destruction des excitons et réarrangement du réseau, d'où libération d'énergie.

1	2	3	4
Absorption multiphotonique	Création d'excitons	Destruction des excitons.	Structure vibrationnelle des raies prédominantes
	Déplacement d'atomes	Réarrangement du réseau.	Structure vibrationnelle du spectre étendu de raies

III - ETUDE DE CONDUCTIVITE :

Afin de vérifier la présence d'excitons dans les milieux vitreux transparents par excitation d'un laser à rubis déclenché, nous avons entrepris une étude de conductivité. En utilisant le montage expérimental de la figure (29) du chapitre IV, nous avons obtenu sur l'oscilloscope Tektronix 454 un signal représenté par la figure

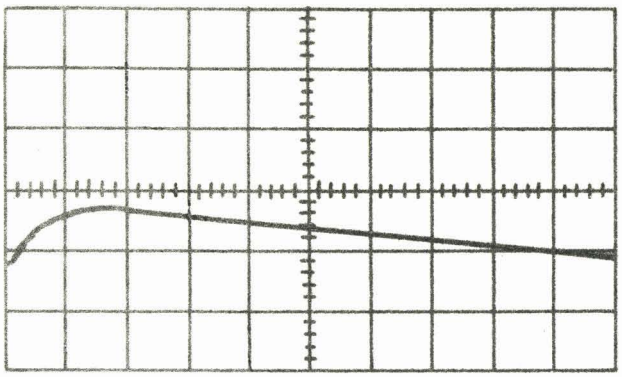


Fig 57

Ce signal a été obtenu pour la polystyrène avec un balayage de 200 ns par carreau et une intensité de 50 mV par carreau. Ce signal a une durée de vie à mi-hauteur de 1400 ns. Cette durée de vie moyenne correspond approximativement à celle de (B) plus (C) de l'étude cinétique.

D'autre part l'intensité dépend de la tension appliquée aux bornes des électrodes et de la puissance de charge des condensateurs du laser.

Des études ultérieures nous permettront d'obtenir une corrélation entre l'intensité du phénomène et le nombre d'excitons produits.

IV - CONCLUSION :

Il résulte de cette étude que les luminescences produites par les milieux vitreux transparents irradiés par un laser à rubis déclenché sont dues à une absorption multiphotonique, un déplacement d'atomes et à la présence d'excitons.

CONCLUSION GENERALE

Les résultats principaux acquis dans le présent travail peuvent être résumés dans la conclusion suivante :

A) L'étude et la réalisation d'un appareil de photolyse par éclairs utilisant comme source photolytique soit un tube éclair soit un laser à rubis déclenché, nous a permis de mettre en évidence des absorptions ayant pour origine les produits primaires de la photo-excitation de la diazoanthrone en solution, soit dans le cyclohexane soit dans le méthanol.

L'interprétation de ces bandes nouvelles nous a amené à effectuer une étude de cinétique d'absorption ainsi qu'une étude par résonance paramagnétique électronique.

Les divers résultats expérimentaux ont permis d'interpréter ces bandes comme étant dûes :

- bande à 3510 Å : un état électroniquement excité de la diazoanthrone à partir de son état fondamental singulet (forme limite B). Cette bande est la seule observée avec le laser.
- bande à 3880 Å : un di-radical (forme limite D) de la diazoanthrone dans son premier état triplet
- Bande à 4200 Å : une espèce de décomposition "instable" (carbène anthronylidène) à l'état fondamental soit triplet soit singulet.

B) La réalisation d'un appareil d'étude des luminescences, à caractère de fluorescences, nous a permis l'étude des matériaux vitreux transparents irradiés par un laser à rubis déclenché. Les matériaux étudiés sont le quartz, la silice de synthèse, le pyrex et le polystyrène.

Les fluorescences émises par ces matériaux ont été étudiées d'une part en spectroscopie d'émission et d'autre part en cinétique. L'intensité du phénomène est fonction de la nature du matériau et elle est d'autant plus grande que la substance est pure.

En général on observe après une période d'induction (120 ns), une fluorescence de 140 à 180 ns. Le signal principal est suivi d'une luminescence (500 à 1200 ns), d'intensité beaucoup plus faible.

Cette étude cinétique a été complétée par une étude des spectres d'émission de deux matériaux, le quartz et le polystyrène. On observe dans les deux cas un phénomène d'allure identique c'est-à-dire une grande étendue de raies parsemée de quelques unes plus intenses.

Ces luminescences ont été expliquées par une absorption multiphotonique, une création d'excitons et un changement de structure du réseau. Afin de vérifier notre interprétation, une étude de conductivité a été effectuée pour mettre en évidence la présence d'excitons.

C) Dans un travail ultérieur nous pensons d'une part employer la technique de photolyse par éclairs à l'étude soit d'autres composés comportant le groupement diazoïque, soit d'amides et thioamides et d'autre part continuer l'étude de conductivité, afin de trouver une corrélation entre l'intensité des luminescences et le nombre d'excitons produits dans les matériaux vitreux transparents.

BIBLIOGRAPHIE

(1)Technique of organic chemistry,Interscience,1963,vol 3,part II

(2)R.G.W.NORRISH,G.PORTER-Nature,1949,164,658

(3)G.PORTER-Proc Roy Soc,1950,200,284

(4)M.EIGEN-Disc Faraday Soc,1954,17,194

(5)G.PORTER-Technique of organic chemistry,Interscience,1963,vol3,1055

(6)G.HERZBERG-Proc Roy Soc,1961,262,291

(7)G.PORTER-Disc Faraday Soc,1950,9,60

(8)G.PORTER,B.WARD-Proc Chem Soc,1964,208

(9)G.PORTER,B.WARD-J CHem Phys,1964,1517

(10)E.LAND,G.PORTER-Trans Faraday Soc;1963,59,2016-17

(11)G.W.LEWIS,M.KASHA-J.Am Chem Soc,1944,66,2100

(12)G.PORTER,M.WINDSOR-J.Chem Phys,1953,21,2088

(13)R.J.PARISER,J.Chem Phys,1956,24,250

(14)T.S.GODFREY,G.PORTER-Trans Faraday Soc,1966,62,7

(15)R.G.W.NORRISH;G.PORTER-Nature,1949,14,659

(16)G.PORTER-Proc Roy Soc,1950,A 200,284

(17)N.DAVIDSON,R.MARSHALL,A.E.LARSCH et T.CARRIBGHTON-J.Chem Phys,1951,19,1311

(18)J.G.CALVERT,J.N.PITTS-Photochemistry,Ed J.WILEY NewYork,The relative intensity of NORRISH and PORTER type flash tube,p 711

(19)H.BRUNET,C.R. Acad Sc Paris,1967,264,1721-23

(20)C.COHEN,C.BORDE et L.HENRY,C.R Acad Sc Paris ,1967,265,267-69

(21-W.THOMSON-Théorie et pratique de l'électronique et des amplificateurs Ed DUNOD,tome 1,p 143

(22)J.P.MARTEEL-D.E.A Lille,1968

(23)W.G.LEIGHTON,J.Chem Soc,1930,523139-52

(24)J.P.MARTEEL-D.E.A Lille,p 12

(25)J.P.MARTEEL,B.VIDAL,P.GOUDMAND,C.R Acad Sc Paris,1969,268,1188-90

(26)W.PELZ-Brevet américain n° 2950273 du 23 Août 1960,voir C.A,1961,55

(27)G.CAUQUIS,G.REVERDY,M.RASTOLDO,C.R Acad Sc Paris,1965,260,2259-62

(28) M. REGITZ-Ber, 1964,97,2742

(29) M.S.S.DEWAR, A.N.JAMES, J.Chem. Soc, 1958, p.917 et 4265

(30) L.A.KAZITCYNA, C.A.REUTOV, Z.F.BUCKOVSKY, J.Chem.Phys.Moscou,1960, 34,850

(31) R. ASTIER, Y.H.MEYER, The triplet state, Cambridge University Press 1967

(32) W.KIRMSE - Carbene Chemistry,1964, Ed.Academic Press London , tome 1

(33) G. HERZBERG, Rev.Mod.Phys., 1942,15,195

(34) A.D. WALSH, J.Chem.Soc., 1953,2260

(35) R.G.W.NORRISH, Trans.Faraday Soc., 1934,30,103

(36) R.H. WILEY, Ann.New York.Acad.Sc., 1965,122,685

(37) W.F. KOSSNOCKY,S.E. HARRISON et R. STEMDER,J.Chem.Phys.,1965,43,831

(38) J.R. NOVAK,M.W. WINDSOR, J.Chem.Phys., 1967,47,3075-3076

(39) G.E. RINDONE , Luminescence in the glassy state, Luminescence of organic solids, 1966, Ed. P. GOLBERG, Publi Academic Press,New York

(40) J.P. MARTEEL, B. VIDAL, P. GOUDMAND,C.R.Acad.Sc.Paris, sous presse

(41) J. FRENKEL, Phys.Rev. ,1931,37,1276

(42) R. PEIERLS, Ann.Phys., 1932,13,905

(43) N.F. MOTT, Trans.Faraday Soc., 1938,34,500

(44) R. BRAINSTEIN, N.OCKMAN,Phys.Rev., 1964,134,1499

(45) J.J. HOPFIELD,J.M.WORLOCK,Phys.Rev., 1965,137,1455

(46) S. NIKITINE, A.MYSYROWIEZ,J.B. GRUN,R. HEIMBURGER, C.R.Acad.Sc.Paris, 1965,261,94

(47) J. FRENKEL, Z.Phys., 1926,37,572

(48) J.C. SLATER, W.SHOCKLEY., Phys.Rev., 1936,50,705

(49) W.R. HELLER, A.MARAES, Phys.Rev., 1951,84,908

(50) D.L.DEXTER,W.R.HELLER,Phys.Rev., 1951,84,337

(51) J. FRENKEL, Phys.Rev., 1961,37,17

(52) J. FRENKEL, Phys.Rev., 1961,37,1276

(53) E.F.GROSS,B.P.ZAKHARCHENYA, Doklady Akad.Nauk,SSSR, 1953,92,265

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....1

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I. - Principe de la photolyse par éclairs.....4
CHAPITRE II. - Construction d'un appareil de photolyse par éclairs.7
CHAPITRE III. - Réalisation technique d'un appareil utilisant un laser comme source photolytique.....20
CHAPITRE IV. - Autres dispositifs expérimentaux.....26

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE V. - Etude de la diazoanthrone par photolyse par éclairs.
A) - Etude des spectres d'absorption.....31
B) - Etude cinétique.....39
C) - Spectres en résonance paramagnétique électronique.....41
D) - Etude de la diazoanthrone (cyclohexane) avec un laser à rubis déclenché.....43
E) - Interprétation.....44

TROISIEME PARTIE

CHAPITRE VI. - Luminescence de courte durée des solides transparents vitreux irradiés par un laser à rubis déclenché à 6943 Å.

I - Etude cinétique.....49
II - Etude spectroscopique.....53
III - Etude de conductivité.....60

CONCLUSION GENERALE.....62

BIBLIOGRAPHIE.....64

TABLE DES MATIERES.....66

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE * LILLE * Section de Sciences