

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

Centre de 3ème cycle d'Optique

pour obtenir

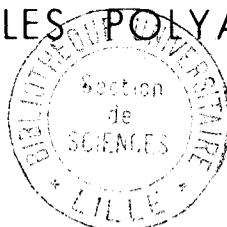
le titre de Docteur de Spécialité en Physique

(Option Spectroscopie)

par

Jean-Marie BLONDEAU

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'EXCITATION
DE NIVEAUX SPECIFIQUES DE VIBRATION DANS
LES ETATS ELECTRONIQUES SUPERIEURS DE
MOLECULES POLYATOMIQUES



Membres du Jury : MM. BECART, Président

SCHILTZ, Rapporteur

DELHAYE, Examineur

STOCKBURGER, Invité

Soutenu le 26 Février 1971

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDEON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	I.U.T. Lille
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BIAYS Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CAPET Marcel-Francis	Institut de Préparation aux Affaires
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques
M. DEDECKER Paul	Mathématiques
M. DEFRETIN René	Biologie Animale - Directeur de l'Institut de Biologie Maritime de Wimereux
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Animale
M. FLATRES Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GEHU Jean-Marie	Institut Agricole
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. POUZET Pierre	I.U.T. Lille
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1er Cycle
M. LEBRUN André	Electronique
M. LINDER Robert	Biologie Végétale
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. PRUDHOMME Rémy	Sciences Economiques et Sociales
M. SAVARD Jean	Chimie Générale
M. SCHALLER François	Biologie Animale
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLET Pierre	Physique
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie et Minéralogie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. LOMBARD Jacques	Sciences Economiques et Sociales
Mlle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Minérale Appliquée
M. PROUVOST Jean	Géologie et Minéralogie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés des fonctions)

M. ADAM Michel	Sciences Economiques et Sociales
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques et Sociales
M. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Calcul Numérique
M. CHOQUET Marcel	I.U.T. Lille
M. CORDONNIER Vincent	Calcul Numérique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean-Paul	Electrotechnique
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. ESCAIG Bertrand	Physique
Mme EVRARD Micheline	I.U.T. Lille
M. FAIDHERBE Jacques	Biologie Animale
M. FONTAINE Jacques	I.U.T. Lille
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie et Aménagement Spatial
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sciences Economiques et Sociales
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRANELLE	Sciences Economiques et Sociales

M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	Calcul Numérique
M. JOLY Robert	Biologie (Amiens)
M. JOURNEL Gerard	Sciences Appliquées
M ^{le} KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Générale
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANDAIS Jean	Chimie Organique
M. LAURENT François	Automatique
M. LAVAGNE Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M ^{le} LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M ^{me} LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	I.U.T. Lille
M. LHENAFF Rene	Géographie et Aménagement Spatial
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. MAES Serge	Physique
M ^{me} MAILLET Monique	Sciences Economiques et Sociales
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Sciences Appliquées
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. MUSSCHE Guy	Sciences Economiques et Sociales
M. NICOLE Jacques	E.N.S.C.L.
M. OUZIAUX Roger	Sciences Appliquées
M. PANET Marius	Electrotechnique
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mécanique des Fluides
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY Ladislas	Radioélectricité
M ^{me} RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques et Sociales
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROYNETTE Bernard	Mathématiques
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune
M. SIMON Michel	Sciences Economiques et Sociales
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie et Aménagement Spatial
M. THOMAS Daniel	Chimie Minérale Appliquée
M. TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Sciences Appliquées
M. VILETTE Michel	I.U.T. Béthune
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
M ^{me} ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A mes Parents,

A ma femme.

Ce travail a été effectué à l'Institut Max PLANCK de GÖTTINGEN (Allemagne Fédérale) dans le laboratoire de Spectroscopie Optique de Monsieur le Docteur Stockburger.

Je tiens ici à exprimer mes sentiments de très sincère gratitude à Monsieur le Docteur Stockburger pour l'accueil très amical qu'il m'a réservé dans son laboratoire ainsi que pour les conseils et encouragements qu'il m'a toujours prodigués.

Je remercie Monsieur le Professeur Schiltz qui m'a permis d'accomplir ce stage à GÖTTINGEN, pour l'aide morale et matérielle qu'il m'a sans cesse apportée.

Je remercie également Monsieur le Professeur Bécart qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le Jury ainsi que Monsieur le Professeur Delhaye qui a accepté d'en être membre.

J'exprime ma reconnaissance à mes camarades chercheurs du laboratoire de LILLE qui m'ont aidé à acquérir les connaissances techniques et théoriques nécessaires à l'accomplissement de ce travail.

Enfin, je remercie tous ceux qui, de près ou de loin ont participé à l'élaboration ou à la rédaction de ce mémoire.

INTRODUCTION

=====

Nous avons cherché dans cette étude, parallèle à celle effectuée par Parmenter (1), à réaliser l'excitation de niveaux spécifiques de vibration dans les états électroniques supérieurs de quelques molécules polyatomiques (benzène, toluène, aniline...) pouvant être considérées comme isolées. Nous avons ainsi pu observer les spectres de fluorescence de ces molécules beaucoup plus simples d'allure que ceux réalisés par excitation à l'aide d'une raie atomique (2537 Å du Mg), menant à la population d'un grand nombre de niveaux vibroniques.

Les principales difficultés que nous avons rencontrées sont dues particulièrement aux faibles intensités de fluorescence. En effet pour que nous soyons dans le cas d'une molécule isolée, c'est-à-dire, de manière à éviter une variation de l'énergie de vibration avant que la fluorescence ne se produise, il faut opérer à faible pression: il en résulte alors une faible absorption de la lumière excitatrice et par suite un champ de fluorescence peu intense. Si l'on prend l'exemple du benzène la durée de vie de l'état excité ${}^1B_{2u}$ est de l'ordre de 10^{-7} s, ce qui implique des pressions de l'ordre de 0,1 Torr pour éviter des collisions importantes de sphère dure.

Nous cherchons également à exciter une bande vibronique unique d'absorption d'où la nécessité d'employer une source de lumière

d'excitation suffisamment monochromatique dont la longueur d'onde soit variable car on veut pouvoir exciter séparément différentes bandes du spectre d'absorption.

Ces considérations conduisent naturellement à l'utilisation d'un monochromateur comme source d'excitation, il en résulte immédiatement une baisse sensible dans l'intensité de la lumière excitatrice. Ce qui nous a amené à accroître l'intensité absorbée au moyen d'un système de miroirs et à détecter le spectre de fluorescence par la méthode de comptage de photons (Photon counting).

Voyons maintenant les avantages de cette méthode .

Elle peut permettre d'établir de manière plus explicite le rôle des perturbations environnantes dans le déroulement de la relaxation d'un état excité, la molécule étant pratiquement libre de toute collision.

Cette méthode appelée fluorescence SVL(single vibronic level) par Parmentier peut faciliter la compréhension des spectres des molécules polyatomiques: la structure des spectres de fluorescence à partir de niveaux de vibration uniques est généralement plus simple que celle des spectres d'absorption ou de fluorescence à haute pression qui nécessairement ont pour origine beaucoup d'états de vibration (distribution d'états de Boltzmann).

Elle peut également apporter des précisions sur l'étude des perturbations des niveaux supérieurs par les états voisins puisque ces états perturbés peuvent être directement excités.

Le premier chapitre présente une description du montage utilisé. Nous montrons dans un deuxième chapitre la simplification notable des spectres obtenus par cette méthode ainsi qu'une application au calcul de sections efficaces pour la désactivation de niveaux vibroniques spécifiques dans l'état ${}^1B_{2u}$ de la molécule de benzène. Les chapitres trois et quatre traitent de l'analyse vibrationnelle des spectres des molécules de toluène et d'aniline obtenus par excitation de niveaux vibroniques déterminés.

I - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

La figure 1 représente la disposition générale de l'appareillage employé. Partant d'un arc au Xénon nous obtenons une lumière quasi-mochromatique à la sortie du premier monochromateur d'excitation. Cette lumière est ensuite admise à l'intérieur d'une enceinte cruciforme en verre où elle est absorbée par les molécules du corps étudié; dans la direction perpendiculaire nous analysons la lumière de fluorescence émise par l'intermédiaire d'un deuxième monochromateur enregistreur et d'un photomultiplicateur associé à une électronique permettant le "photon counting".

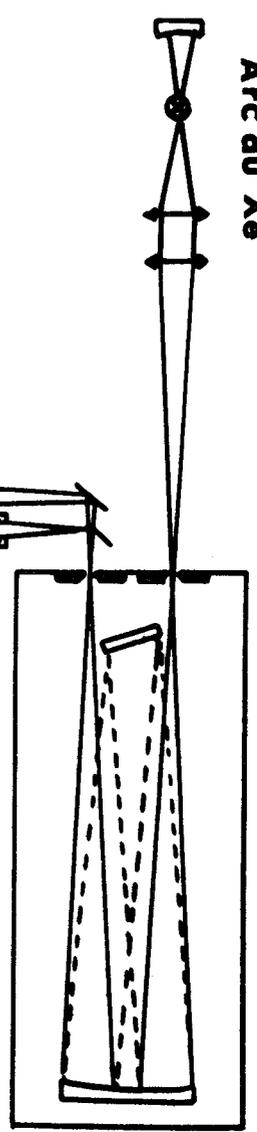
A) Arc au Xénon

La source de lumière utilisée est un arc au Xénon de 500 w alimenté en courant continu (type Hanovia 959C-98) (fig.2). Avant d'employer cette lampe nous utilisions un autre type : OSRAM X30 450 w), de puissance comparable mais de performances nettement inférieures dans la région 2400-2700Å. La lampe "Hanovia" présente l'avantage d'avoir une distance interélectrode très petite (0,035 inch) donnant ainsi un arc très ponctuel. Ce qui permet d'obtenir une image plus fine sur la fente d'entrée du monochromateur et par conséquent d'accroître la luminance (dans la conception du montage nous sommes en effet toujours guidés par l'obtention du maximum d'intensité lumineuse).

**Monochromateur
d'excitation**

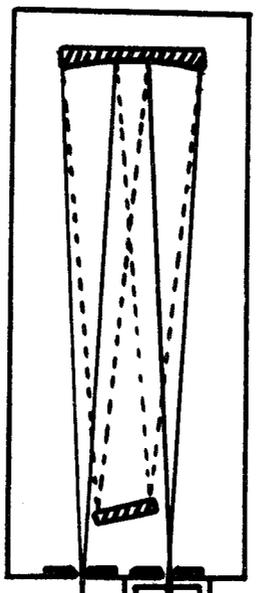
$f = 50 \text{ cm}$

Arc au Xe

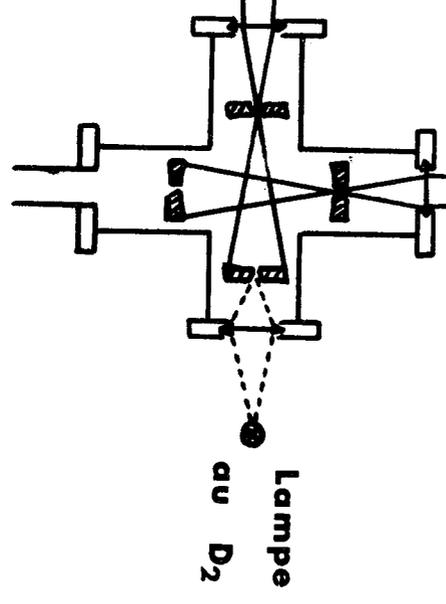


**Monochromateur
d'enregistrement**

$f = 50 \text{ cm}$



P.M.
- 20°C



Introduction du gaz
controlé de pression

vide

FIG. 1



ventilation

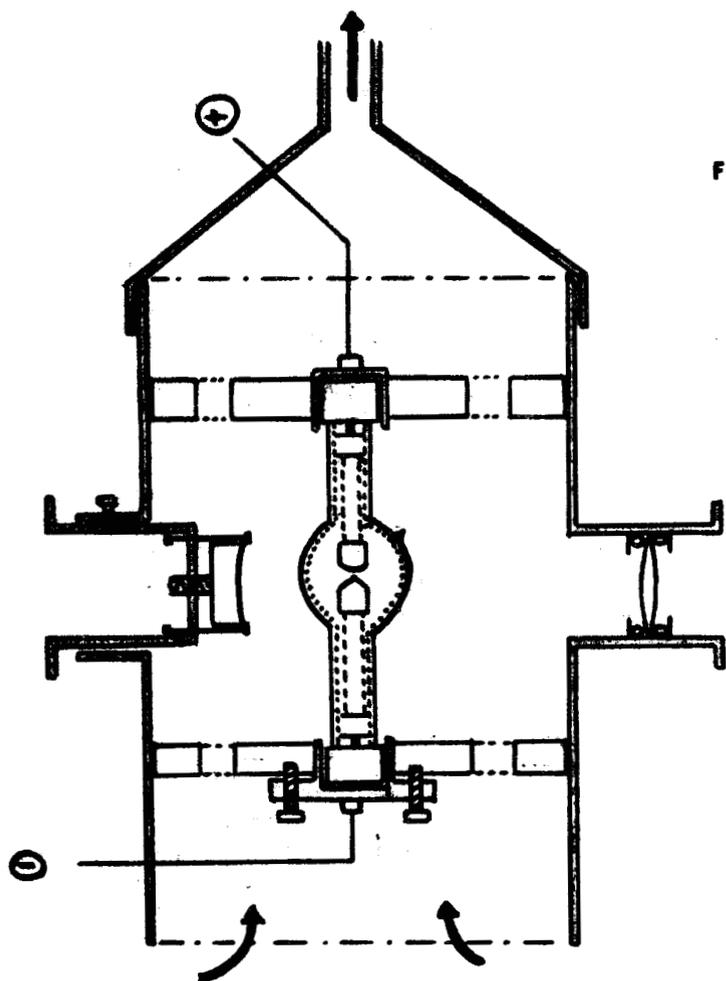


FIG 2 : Arc au Xénon

tension d'amorçage 20-30 kV

tension d'utilisation 14,80 V

courant maximum 30 A

puissance 500 W

flux lumineux 18 000 Lm

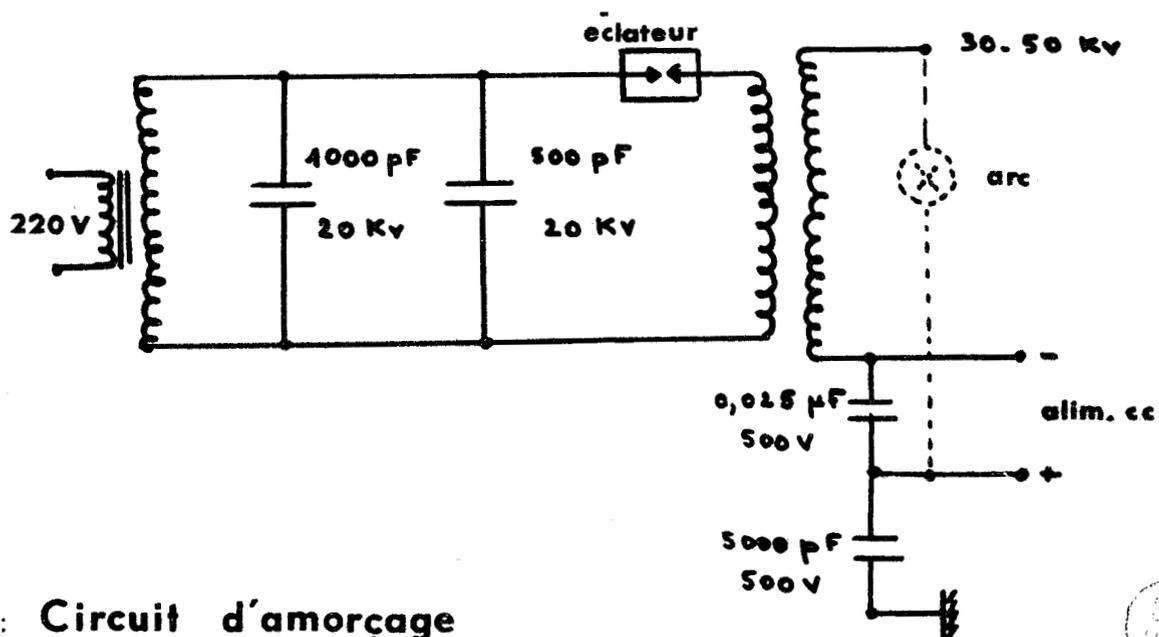


FIG 3 : Circuit d'amorçage



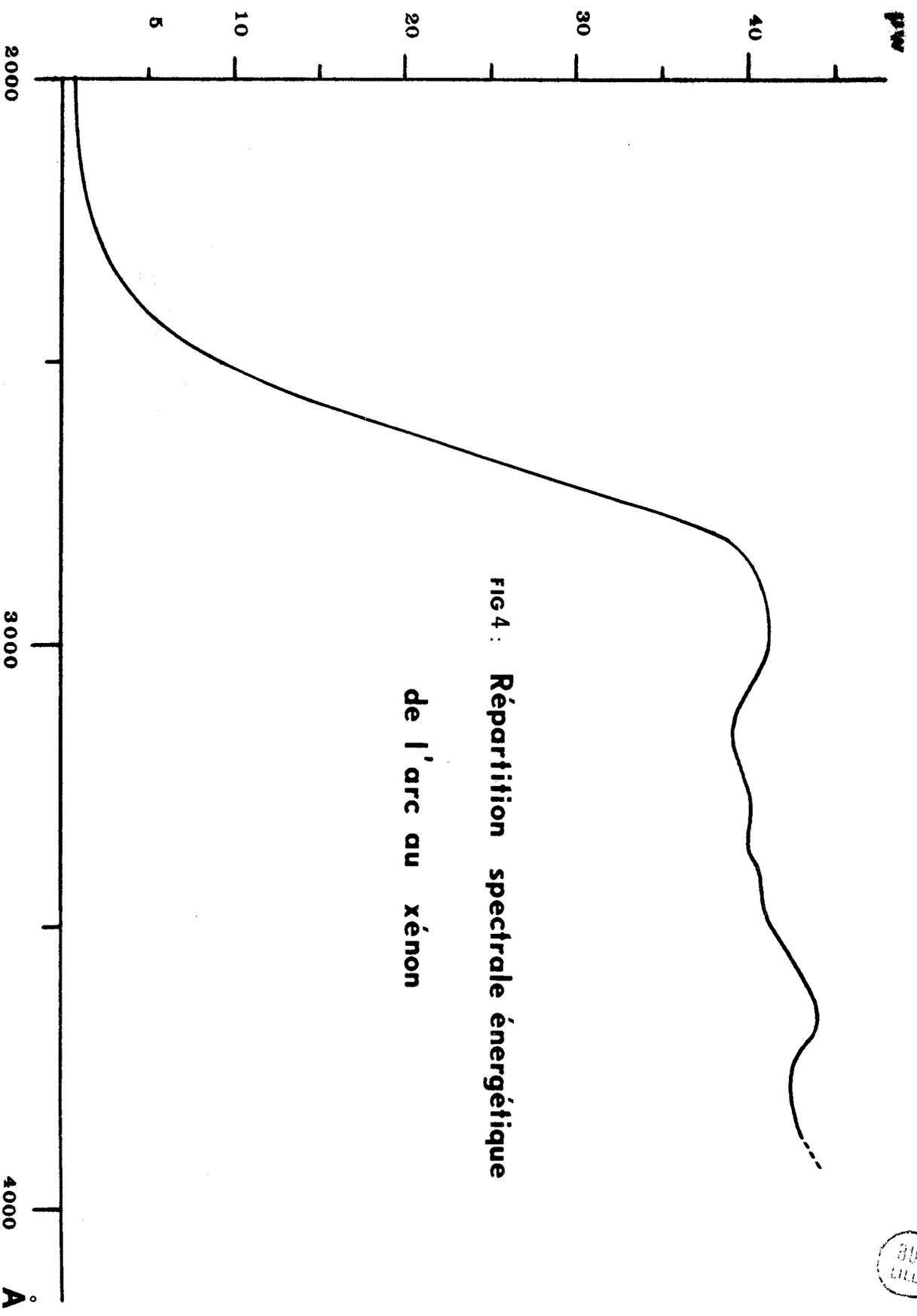


FIG 4 : Répartition spectrale énergétique
de l'arc au xénon



Cet arc fonctionne à l'aide d'une alimentation stabilisée de 20 v pouvant débiter 25 A (cc). nous l'avons pratiquement toujours fait fonctionner avec 20 A de manière à augmenter sa durée de vie. Sa mise en service se fait par l'intermédiaire du circuit d'amorçage représenté à la fig.3.

Il est placé à l'intérieur d'une enceinte métallique où l'on assure la ventilation permettant d'une part le refroidissement de l'ampoule en quartz et d'autre part l'évacuation de l'ozone formé par l'émission des radiations ultraviolettes.

Nous avons placé en plus derrière la lampe un miroir sphérique de 10 cm de rayon centré sur l'arc servant à récupérer une partie du flux lumineux qu'émet celui-ci dans toutes les directions de l'espace. Ce miroir sphérique auxiliaire forme l'image de l'étincelle quasiponctuelle juste au-dessus de celle-ci, en effet la superposition de la source et de son image risquerait de faire fondre les électrodes en tungstène. Nous obtenons ainsi deux sources quasiponctuelles placées sur une même verticale dont nous formons l'image sur la fente d'entrée du premier monochromateur.

Nous avons mesuré (fig.4) la répartition spectrale énergétique de l'arc au Xénon au moyen d'une thermopile: nous constatons une chute rapide de l'énergie à partir de 2800Å mais pour les radiations excitatrices qui nous intéressent elle est encore suffisante pour produire une fluorescence détectable. Nous estimons à 10^{-7} W la puissance de la lumière excitatrice admise dans l'enceinte de fluorescence.

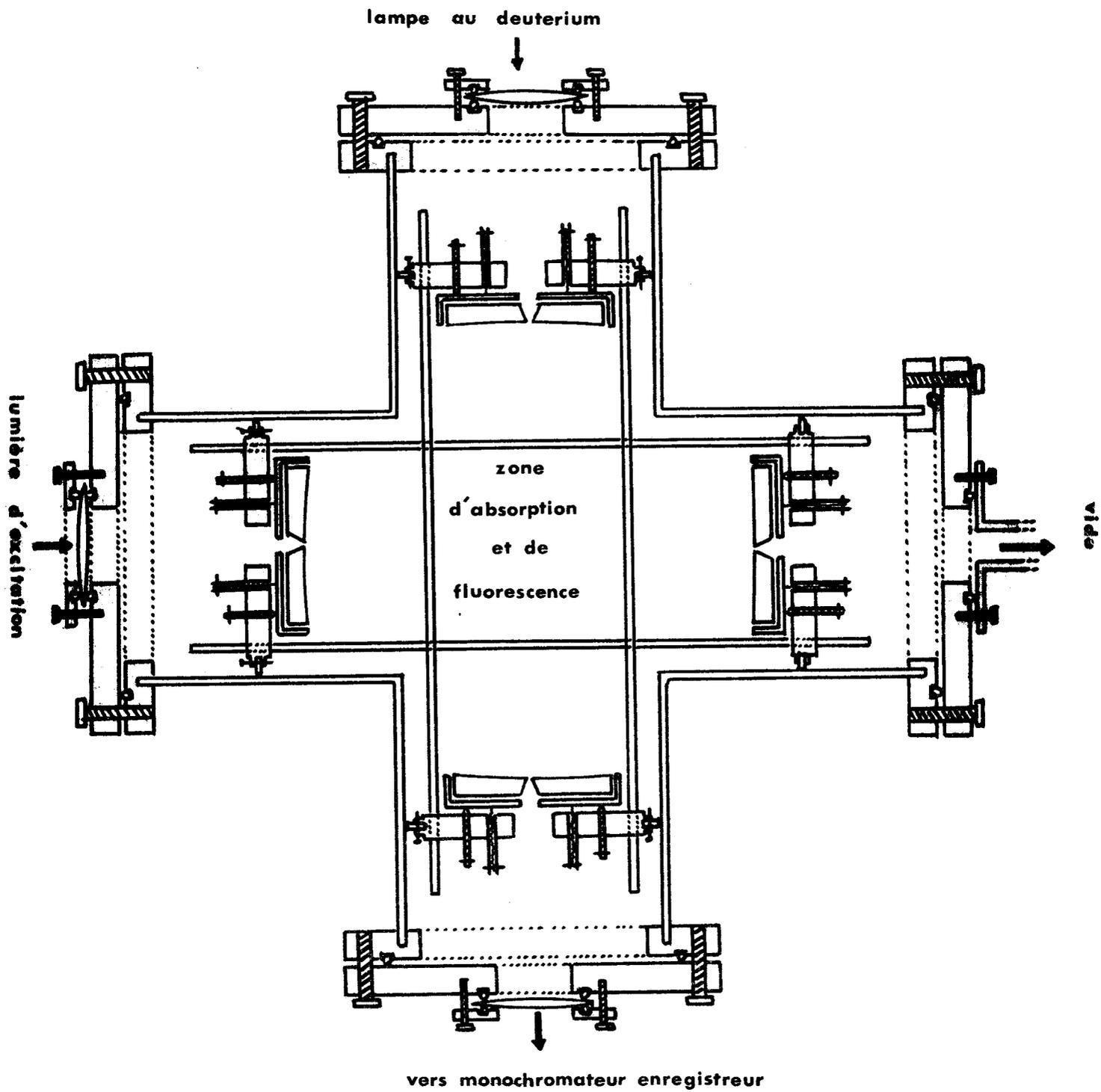


FIG. 5



Durant toutes nos manipulations nous avons contrôlé la stabilité de l'arc en déviant environ 2% de la lumière excitatrice sur un photomultiplicateur précédé d'un filtre isolant les radiations qui nous intéressent.

B - Monochromateur d'excitation

La lumière émise par l'arc au Xénon est donc focalisée sur la fente d'entrée d'un premier monochromateur de type Jarrel Ash (modèle 32.000) en montage Ebert, de focale 0,5 m, il utilise un réseau carré de 52 mm de côté ayant 1180 traits/mm et qui conduit à une dispersion linéaire de $16\text{\AA}/\text{mm}$ dans le 1er ordre pour une résolution de $0,2\text{ \AA}$. Les fentes d'entrée et de sortie sont associées et se manoeuvrent à l'aide d'un vernier unique calibré en unités de 2μ et permettant d'obtenir des fentes allant de 5 à 400μ .

Afin d'établir un maximum d'intensité excitatrice nous ouvrons les fentes à 400μ et nous utilisons le second ordre du réseau. La lumière sortant du monochromateur couvre alors un intervalle spectral $\Delta\nu = 48\text{ cm}^{-1}$ (mesuré à mi hauteur du profil spectral triangulaire). Cette largeur est suffisamment faible pour exciter un niveau supérieur unique de vibration dans beaucoup de régions des spectres des corps étudiés.

C - Enceinte d'absorption et de fluorescence

La lumière quasimonochromatique ainsi obtenue est ensuite admise à l'intérieur d'une enceinte en verre cruciforme (fig.5).

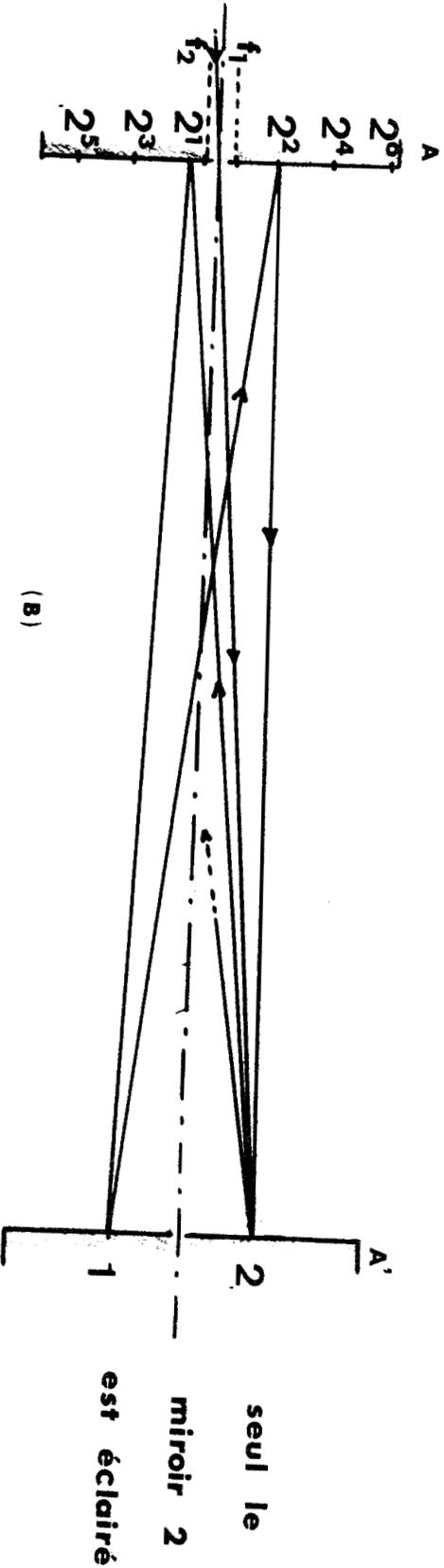
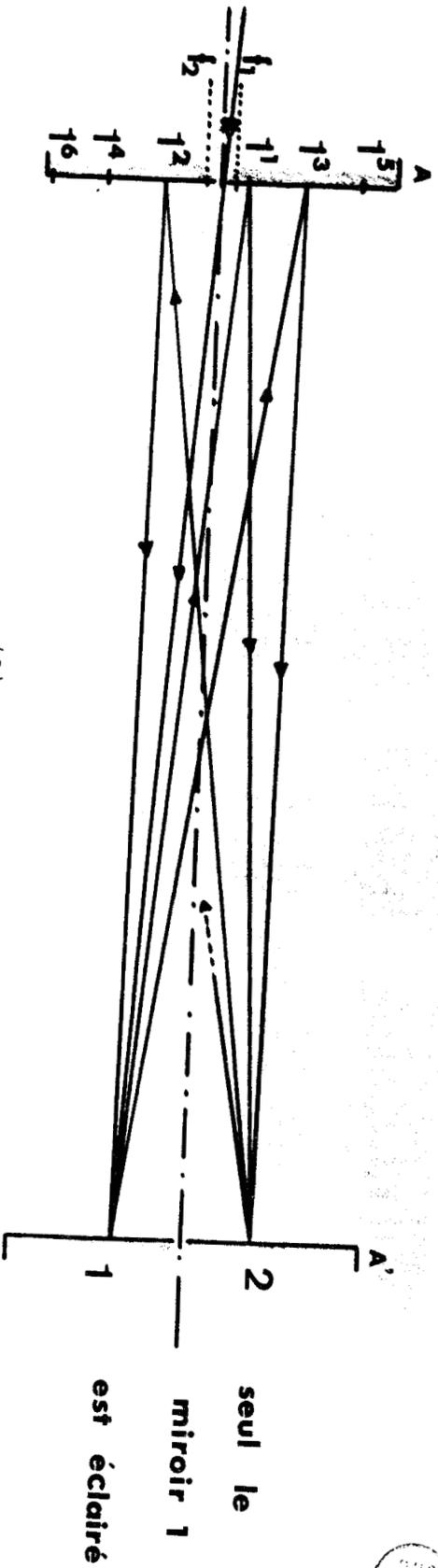


FIG 6 : Eclairage des miroirs

Sur les 2 directions perpendiculaires de cette enceinte sont disposés 4 miroirs sphériques aluminés associés 2 à 2. Chaque miroir est coupé suivant un diamètre et les 2 parties ainsi obtenues sont accolées tout en ménageant une fente d'environ 1 mm. Les arêtes de coupe sont biseautées de façon à augmenter l'ouverture du faisceau lumineux admis dans le système. Les quatre miroirs ont un diamètre de 5 cm et un rayon de 15 cm. Chaque demi miroir est disposé sur un support indépendant orientable dans toutes les directions à l'intérieur d'un petit angle solide par l'intermédiaire d'un réglage à 3 vis disposées en triangle.

Chaque base fixe des supports de miroir est maintenue perpendiculaire aux 2 directions de l'enceinte au moyen de tringles qui permettent d'ajuster la distance entre 2 miroirs se faisant face et de rendre parallèles les plans tangents à leur sommet.

Considérons la fig.6 où nous avons représenté un système de 2 miroirs . Le centre du miroir A coïncide avec la fente diamétrale du miroir A' tandis que les centres des 2 demi miroirs constituant A' sont légèrement décalés en f_1 et f_2 de part et d'autre de la fente diamétrale du miroir A. Il en résulte un système à réflexions multiples: la lumière incidente, focalisée sur la fente du miroir A forme une série d'images de celle-ci réparties sur la surface du miroir A parallèlement à sa fente diamétrale correspondant chacune à un aller retour du faisceau lumineux entre A et A'. Nous avons représenté à la fig.6.a, le trajet d'un rayon qui atteint dans un premier cas le miroir 1 de A' conduisant à une répartition des images en $1^1, 1^2, 1^3, \dots$ puis d'un rayon (fig.6b) qui atteint le miroir 2 de A' conduisant à une répartition des images en $2^1, 2^2, 2^3, \dots$. Nous constatons que les différentes images produites par les demi miroirs 1 et 2 de A' s'intercalent.

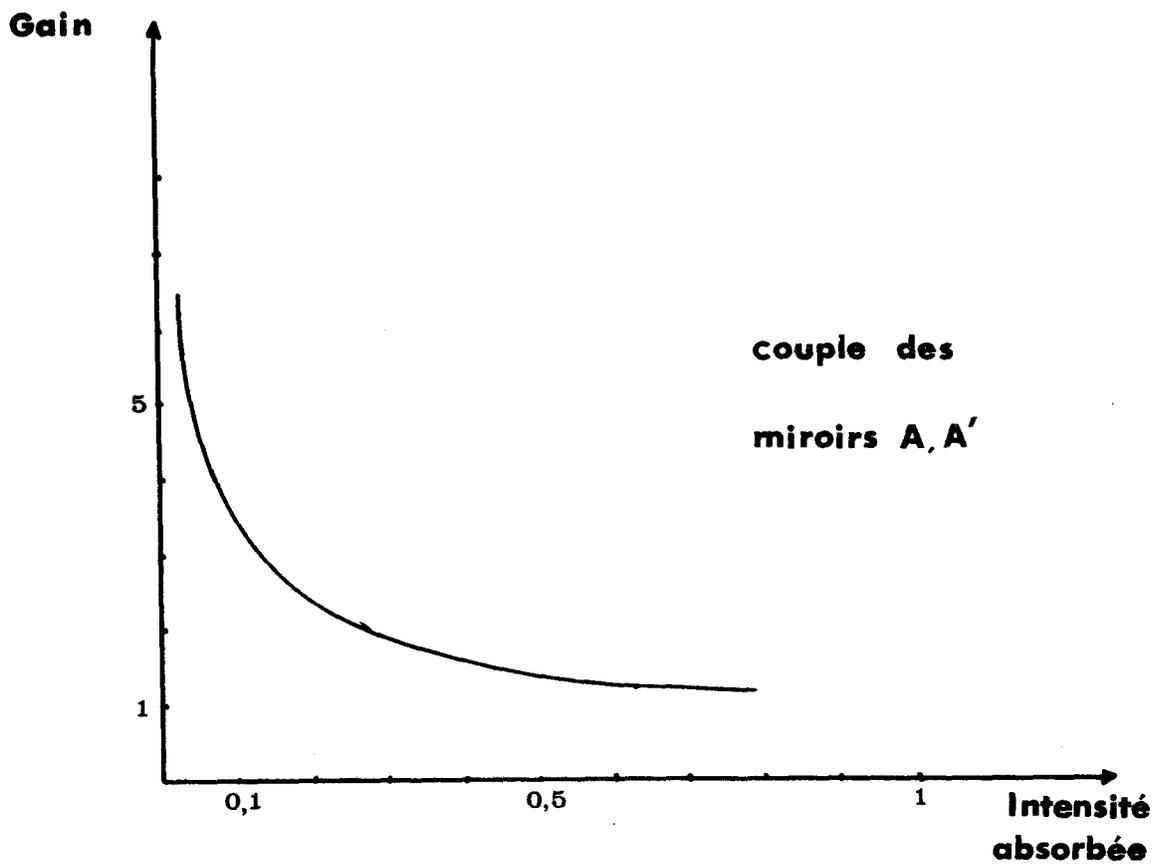


FIG 7a

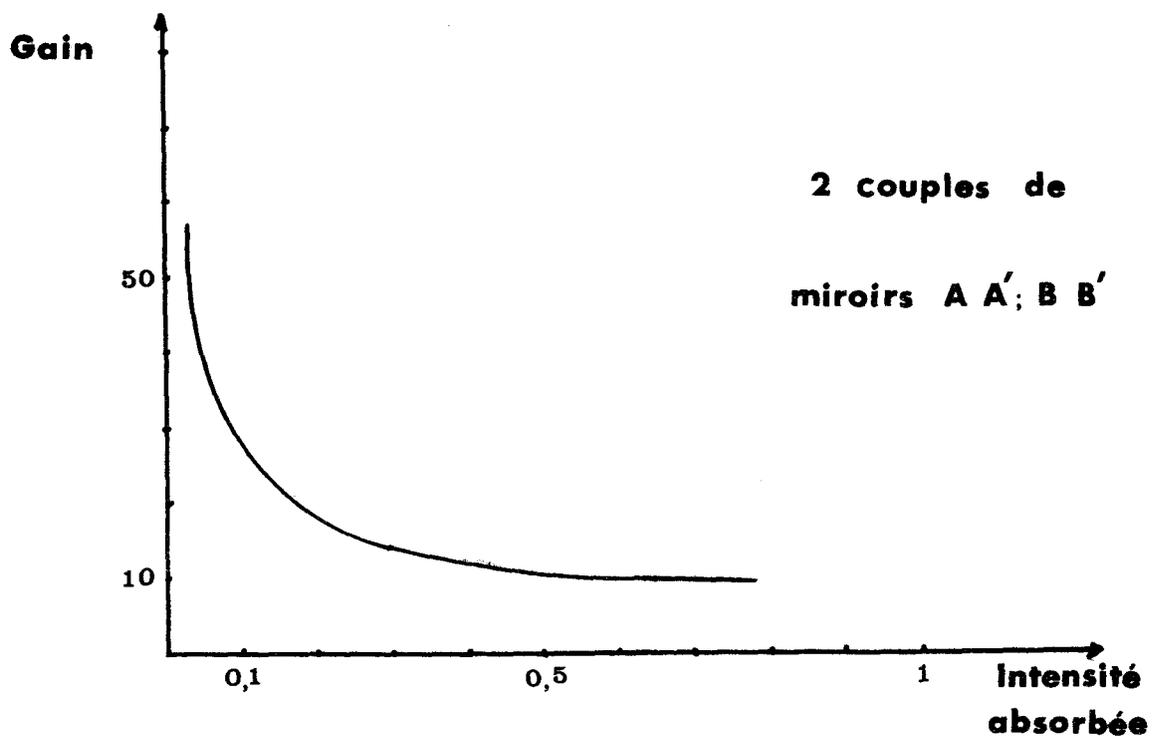


FIG 7b



Nous en tirons évidemment l'avantage d'un accroissement de parcours pour la lumière d'excitation, donc une augmentation de l'énergie absorbée par le volume gazeux.

Dans nos expériences nous observons 14 images de la fente diamétrale du miroir A ce qui correspond à une longueur d'absorption égale à 2,40 m.

Nous avons mesuré le gain apporté par ce système de miroirs en fonction de l'intensité absorbée sans miroirs (ce gain correspondant au rapport des intensités de fluorescence avec et sans miroirs). La fig.7a montre que pour de faibles intensités d'absorption le système de miroirs A A' conduit à un gain de l'ordre de 6. En admettant que l'intensité de fluorescence est proportionnelle à l'intensité absorbée, ce résultat se confirme par le calcul: en effet si I_0 est l'intensité du faisceau incident après 32 passages à travers le système, l'intensité globale reçue par le volume d'absorption est:

$$\begin{aligned} \Sigma I &= I_0 (1 + R + R^2 + \dots + R^{15}) \\ &= I_0 \frac{1 - R^{16}}{1 - R} \end{aligned}$$

où R est le facteur de réflexion, si l'on suppose qu'il est de l'ordre de 0.9, nous obtenons $\Sigma I \approx 8 I_0$, ce calcul étant fait sans tenir compte de l'absorption.

Nous utilisons dans la direction perpendiculaire aux miroirs A A' un 2^{ème} jeu de miroir B B' identique au précédent. Celui-ci sert à récupérer un maximum de lumière fluorescente émise par le volume gazeux excité dans toutes les directions de l'espace.

Il joue un rôle analogue en focalisant la lumière de fluorescence sur la fente diamétrale du miroir B' avec une ouverture du faisceau sortant sensiblement égale à l'ouverture du faisceau incident.

Nous avons alors mesuré le gain résultant de l'association des 4 miroirs et nous avons trouvé un facteur voisin de 60 pour les faibles intensités absorbées. Ce système est donc très avantageux quant à l'intensité lumineuse émise.

D- Détection

La lumière de fluorescence est ensuite focalisée sur la fente d'entrée d'un 2ème monochromateur identique au premier mais utilisé en rotation permanente.

A la sortie du monochromateur d'enregistrement le spectre est détecté à l'aide d'un photomultiplicateur de type Valvo 56 DUVP 03 ayant une sensibilité de photocathode égale à 59μ A/lm, une sensibilité monochromatique de 84 mA/W à $4370 \pm 5\text{\AA}$, un gain de 10^8 à 1930 V pour un courant d'obscurité de 30.10^{-9} A.

Ce photomultiplicateur est placé à l'intérieur d'une enceinte étanche réfrigérée à -20°C de manière à minimiser le courant d'obscurité dont une partie importante provient de l'agitation thermique des électrons dans la photocathode. Ce refroidissement à -20°C est atteint à l'aide d'éléments Peltier fonctionnant sous courant continu de 20 A, les échanges thermiques se faisant par circulation d'eau. Ces éléments sont en contact thermique avec un bloc de cuivre parallélépipédique percé d'un trou cylindrique dans lequel vient se loger le tube du photomultiplicateur. L'ensemble est isolé thermiquement du milieu ambiant par de la poudre de polystyrène.

Nous avons percé dans le bloc de cuivre une alvéole où nous avons placé une thermistance reliée à un régulateur de température qui suivant la température désirée fait passer ou interrompt le passage du courant dans les éléments Peltier au moyen d'un relai qui met en service ou coupe l'alimentation en courant continu.

La photocathode est protégée de l'échauffement par une double fenêtre en quartz.

Remarque: nous avons constaté qu'il est inutile de descendre en-dessous de -20°C car si le courant d'obscurité décroît rapidement de la température ambiante jusqu'à 0°C , il décroît ensuite beaucoup plus lentement (asymptotiquement) pour se stabiliser vers -20°C (2). Diverses explications ont été avancées pour ce courant résiduel: une ionisation après les impulsions, une radioactivité due aux constituants de la photocathode, une fluorescence de l'enveloppe de quartz...

Le courant d'obscurité, mesuré en impulsions par seconde (cf par E) diminue ainsi de 1200 à 25°C jusqu'à 120 à -20°C .

E - Electronique du compteur de photons (Photon counting)

Nous avons choisi de détecter les très faibles intensités de fluorescence par comptage de photons (photon counting) plutôt que par amplification directe du courant de photocathode.

L'arrivée de photons sur la photocathode provoque l'émission de photoélectrons qui conduisent à des impulsions de charge à l'anode, très courtes (3ns), le pic étant atteint en 2 ns.

Ces impulsions sont ensuite transmises à un préamplificateur de scintillation à transistors (ORTEC 113) (3). C'est un préamplificateur qui ne modifie pas la forme des impulsions hormis le temps de chute.

Les signaux sortant de ce préamplificateur sont envoyés dans un amplificateur analyseur de hauteur d'impulsion (ORTEC 486) . C'est un module standard double comprenant un amplificateur à mise en forme des signaux, de faible bruit, et un discriminateur à fenêtre. Le temps très court de résolution de l'amplificateur permet d'atteindre une très grande vitesse de comptage et de profiter pleinement de la résolution excellente des compteurs proportionnels. L'analyseur possède un réglage du niveau inférieur des impulsions (permettant d'éliminer les impulsions parasites) et un réglage par fenêtre permettant un choix de la hauteur des impulsions en combinaison avec le rapport de gain de l'amplificateur.

Les impulsions ainsi sélectionnées sont admises dans un compteur binaire de vitesses d'impulsions (ORTEC 434). Il comporte un système de 6 mémoires à comptage binaire associés à un générateur sélectif de temps. En d'autres termes c'est un dispositif de comptage qui réunit une minuterie électronique et un circuit de mémoire, et réalise simultanément le comptage d'une séquence et l'affichage de la précédente; le comptage se fait sans aucun temps mort c'est à-dire sans aucune perte de données. Les résultats s'affichent sur un tableau numérique composé de lampes au néon réparties en 6 colonnes graduées de 0 à 9, un chiffre s'illuminant dans chaque colonne indique le nombre d'unités, dizaines, centaines...d'impulsions par seconde dans un intervalle de temps choisi préalablement à l'aide du générateur sélectif de temps.

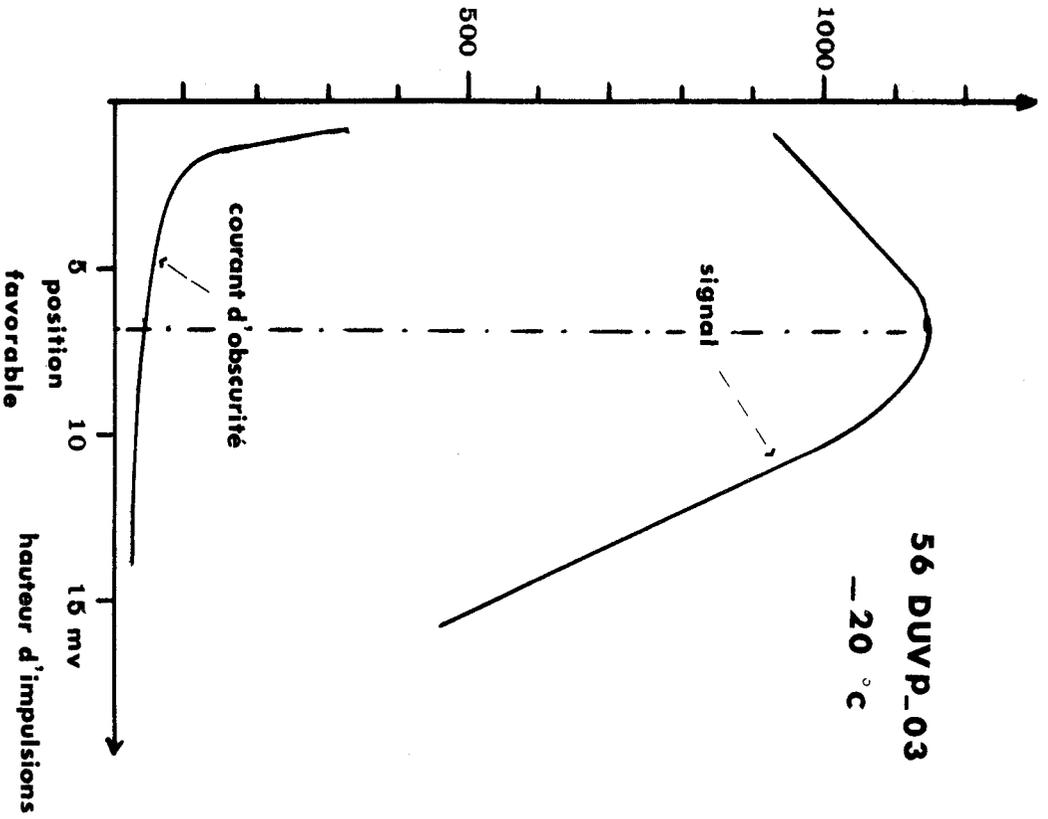


FIG 8

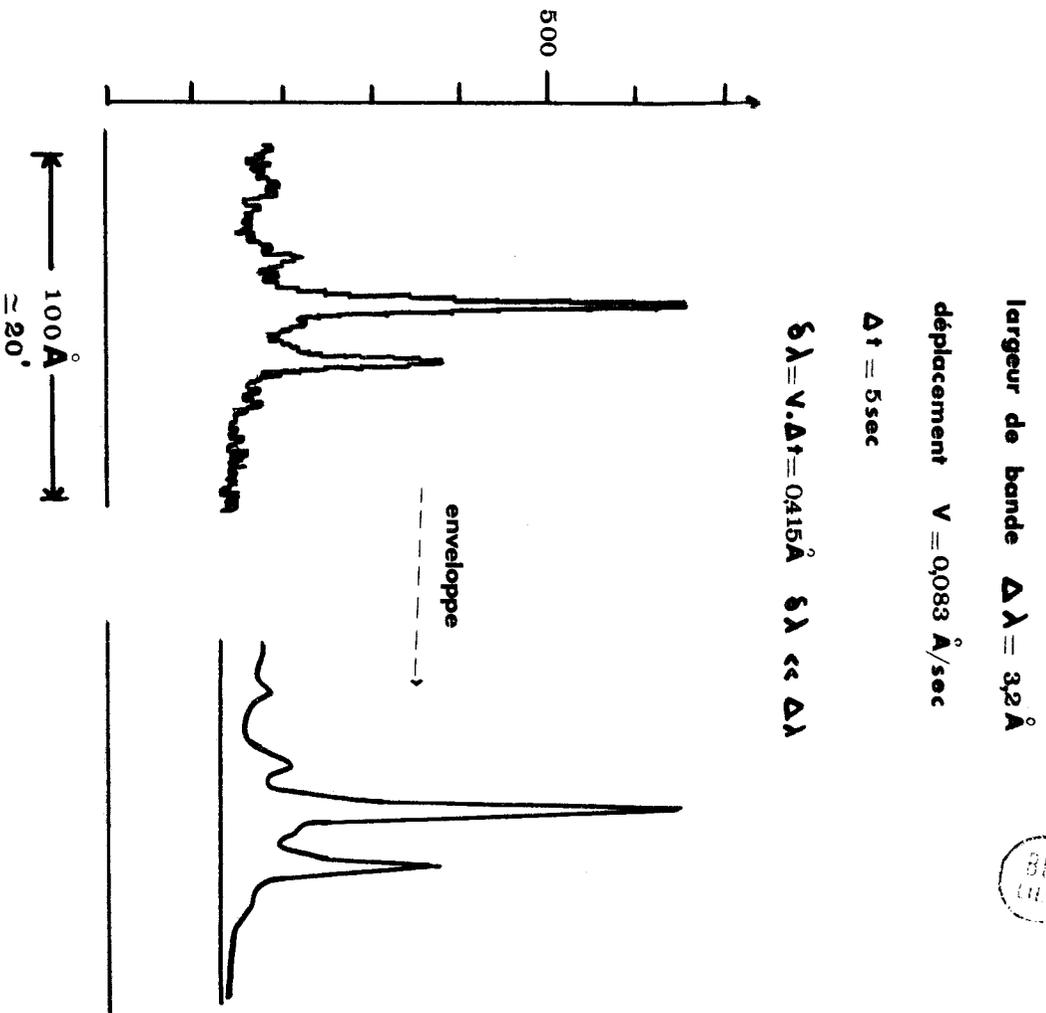


FIG 9



La sortie du compteur ne prend en considération que 2 colonnes consécutives sélectionnées à l'aide d'un commutateur et le courant correspondant au total des impulsions indiqué est envoyé à un enregistreur à bande de type Philips. L'échelle de l'enregistreur étant réglée sur le total maximum admis par ces 2 mémoires si le nombre d'impulsions vient à dépasser ce total, un circuit électronique permet de ramener le stylet inscripteur au zéro de l'échelle et de continuer à inscrire le nombre des impulsions par seconde supérieur au total des 2 mémoires. Il suffira par la suite de faire une translation pour obtenir un enregistrement continu.

Nous avons mesuré (fig. 2) le nombre d'impulsions par seconde dues au courant d'obscurité en fonction de la hauteur des impulsions (en faisant varier le niveau inférieur de l'analyseur de hauteur d'impulsion de mV en mV et en prenant une fenêtre de 0,1 mV). Nous avons également représenté sur ce graphique la variation du nombre d'impulsions par seconde dues à un signal lumineux reçu par la photocathode en fonction de la hauteur des impulsions. Ceci permet de trouver un réglage pour lequel le signal lumineux fournit le maximum d'impulsions tandis que le courant d'obscurité n'en produit que fort peu.

Dans les mesures que nous avons effectuées nous avons choisi une période de 5 s pour le générateur sélectif de temps, c.a.d. que le compteur binaire d'impulsions affiche toutes les 5 s le nombre moyen d'impulsions qui lui sont arrivées par seconde.

Le nombre d'impulsions par seconde étant obtenu par comptage et non par une mesure continue les courbes spectrales présentent une série de paliers (fig.9) dont il suffit de prendre l'enveloppe pour leur donner une allure plus habituelle.

Cette méthode très sensible, fait apparaître de faibles bandes qui n'auraient pu être repérées par la détection ordinaire car elles auraient été noyées dans le bruit de fond.

F - Installation à vide

L'enceinte cruciforme est reliée à une installation permettant d'y faire un vide de 10^{-5} Torr (fig. 10) et d'y introduire la substance dont on veut étudier le spectre de fluorescence. La mesure des pressions se fait à l'aide de 2 instruments: un manomètre à lame d'acier gradué de 0 à 800 Torr, pour les pressions supérieures à 20 Torr et un condensateur à mesure de pression (fig.11) utilisable de 2.10^{-2} à 20 Torr. Celui-ci consiste en une enceinte parfaitement étanche il est composé de 2 parties totalement isolées: l'une recevant la pression du gaz à mesurer et l'autre le vide de comparaison, séparées par une membrane élastique. Au voisinage de la membrane, du côté du vide de comparaison, se trouve une électrode isolée qui forme, avec la membrane reliée à la masse, la capacité de mesure. La membrane et l'électrode sont reliées à un pont de capacité de telle sorte qu'une différence de pression entre les 2 parties de l'enceinte provoque une flexion de la membrane donc une variation de la capacité mesurable à l'aide du pont. La température de l'appareil et la tension d'alimentation sont stabilisées ce qui rend les mesures de pression indépendantes de la température ambiante et des fluctuations du réseau.

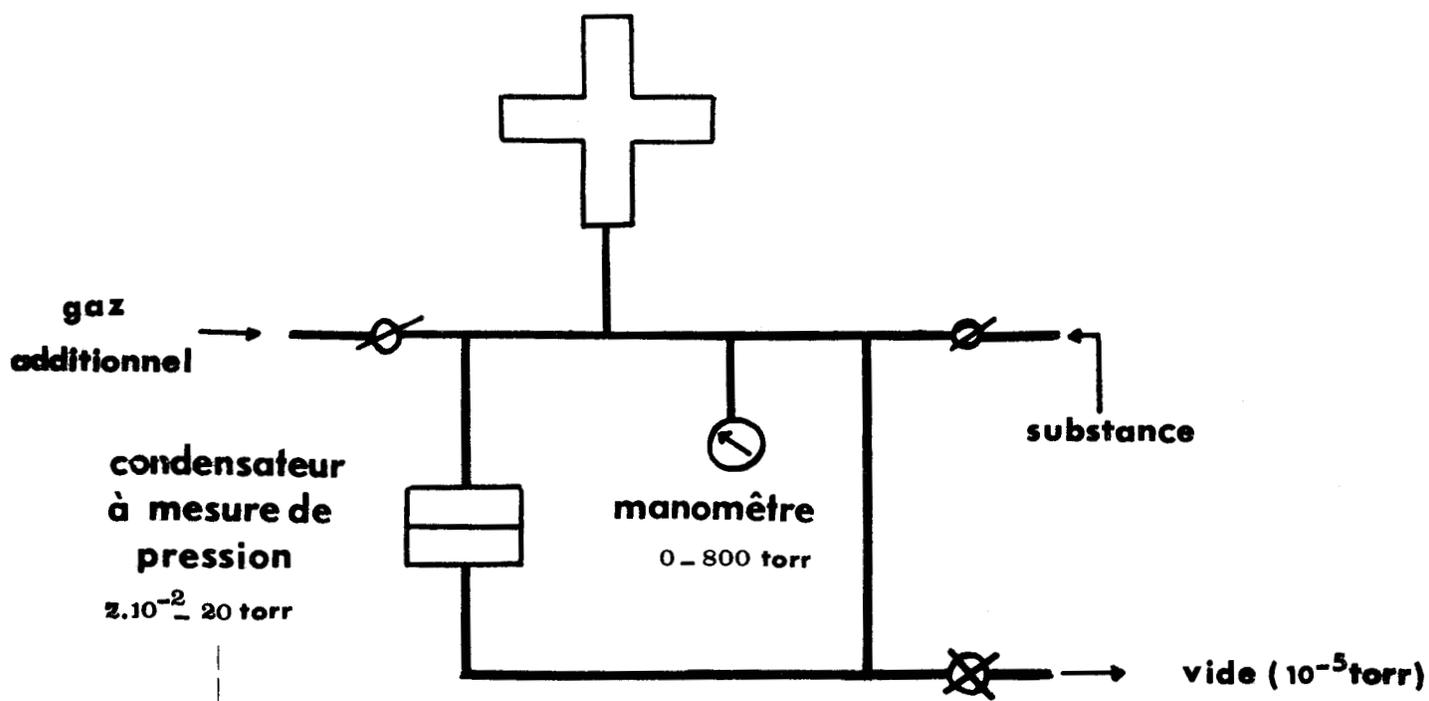


FIG 10

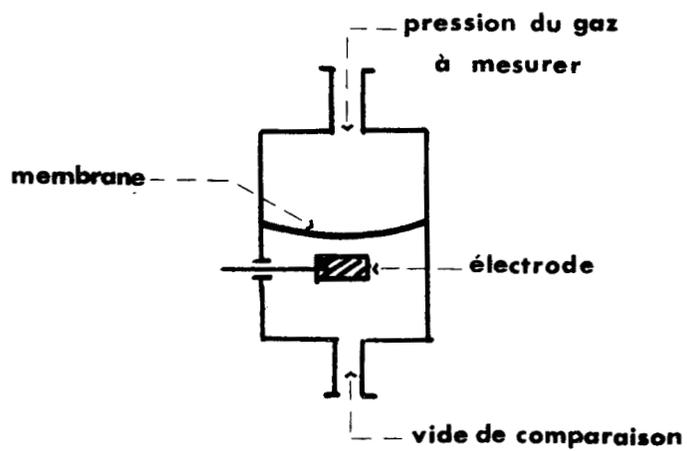


FIG 11

Remarque: L'utilisation de cet appareil nécessite la précaution de ne jamais appliquer, de part et d'autre de la membrane, une différence de pression supérieure à 20 Torr (ce qui risquerait de la détruire).

G - Mode opératoire

Après avoir réalisé un vide de l'ordre de 10^{-5} Torr dans l'enceinte cruciforme nous introduisons une faible pression de la substance à étudier (0,1 Torr en général) après avoir pris la précaution d'extraire l'air contenu dans la substance (s'il s'agit d'un liquide comme le benzène, nous refroidissons à la température de l'azote liquide, nous faisons le vide puis réchauffons et ceci plusieurs fois).

Remarquons qu'en choisissant des pressions de l'ordre de 0,1 Torr nous ne pouvons affirmer que les effets de collision sont totalement absents mais ils sont suffisamment faibles pour que la résolution de nos spectres fasse apparaître une émission détectable pour d'autres niveaux que celui que nous excitons.

A l'aide de la lampe au deuterium qui émet un fond continu intense dans l'U.V nous enregistrons le spectre d'absorption de la substance afin d'en déterminer les bandes d'absorption les plus intenses et leur longueur d'onde. Nous réglons alors le monochromateur d'excitation sur la longueur d'onde d'une de ces bandes et nous vérifions la stabilité de l'arc au Xénon au moyen du premier photomultiplicateur.

Nous enregistrons ensuite le spectre de fluorescence qui s'étend toujours vers les grandes longueurs d'onde à partir de la raie d'excitation (Stokes). Nous choisissons une faible vitesse d'enregistrement $V = 0,023 \text{ \AA/s}$ et nous affichons sur le générateur sélectif de temps une période $\Delta t = 5 \text{ s}$, c'est-à-dire qu'entre deux mesures effectuées par le compteur d'impulsions la longueur d'onde varie de

$$\delta\lambda = V \cdot \Delta t = 0,415 \text{ \AA}$$

variation nettement inférieure à la largeur de la bande d'excitation

$$\Delta\lambda = 3,2 \text{ \AA}.$$

Les spectres s'étendant environ sur 400 \AA nécessitent deux heures d'enregistrement, ce qui nous limite dans le choix de la période Δt , une durée d'enregistrement supérieure n'apporterait pas une précision plus grande en raison de la variation lente de la concentration de la substance dans l'enceinte. Avant et après l'enregistrement du spectre de fluorescence nous enregistrons de nouveau le spectre d'absorption à l'aide de la lampe au deutérium de manière à contrôler la concentration de la substance et à apporter les corrections appropriées si celle-ci a varié

II - SPECTRES DE FLUORESCENCE DE LA MOLECULE DE BENZENE OBTENUS A PARTIR

D'UN NIVEAU SPECIFIQUE DE VIBRATION

A- Comme nous l'avons dit précédemment un des avantages de la méthode que nous employons est la simplification notable des spectres de fluorescence obtenus par excitation d'un niveau vibronique bien déterminé. Nous nous proposons de le montrer à partir de la molécule de benzène qui a fait et fait encore l'objet de nombreuses études (4). En effet c'est une molécule polyatomique présentant beaucoup de caractéristiques favorables: en particulier elle possède un spectre d'absorption, bien structuré en bandes nettement séparées, dont la plupart des fréquences de vibration sont connues à la fois dans l'état fondamental et dans le premier état singulier excité, de plus son champ de fluorescence est élevé (0,2) permettant de détecter son spectre à faible pression; elle permet d'autre part d'observer un grand nombre des phénomènes que l'on retrouvera dans l'étude des molécules à nombreux atomes

Remarque Nous employons, pour désigner les transitions électroniques, la notation de Callomon, Dunn et Mills (4) en liaison avec celle de Wilson, Decius et Cross pour la numérotation des fondamentaux. Dans cette notation le chiffre en lettre capitale indique le fondamental, l'exposant supérieur précise le nombre de quanta de vibration de l'état supérieur excité et l'exposant inférieur celui de l'état fondamental. Dans l'étude présente du benzène, nous ne nous occuperons que des 3 fondamentaux les plus importants 1,6 et 16 dont les propriétés sont les suivantes :

$$v''_1 = 995 \text{ cm}^{-1}$$

$$v'_1 = 923 \text{ cm}^{-1}$$

mode a_{1g} .

$$\begin{aligned} \nu_6' &= 608 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_6'' &= 522 \text{ cm}^{-1} \text{ mode} \\ \nu_{16}'' &= 399 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_{16}' &= 237 \text{ cm}^{-1} \text{ mode } e_{2u} \end{aligned}$$

Nous avons enregistré, dans un premier temps, le spectre de fluorescence du benzène excitée à l'aide de la raie 2537 Å du Hg (fig.12 a) où la pression du benzène (vapeur) est de 0,7 Torr en présence d'hydrogène à la pression de 200 Torr. Ce spectre comporte un nombre de bandes intenses correspondant à des transitions électroniques entre les états singulet excité $^1B_{2u}$ et fondamental $^1A_{1g}$. La raie du mercure provoque donc l'excitation de plusieurs niveaux vibroniques et comme son nombre d'onde est très voisin de celui de la bande $6^2_0 \ 1^1_0$ du spectre d'absorption nous constaterions en fluorescence de résonance (0,2 Torr de benzène sans gaz additionnel) que les deux principales progressions du spectre sont issues du niveau ainsi peuplé $6^2 \ 1^1$ (5). Par la présence d'hydrogène dont les molécules entrent en collision avec celles du benzène, il se produit un phénomène de relaxation donc une redistribution de l'excès d'énergie ΔE acquis par pompage vers les niveaux voisins: $6^0, 6^0 16^1, 6^0 16^2 \dots$ induisant un grand nombre de transitions. Le mécanisme de la relaxation de l'énergie de vibration dans le premier état singulet excité du benzène a été décrit par M. Stockburger (6) au moyen de 3 étapes:

- un réarrangement de l'énergie de vibration interne de vibration
- les collisions induisent un réarrangement de l'énergie de vibration
- il se produit un transfert de l'énergie de vibration du fait des collisions.

Nous avons représenté (fig.13) un diagramme d'énergie des différents états vibroniques, mis en jeu par pompage au moyen de la raie du Hg, montrant les progressions les plus intenses observées.

Nous avons ensuite enregistré le spectre de fluorescence de C_6H_6 obtenu par excitation du niveau zéro de l'état $^1B_{2u}$ à l'aide de la bande 6^0_1 du spectre d'absorption, La structure du spectre est alors nettement simplifiée n'apparaissent plus maintenant, de façon intense, que les bandes correspondant à des transitions ayant pour origine le niveau vibronique

Benzène
C₆H₆

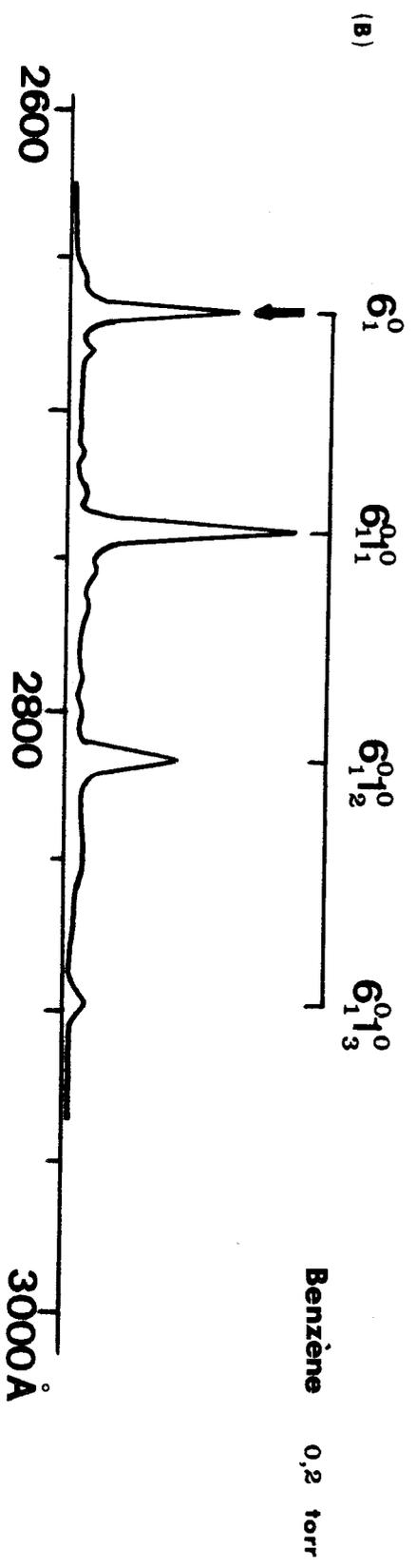
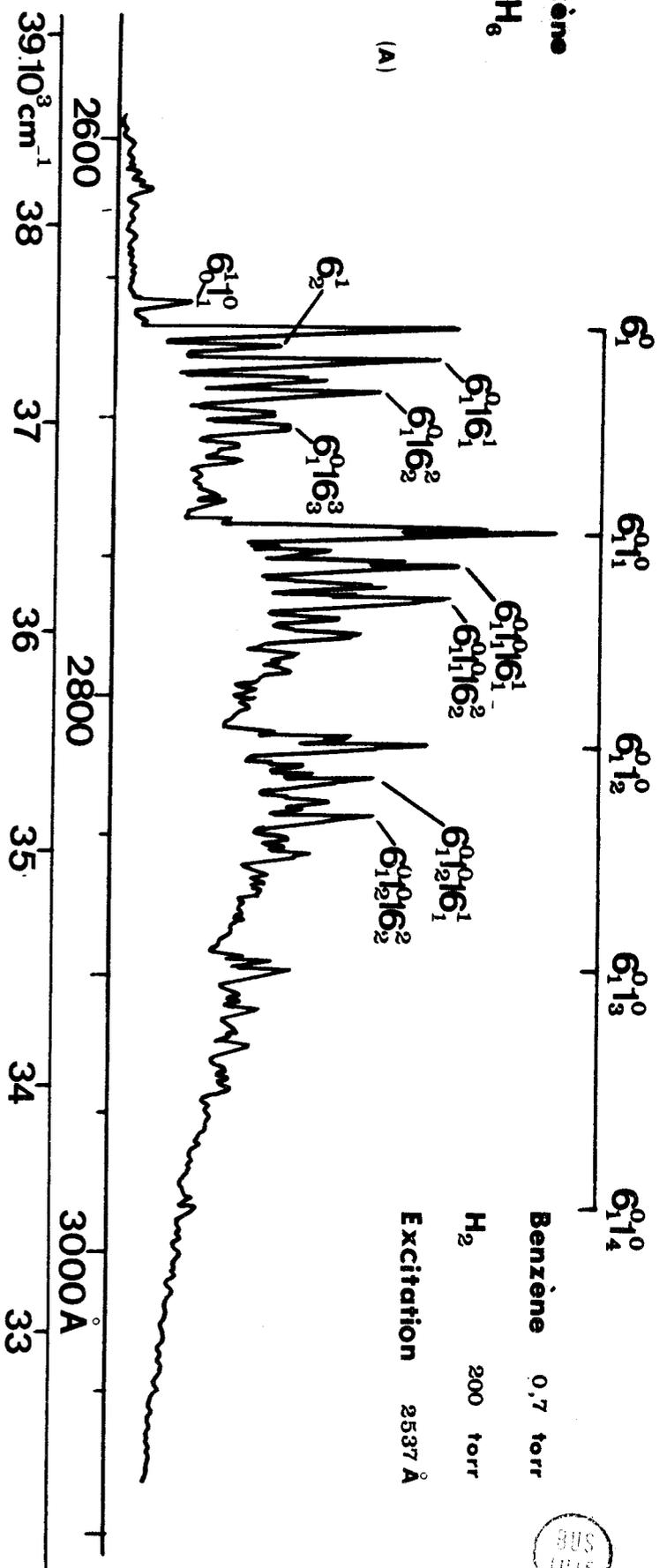


FIG 12

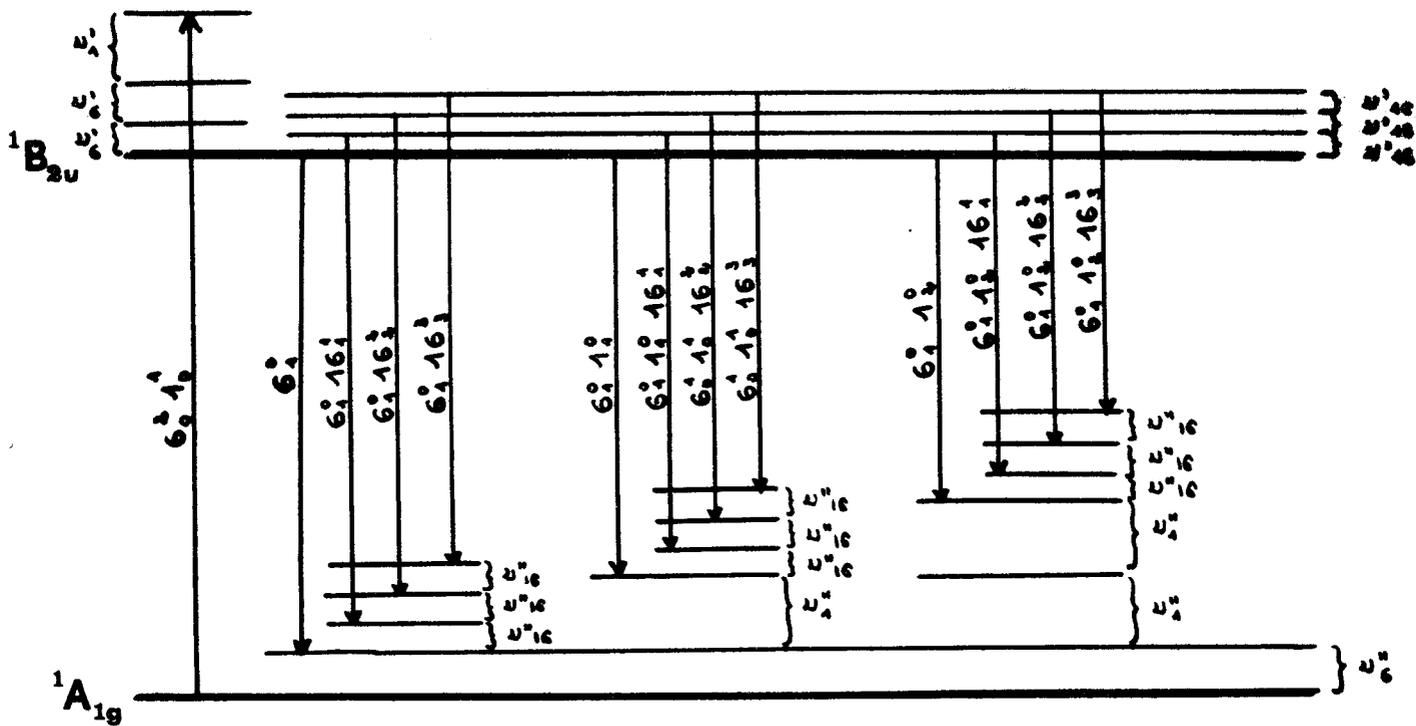


FIG 13

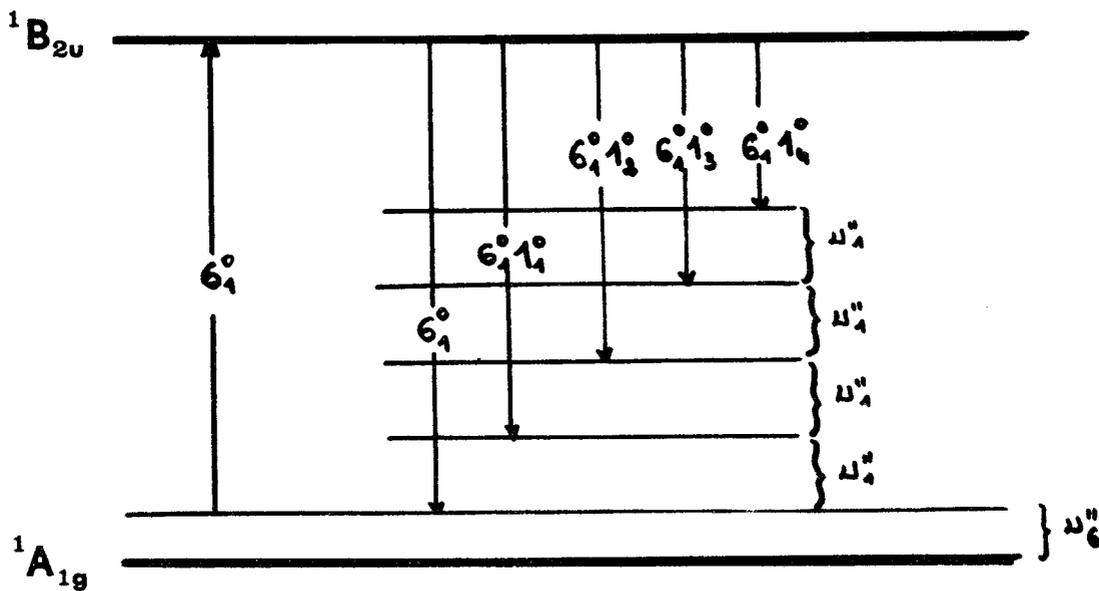


FIG 14



directement excité, soit la progression (fig.14): $6^{\circ}_1, 6^{\circ}_1 1^{\circ}_1, 6^{\circ}_1 1^{\circ}_2,$
 $6^{\circ}_1 1^{\circ}_3, 6^{\circ}_1 1^{\circ}_4.$

D'autres spectres de fluorescence du benzène obtenus par excitation à travers différentes bandes du spectre d'absorption sont présentés à la fig 15. Ils correspondent au peuplement des niveaux $6^1, 6^1 16^1$ et $6^1 1^1$ de l'état supérieur excité ${}^1B_{2u}$. Connaissant le niveau excité il a été assez facile d'établir la nomenclature des différentes progressions composant les spectres.

B - Sections efficaces pour la désactivation de niveaux vibroniques spécifiques dans l'état excité ${}^1B_{2u}$ du Benzène par collisions.

Afin de concrétiser le phénomène de relaxation de l'énergie de vibration dans la molécule de benzène (dont les constantes de vitesse des transitions radiatives et non radiatives ont été étudiées par ailleurs (4) (5)) nous avons établi la valeur des sections efficaces pour la désactivation des niveaux $6^1, 6^1 16^1, 6^2 1^1$ en étudiant la variation de l'intensité des bandes correspondant aux transitions issues de ces niveaux en fonction de la pression d'hydrogène agissant comme matrice. Les figures 16 et 17 montrent la variation de l'intensité de quelques bandes du spectre de fluorescence à différentes pressions d'hydrogène. Nous constatons une décroissance rapide de l'intensité des bandes correspondant aux transitions de résonance c'est-à-dire issues du niveau vibronique directement excité tandis que des bandes dont l'intensité n'est pas détectable à une pression de zéro Torr d'hydrogène apparaissent de plus en plus intenses au fur et à mesure que la pression d'hydrogène croît. En effet lorsque la pression de l'hydrogène augmente le nombre de collisions des molécules du benzène avec celles de l'hydrogène augmente également, entraînant un réarrangement de l'énergie de vibration: il se produit un transfert de cette énergie à partir du niveau initialement peuplé par excitation optique vers les niveaux voisins.

Benzène
 C_6H_6

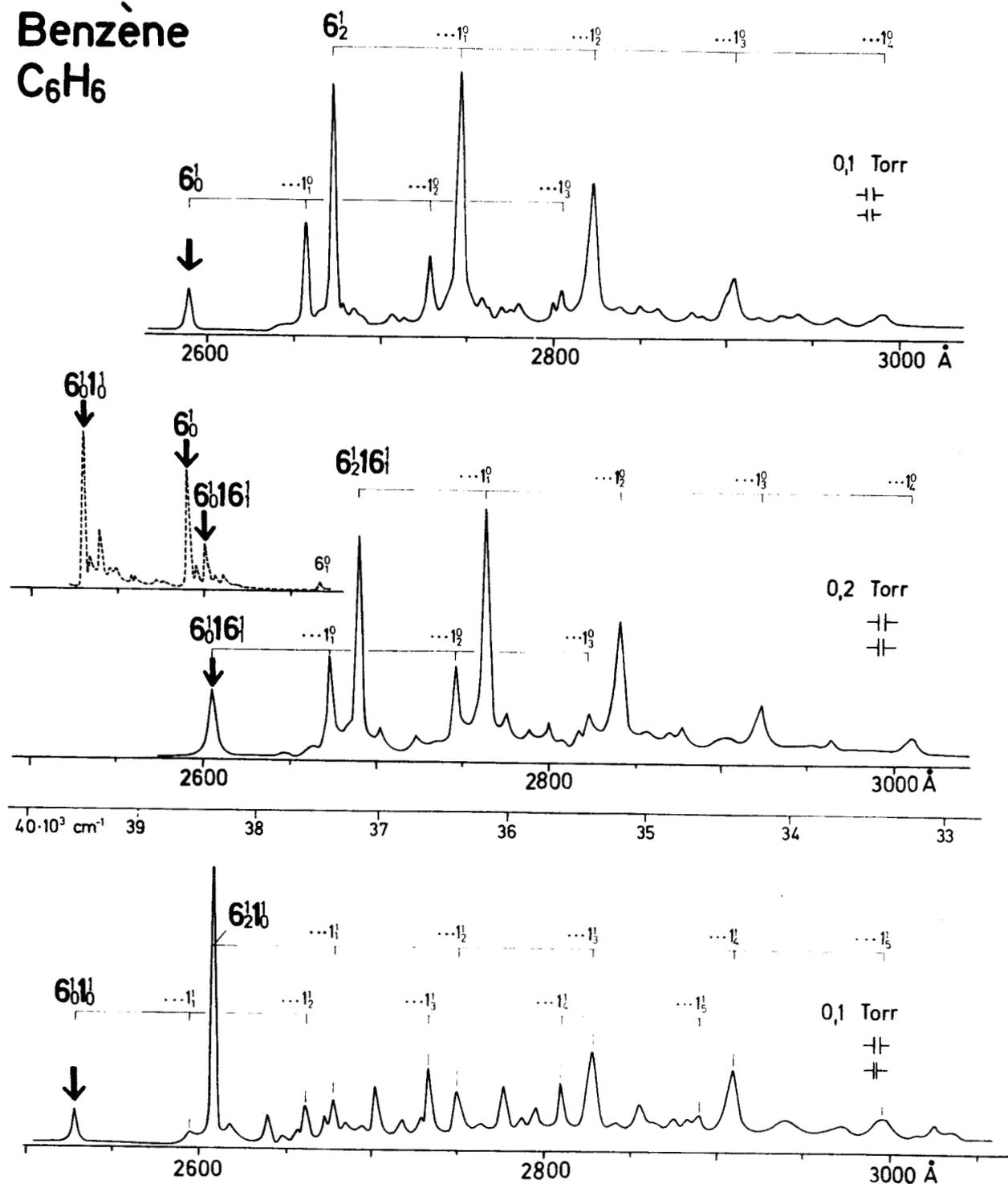


FIG 15

Ceci explique l'apparition dans nos spectres de nouvelles bandes qui n'existent pas (ou sont très peu intenses) en l'absence de gaz additionnel. Nous avons représenté (fig. 18 et 19) la variation de leur intensité relative en fonction de la pression d'hydrogène. Les courbes obtenues montrent que le niveau zéro de l'état ${}^1E_{2u}$ du benzène se peuple de plus en plus lorsque la pression d'hydrogène augmente.

La variation d'intensité d'une bande de fluorescence correspondant à une transition de résonance peut être représentée par une équation de Stern-Vollmer:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + Kp$$

où p est la pression du gaz additionnel et K une constante exprimée en Torr⁻¹ Celle-ci peut se mettre sous la forme:

$$K = k_q \tau$$

où k_q est la constante de vitesse bimoléculaire et τ la durée de vie de l'état excité considéré. k_q est directement proportionnelle au nombre de collisions Z_{12} que subit la molécule de benzène par unité de temps et de volume soit $k_q = w Z_{12}$ où Z_{12} s'exprime par

$$Z_{12} = 4n_2 \sigma_{12}^2 \Omega_{22} \left(\frac{\pi kT}{\mu} \right)^{1/2} \quad (I)$$

n_2 est la densité des molécules du gaz additionnel (H_2) et vaut

$$n_2 = \frac{P}{kT}$$

σ_{12} est le diamètre de collision et Ω la section réduite.



Benzène 0,2 torr
niveau excité $6^1 16^1$

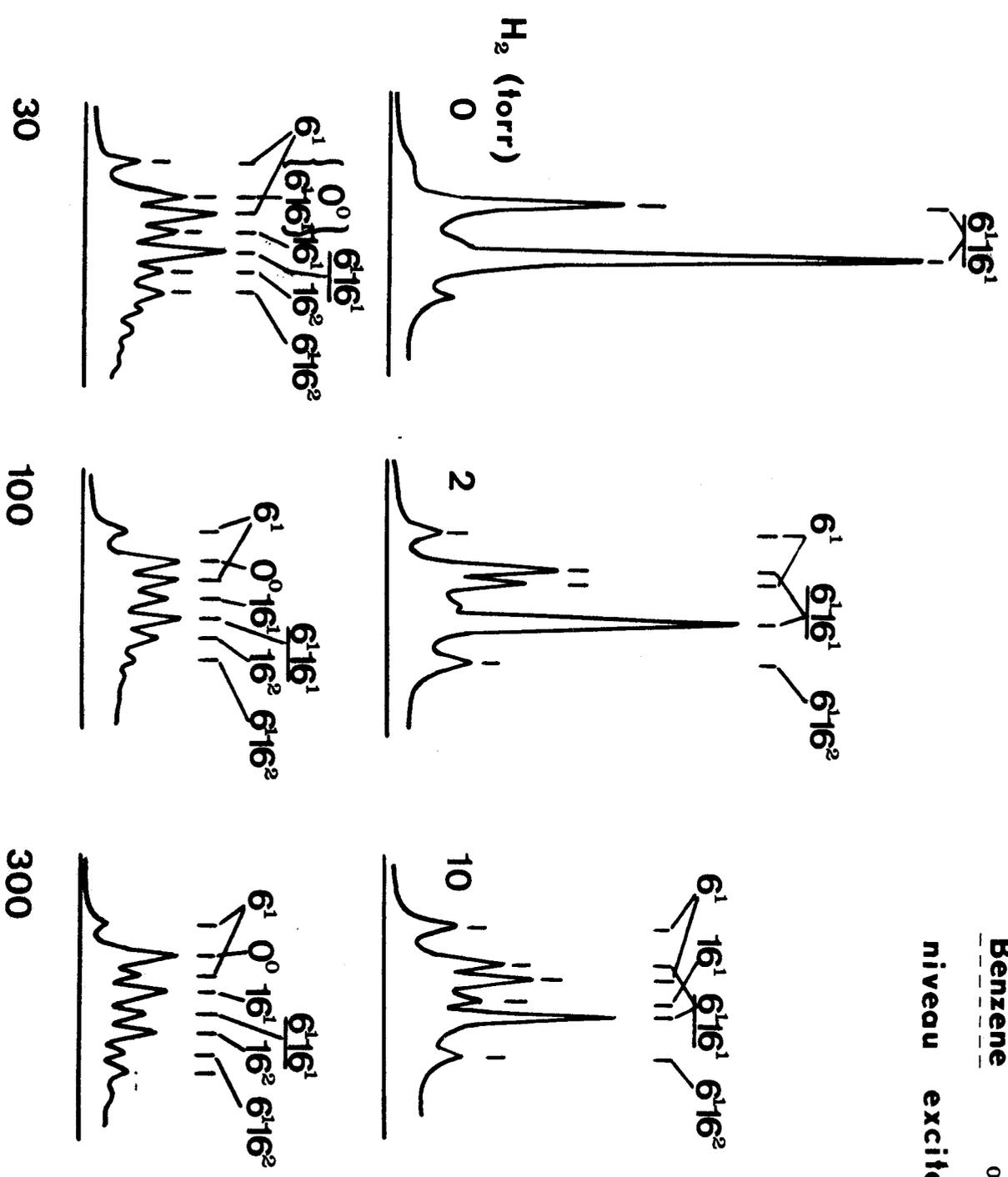


FIG 16

BENZENE 0,2 torr
niveau excité 6_0^1

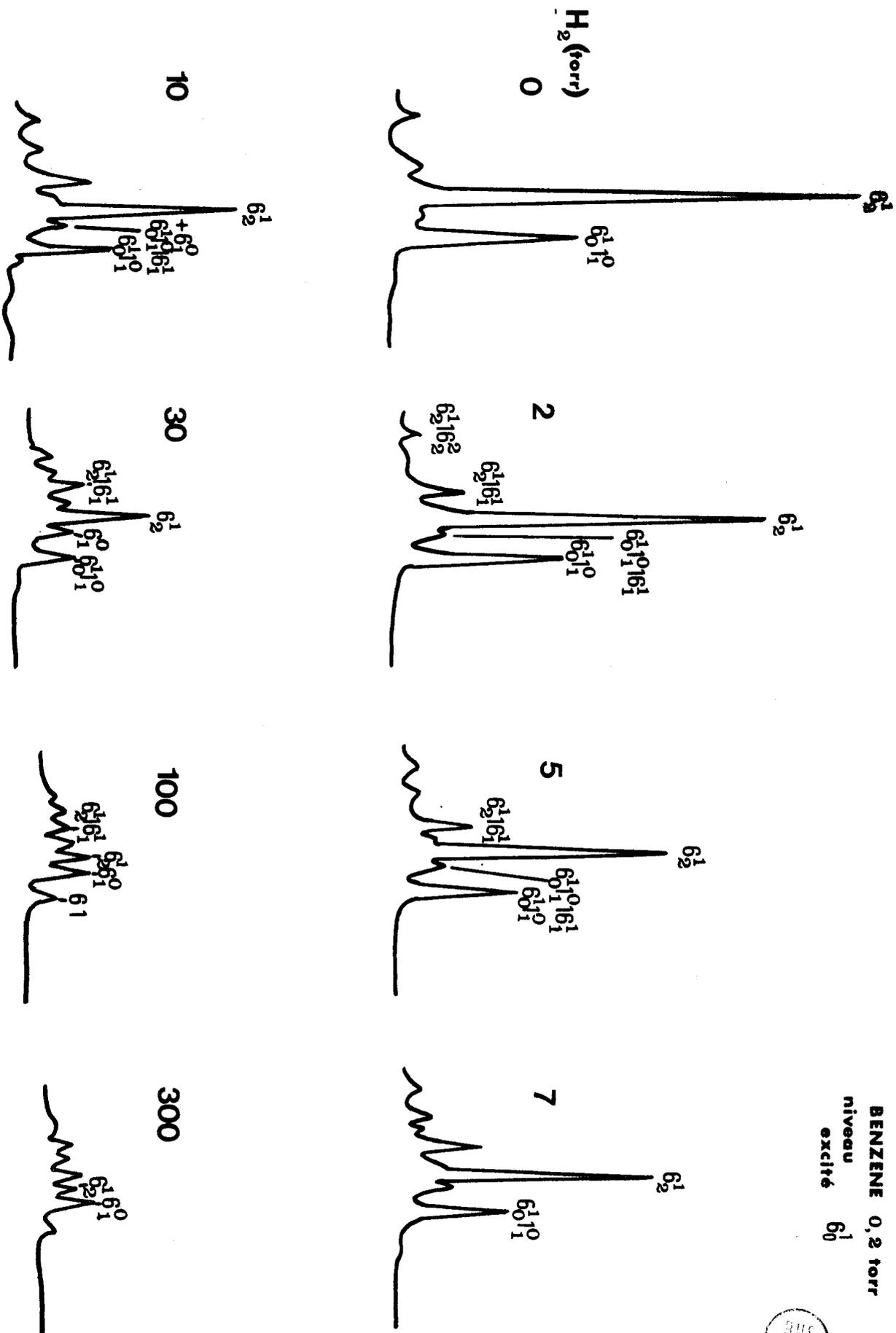


FIG 17

INTENSITE RELATIVE

Benzène 0,2 Torr

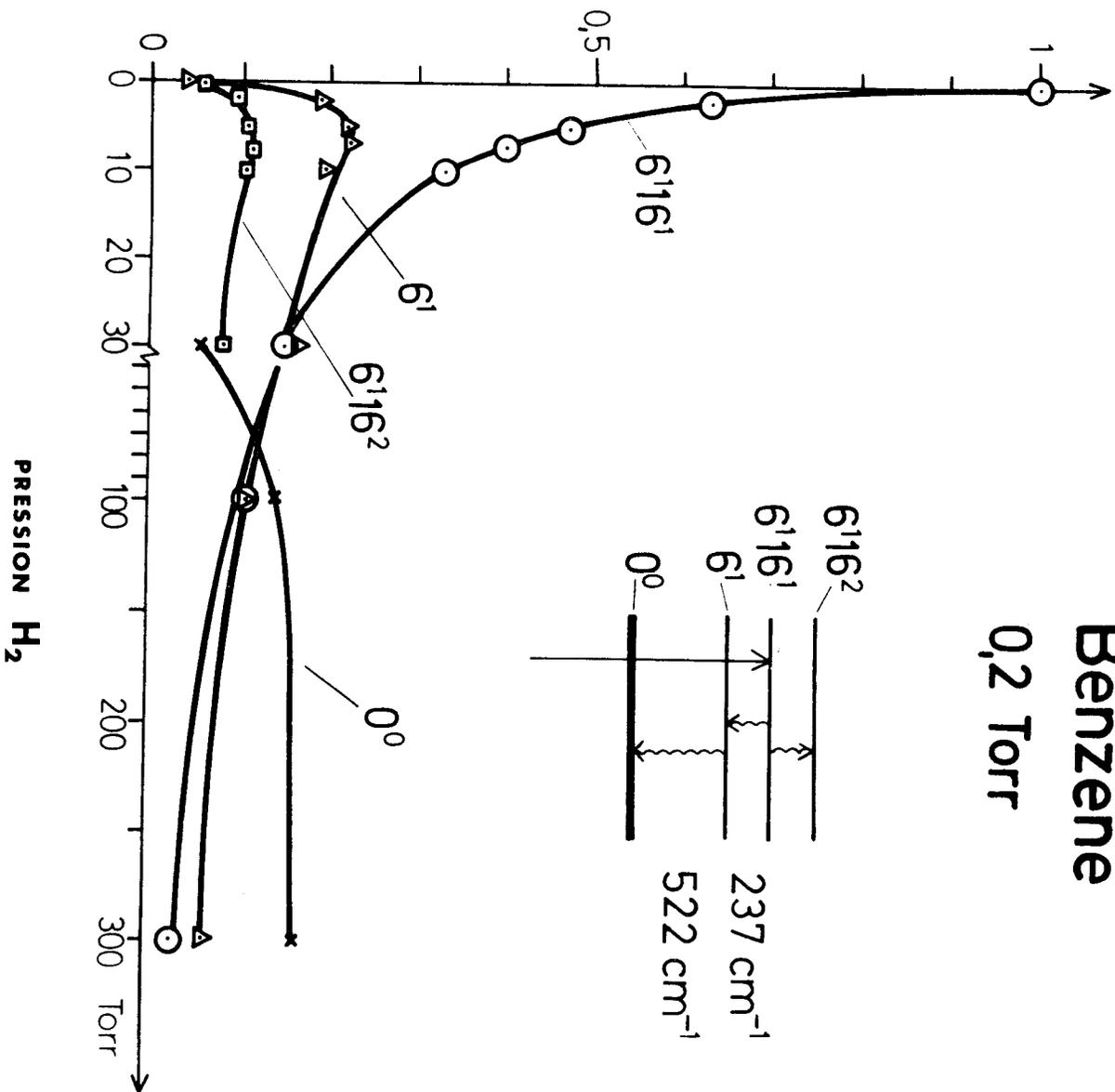


FIG 1B

INTENSITE
RELATIVE

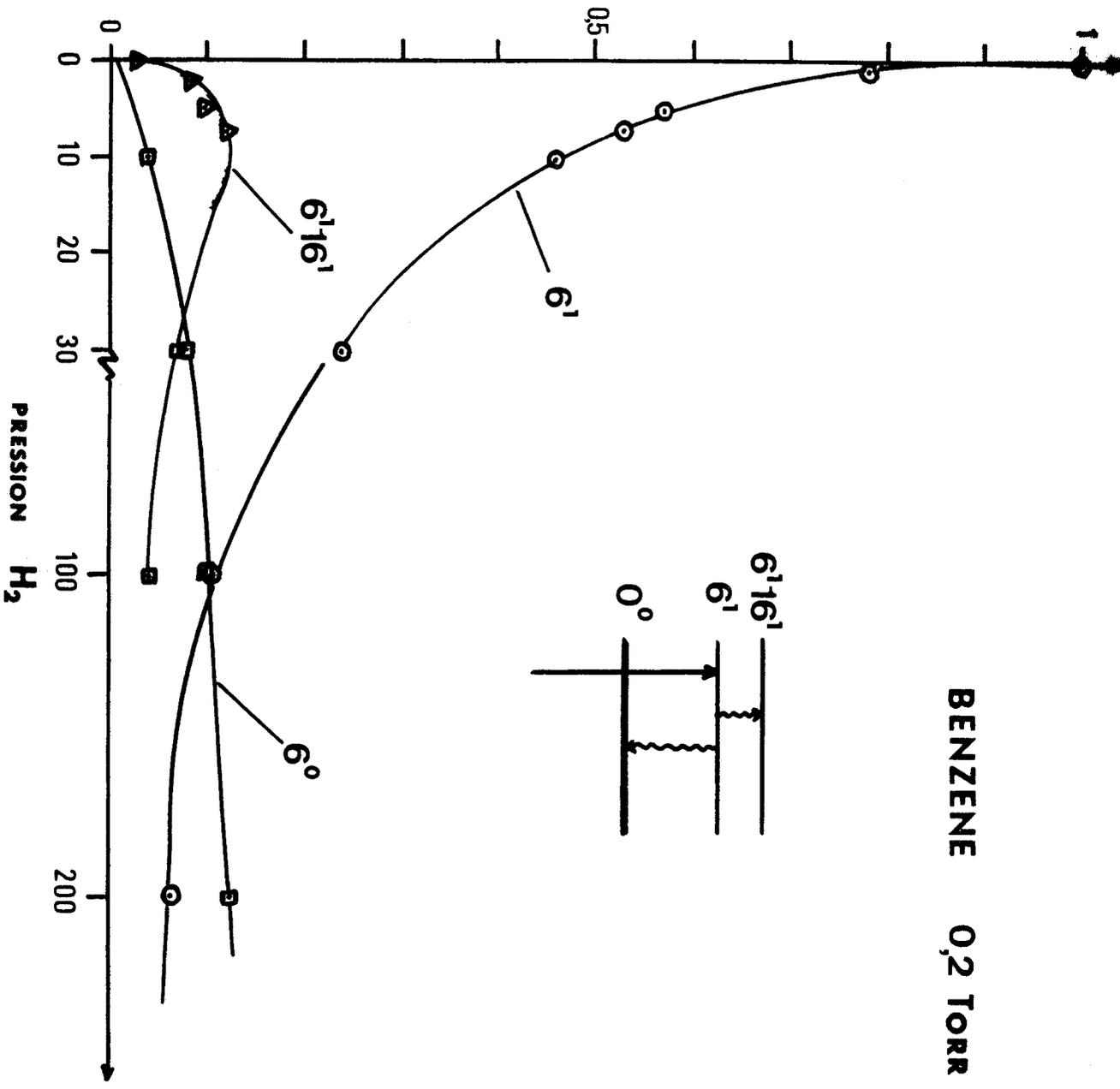


FIG 10



Connaissant K et τ (7) il est possible de calculer k_q , Z_{12} étant donné par (I) on en déduit w donc la section efficace de collision $w \sigma_{12}^2$

niveau excité	ΔE cm ⁻¹	K Torr ⁻¹	$Z_{12} \cdot 10^{-7}$ Torr ⁻¹ sec ⁻¹	τ n sec	w	σ_{12}^2 Å ²	$w \sigma_{12}^2$)Å ²
6 ¹	522	0,15	3,4	80	0,055	17	0,9
6 ¹ 16 ¹	759	0,22	3,4	80	0,081	17	1,4
6 ² 16 ¹	1967	0,5	3,4	60	0,25	17	4,3

Nous constatons que la section efficace de collision pour un niveau vibronique croît au fur et à mesure que son énergie par rapport au niveau zéro de l'état considéré augmente. Ce qui signifie que les collisions avec les molécules d'hydrogène feront décroître la population électronique des niveaux d'autant plus vite que l'énergie de ces niveaux est plus élevée.

III - SPECTRES DE FLUORESCENCES DE LA MOLECULE DE TOLUENE
OBTENUS PAR EXCITATION DES NIVEAUX ZERO ET $6b^1$
DE L'ETAT EXCITE

Rappelons quels sont la transition électronique et les modes normaux de vibration intervenant dans la molécule de toluène (8).

Nous procéderons par analogie avec la molécule de benzène.

La molécule de benzène est de symétrie D_{6h} ; si nous substituons un atome d'hydrogène par le groupement méthyl CH_3 nous réduisons la symétrie D_{6h} en C_{2v} en considérant que le groupement CH_3 est de révolution autour de la liaison $C-CH_3$ (9). Les éléments de symétrie du groupe C_{2v} sont un axe d'ordre 2: C_2^z dans le plan de la molécule et passant par le groupement méthyl, un plan de symétrie σ_h confondu avec le plan de la molécule et un plan de symétrie σ_v contenant C_2^z et perpendiculaire à σ_h .

Il n'y a que quatre types de niveaux électroniques possibles pour le groupe C_{2v} (ainsi que pour les vibrations). Nous les caractériserons par rapport aux éléments de symétrie C_2^z et σ_h , le 3ème résultant d'une combinaison des deux premiers:

Symétrie	C_2^z	σ_h	
A_1	+	+	T_z
A_2	+	-	
B_1	-	-	T_y
B_2	-	-	T_x

L'état le plus bas est comme pour le benzène totalement symétrique: A_1 . L'état supérieur du benzène est B_{2u} qui pour la symétrie D_{6h} est antisymétrique par rapport à un axe d'ordre 2 correspondant à l'axe z défini précédemment. Il est de plus antisymétrique par rapport à un plan de réflexion correspondant au plan perpendiculaire au plan de la molécule contenant l'axe z, mais symétrique par rapport au plan de la molécule.

Les états électroniques dans le groupe C_{2v} antisymétriques par rapport à l'axe d'ordre 2 et symétriques par rapport au plan de la molécule sont notés B_1 . Donc par analogie avec le spectre du benzène nous avons affaire à une transition $A_1 \rightarrow B_1$.

Le moment dipolaire de transition se trouve dans le plan de la molécule dans une direction (axe y) perpendiculaire à la liaison C - CH₃. Les composantes du moment électrique M dans les deux autres directions z et x n'interviennent pas dans cette transition sans qu'elles soient rendues permises par l'excitation d'une vibration propre.

En effet le produit $A_1 B_1 M_z = A_1 B_1 A_1$ contient B_1 et le produit $A_1 B_1 M_x = A_1 B_1 B_2$ contient A_2 . Aussi l'excitation de vibrations de type b_1 et a_2 peut faire apparaître de faibles bandes qui autrement ne seraient pas incluses dans la transition $A_1 \rightarrow B_1$.

Le groupe C_{2v} n'a pas de représentations dégénérées donc toutes les vibrations dégénérées du benzène vont se séparer pour la plupart chacune en une vibration totalement symétrique et une vibration non totalement symétrique. On montre ainsi qu'il existe 30 modes normaux de vibration (10):

- 11 vibrations de classe a_1 totalement symétriques
- 10 vibrations de classe b_1 symétriques par rapport à σ_h
- 3 vibrations de classe a_2 symétriques par rapport à C_2^z
- 6 vibrations de classe b_2 symétriques par rapport à σ_v (à σ_h)

Nous donnons dans le tableau I les fréquences en cm^{-1} des vibrations normales qui nous ont permis de classer nos spectres de fluorescence.

Nous avons marqué d'une astérisque les fréquences proposées par différents auteurs et effectivement utilisées dans nos mesures.

Du fait de l'utilisation de fentes larges dans nos expériences la mesure des nombres d'onde des bandes comportait une certaine imprécision (environ 10 cm^{-1}) qui se répercutait dans la détermination des fréquences de vibration. Mais le grand nombre de spectres obtenus par l'excitation séparée de niveaux vibroniques déterminés a permis de réduire considérablement cette imprécision (les mêmes fréquences intervenant dans chacun des spectres).

Symétrie d'après Petzer et Scott	Etat fondamental A ₁			Etat excité B ₁			
	Raman Pitzer et Scott (9)	Absorption Matsen (11)	Fluorescence Bass (12)	Emission Kahane (13) Paillous Leach	Abs UV Matsen	Fluores- cence Bass	Emission Kahane : Paillous Leach
Symétrie A ₁							
1	1004	1003 *	1004	1003 *	932	932	932
6a	521*	514	517	514	456 *	456 *	456 *
7a	1210	1212 *	1210	1212 *	1189	-	1189
9a	1175	1176	1181 *	1176	-	-	-
12	785 *	785 *	789	785 *	751	751	751
18a	1030	1012	1032	1012	964	964	964
Symétrie B ₁							
3	1282	-	1286?*	-	-	-	-
6b	622	620	623 *	620	528	528	528
15	1070	-	1077 ?	-	-	-	-
18b	340 *	-	-	340 *	-	-	281 ?
19b	1310	-	1299 ?	-	-	-	-
Symétrie A ₂							
10a	842	845 ?	845	-	-	-	-
16a	405	-	407	405	-	-	227
17a	(985)	988	982	988 ?	-	-	-
Symétrie B ₂							
10b	730 *	714	730 ? *	-	-	-	-
11	216	-	218 ?	-	-	-	-
16b	467	-	467 ?	-	-	-	-
17b	890	886?	897 ?	886 ?	-	-	-
-	-	-	294 ?	-	-	-	-
-	-	-	688 ?	-	-	-	-

Tableau I : Fréquences en cm⁻¹ des vibrations normales du toluène actives dans les spectres électroniques.





TOLUÈNE
absorption

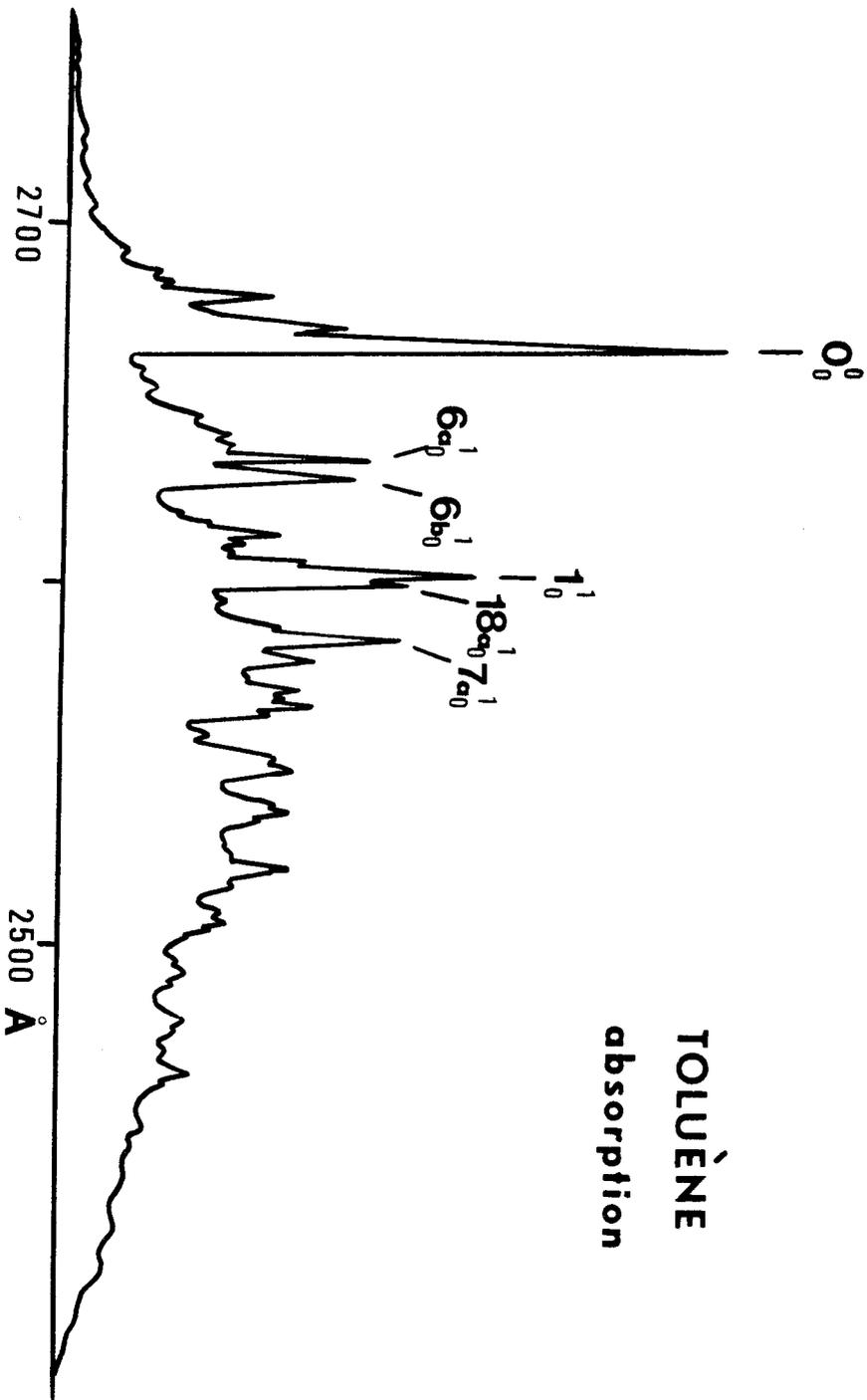


FIG 20

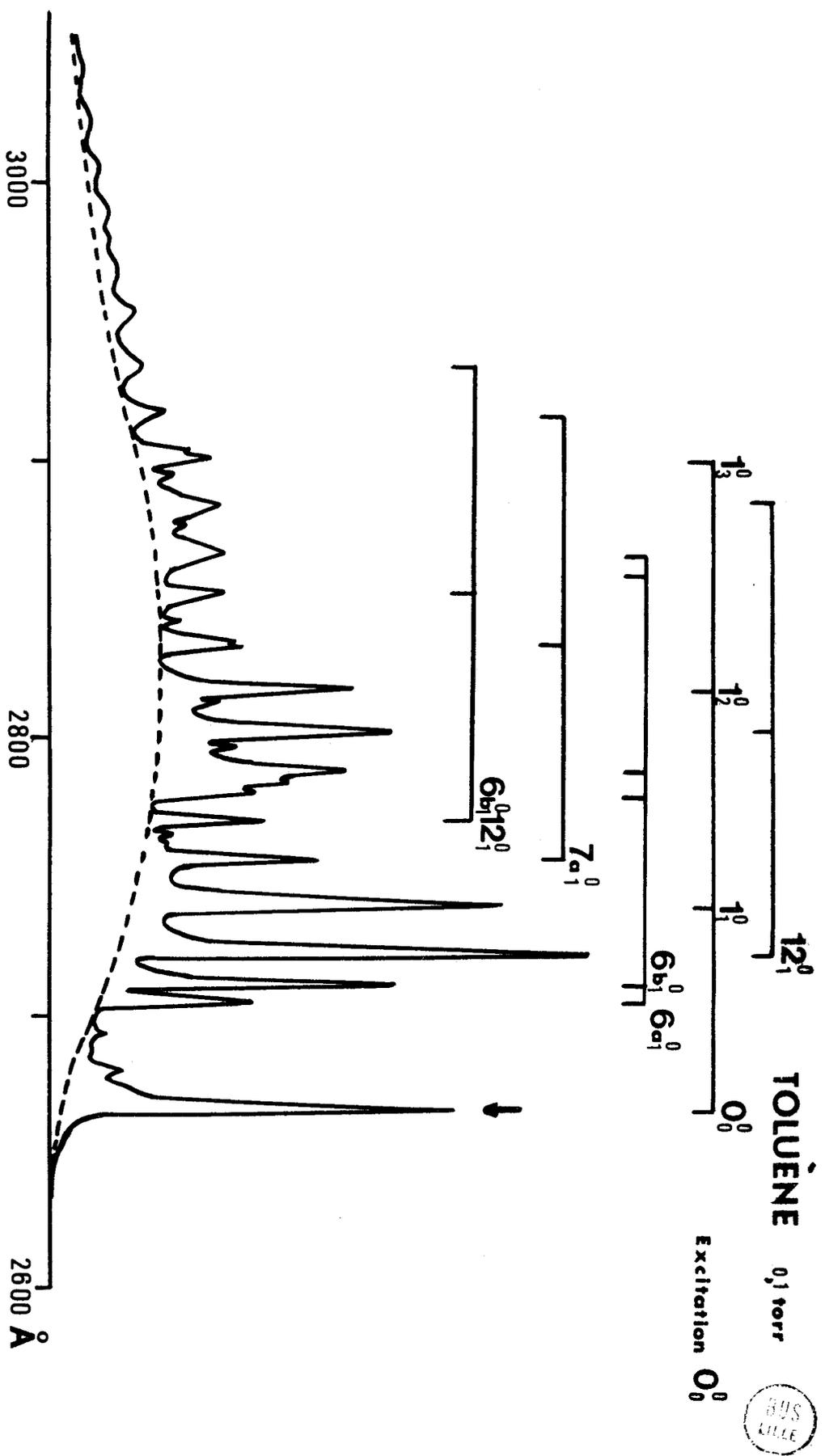


FIG 21



Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution	ν_{exp} $-\nu_{\text{calc}}$	nomenclature
37474	0	0	0 _o ^o
37309	+623 - 456	+ 2	6b ₁ ^c 6a _o ¹
37129	-340	- 5	18 b ₁ ⁱ
36950	-521	- 3	6a ₁ ^o
36848	-623	- 3	6b ₁ ^c
36686	-785	- 3	12 ₁ ^o
36472	-1003	+ 1	1 ₁ ^c
36260	-1212	- 2	7a ₁ ^o
36188	-1286	0	3 ₁ ^o
36142			
36070	-623 -785	+ 4	6b ₁ ^o 12 ₁ ^o
35954	-521-1003	+ 4	6a ₁ ^o 1 ₁ ^o
35909	-2 x785	+ 5	12 ₂ ^o
35844	-623-1003	- 4	6b ₁ ^o 1 ₁ ^o
35742	-521-1212	+ 1	6a ₁ ^o 7a ₁ ^o
35688	-785-1003	+ 2	12 ₁ ^o 1 ₁ ^o
35538	-1212-730	+ 6	7a ₁ ^o 10b ₁ ^o
35469	-2x1003	+ 1	1 ₂ ^o
35287	-1181-1003	- 3	9a ₁ ^o 1 ₁ ^o
35263	-1212 -1003	+ 4	7a ₁ ^o 1 ₁ ^o
35176	-1286-1003	-9	3 ₁ ^o 1 ₁ ^o
35055	-623-785-1003	-8	6b ₁ ^c 12 ₁ ^o 1 ₁ ^o
34851	-623 -2x 1003	+6	6b ₁ ^c 1 ₂ ^o
34760			
34673	-785 -2x1003	+10	12 ₁ ^o 1 ₁ ^o
34538	-1212 -730-1003	+ 9	7a ₁ ^o 10b ₁ ^o 1 ₁ ^o
34466	-3 x 1003	+ 1	1 ₃ ^o
34437			
34262	-1212-2x1003	+ 6	7a ₁ ^o 1 ₂ ^o
34074	-623 -785-2x1003	+14	6b ₁ ^o 12 ₁ ^o 1 ₂ ^o ?
33854	-623-3x1003	+ 6	6b ₁ ^o 1 ₃ ^o



Tableau II : Nombres d'onde des bandes du toluène
excitation : bande o-o du spectre d'absorption.

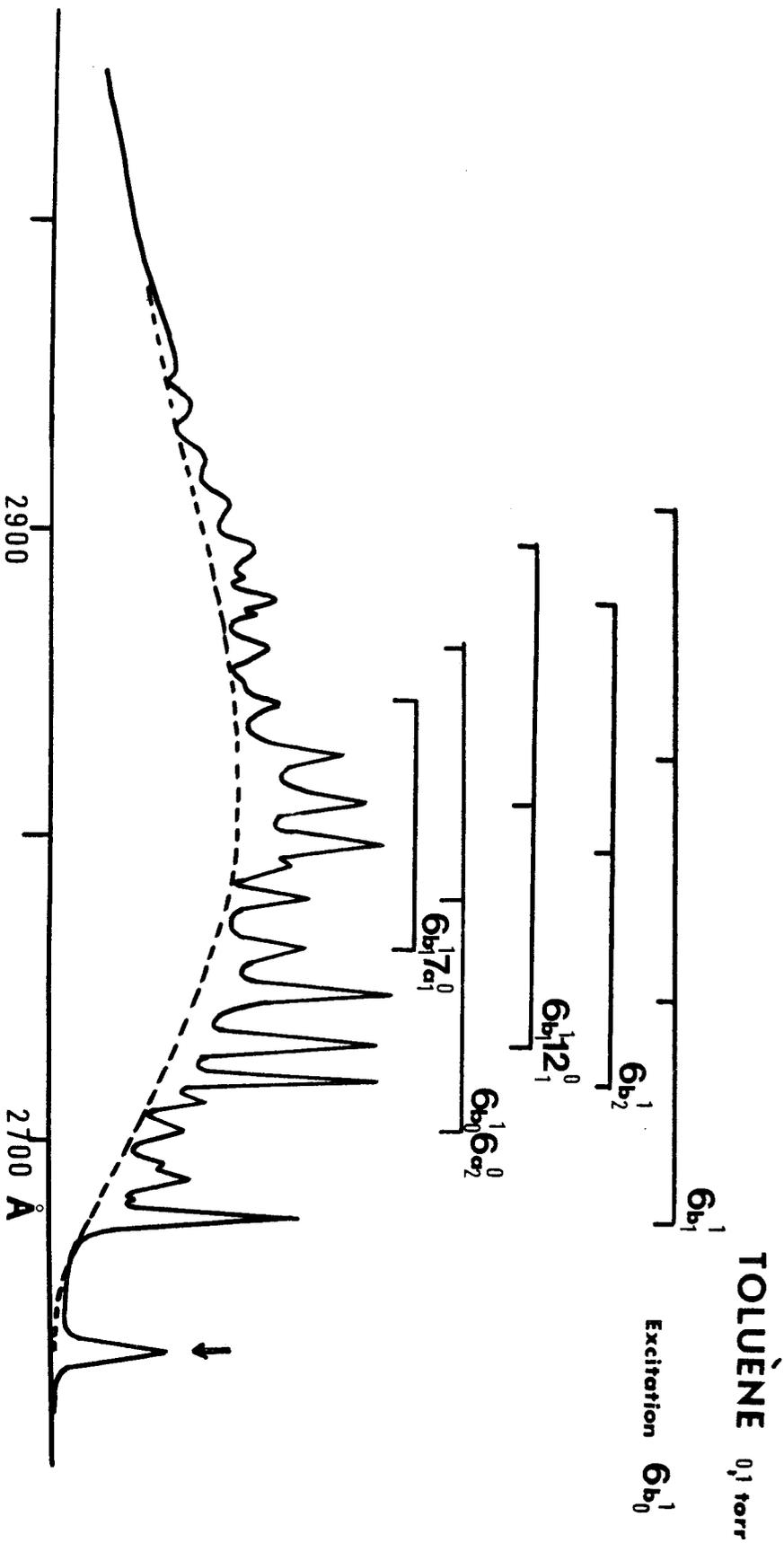


FIG 22

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution	ν_{exp} - ν_{calc}	Nomenclature
38005	0- 528	+ 3	6b ₀ ¹
37386	- 623	+ 4	6b ₁ ¹
37205			
37136			
36968	-2x521	+ 3	6b ₀ ¹ 6a ₂ ^c
36848			
36754	-2x623	- 5	6b ₂ ¹
36592	-623 -785	- 5	6b ₁ ¹ 12 ₁ ^o
36379	-623-1003	0	6b ₁ ¹ 1 ₁ ^c
36168	-623-1212	+ 2	6b ₁ ¹ 7a ₁ ^o
35961	-2x521-1003	+ 1	6b ₀ ¹ 6a ₂ ^c 1 ₁ ^o
35819			
35729	-2x623-1003		6b ₂ ¹ 1 ₁ ^o
35564	-623-785-1003		6b ₁ ¹ 12 ₁ ^o 1 ₁ ^c
35370	-623-2x1003	-7	6b ₁ ¹ 1 ₂ ^c
35172	-623-1212-1003	- 5	6b ₁ ¹ 7a ₁ ^c 1 ₁ ^c
34950	-2x521-2x1003	- 7	6b ₁ ¹ 6a ₂ ^c 1 ₂ ^o
34760	-2x623-2x1003	+ 7	6b ₂ ¹ 1 ₂ ^o
34580	-623-785-2x1003	-11	6b ₁ ¹ 12 ₁ ^c 1 ₂ ^o
34378	-623-3x1003	+ 5	6b ₁ ¹ 1 ₃ ^c

Tableau III : Nombre d'ondes des bandes du toluène
excitation: bande 6b¹ du spectre d'absorption



ANALYSE ET STRUCTURE DU SPECTRE

Nous constatons que les résultats établis sont en concordance avec ceux des auteurs (9, 11, 12, 13) ayant analysé le spectre du toluène soit par absorption, émission en fluorescence (excitation à l'aide d'une raie atomique intense : Hg 2537A).

Il est à remarquer dans les spectres de la molécule de toluène la prédominance des progressions dans le mode ν_1 totalement symétrique correspondant à la " dilatation " du noyau benzénique. (ce qui est également le cas pour la molécule de benzène).

Ces progressions sont bâties sur différentes origines :

-0° , $6a_1^\circ$, $6b_1^\circ$, 12_1° , $7a_1^\circ$, $6b_1^\circ$ 12_1° dans le cas des transitions à partir du niveau zéro de l'état excité :

$-6b_1^1$, $6b_1^1$ $6a_2^\circ$, $6b_2^1$, $6b_1^1$ 12_1° , $6b_1^1$ $7a_1^\circ$ dans le cas des transitions à partir du niveau $6b^1$ de l'état excité.

La vibration 12 de fréquence 785 cm^{-1} dans l'état fondamental intervient dans les bandes les plus intenses du spectre. Cette vibration est caractéristique de la liaison C-CH₃ qui perturbe la fonction d'onde purement électronique du noyau benzénique par interaction des électrons de ce noyau avec ceux du radical substituant CH₃.

Il apparaît également dans nos spectres les vibrations 6a (-514, +456) et 6b (-620, +528)* qui correspondent à la vibration dégénérée e_g⁺ (-606, +521) du benzène , cette dégénérescence n'existant plus grâce à la réduction du groupe de symétrie D_{6h} pour le benzène en C_{2v} pour le toluène.

Nous sous sommes limités dans cette étude à présenter deux spectres du toluène à partir de deux niveaux excités différents mais il nous était possible de déterminer toutes les fréquences des modes normaux de vibration par excitation successive de différents niveaux.

* Le signe - correspond à l'état fondamental et le signe + à l'état excité.

IV - SPECTRES DE FLUORESCENCE DE LA MOLECULE D'ANILINE

OBTENUS PAR EXCITATION DE DIFFERENTS NIVEAUX SPECIFIQUES

Nous avons excité les niveaux zéro, $6a^1$, I^1 et $6a^1 I^1$ de la molécule d'aniline. Les spectres obtenus s'étendent dans la région 2900-3300 Å et sont composés de bandes nettes se superposant à un fond continu peu intense.

L'apparence de ces spectres est nettement plus complexe que celle des spectres obtenus à partir de la molécule de benzène ou de toluène, en particulier il n'est pas possible d'y déceler par simple analyse visuelle des progressions simples comme c'était le cas pour les deux molécules précédemment citées.

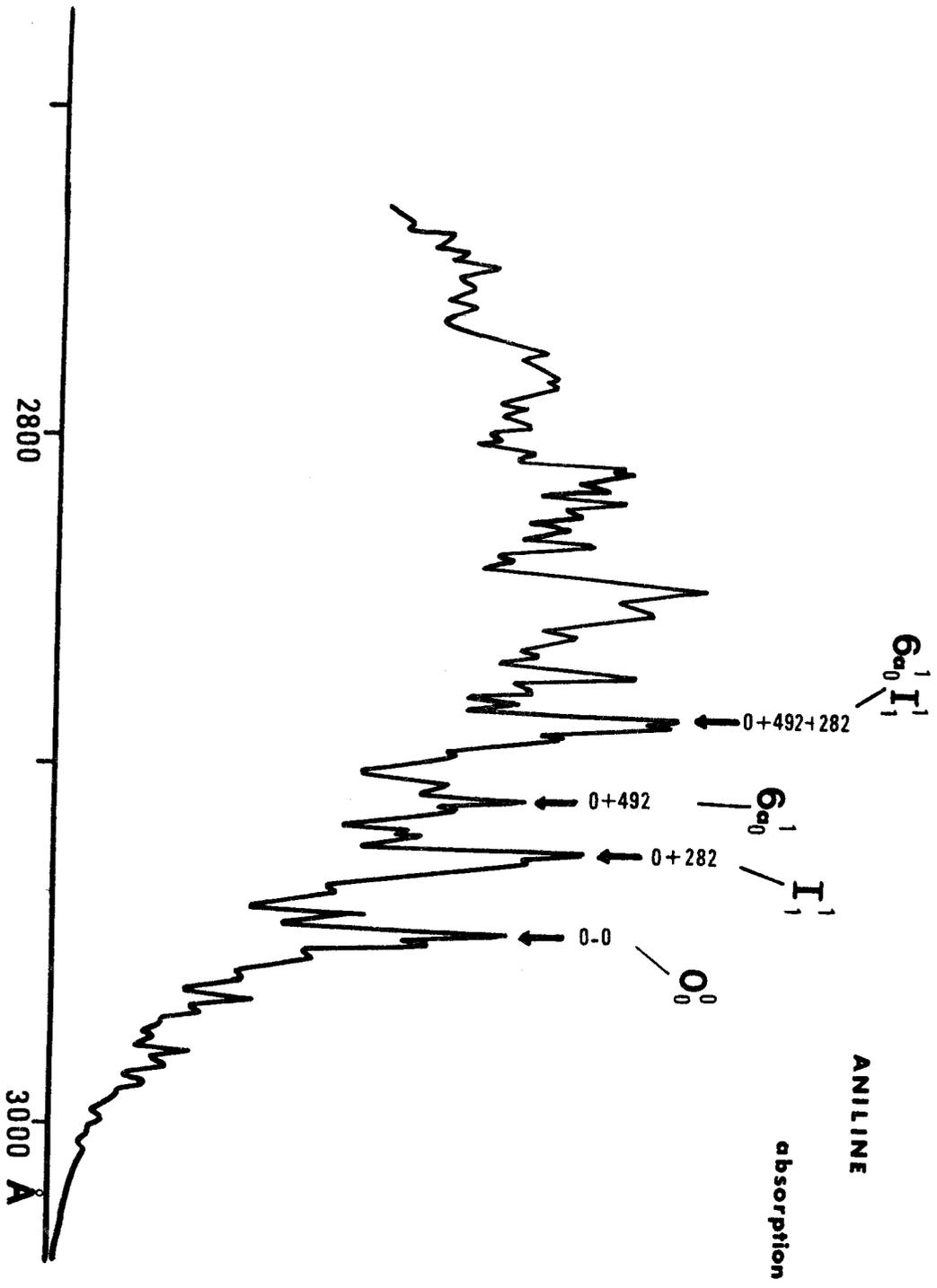
Le tableau I donne les fréquences des modes normaux de vibration utilisés par différents auteurs dans le spectre de la molécule d'aniline obtenu soit par absorption (Ginsburg et Matsen (14), émission (Kahane Paillous (16) ou fluorescence obtenue à l'aide d'une raie atomique (Vartanian (15)). Nous avons marqué d'une astérisque les fréquences que nous avons utilisées pour classer nos spectres; les nombres d'onde des bandes ainsi que les modes de vibration correspondants sont indiqués dans les tableaux II, III, IV et V.

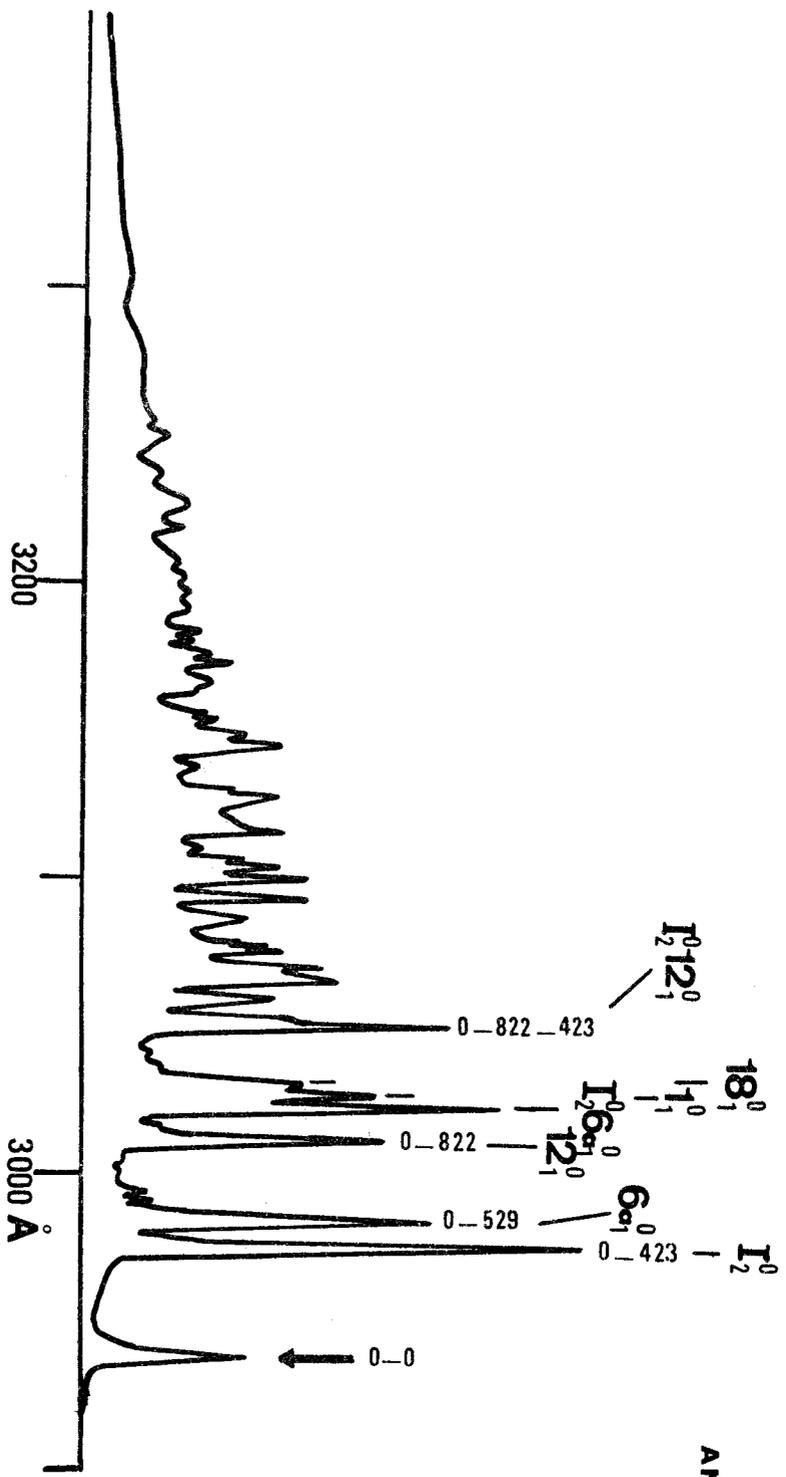
Symétrie	Etat fondamental A ₁			Etat excité B ₁	
	Absorption Ginsburg et Matsen (14)	Fluorescence Vartanian (15)	Emission Kahane Paillous (16)	Absorption	Emission
α	231	232 *	232*	62	
Symétrie A ₁					
1	--	990	997*	953	953
6a	531	531	527*	492	492
7a	-	-	1276*	1184	1184
9a	-	-	1157*	-	-
12	-	821	822*	797	797
18a	-	1032	1025*	-	960
Symétrie A ₂					
10a	-	-	810*	717*	717*
16a	423	422	421*	{ 282 292*	{ 282? 292?*
17a	-	-	978*	-	891?
Symétrie B ₁					
6b	-	-	615*	567	567
9b	-	-	1175?*	-	-
18b	--	-	375 *	338 *	338 *
Sym. A ₁ B ₁ ?					1507 ?*

Tableau I : Fréquences en cm⁻¹ des vibrations normales de l'aniline actives dans les spectres électroniques



BUS
LILLE





ANILINE
0.1 torr

EXCITATION : O_0^0

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Attribution	$\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{calc}}$	Nomenclature
34033			0°
33621	-423	+ 11	I ₂ ^o
33516	-529	+ 12	6a ₁ ^o
33217	-822	- 6	12 ₁ ^o
33096	-423-529	+ 15	I ₂ ^o 6a ₁ ^o
33048	-990	+ 5	1 ₁ ^o
33010	-1029	+ 1	18a ₁ ^o
32788	-423-822	0	I ₂ ^o 12 ₁ ^o
32750	-1286	+ 3	7 ₁ ^o
32684	-529-822	+ 2	6a ₁ ^o 12 ₁ ^o
32622	-423-990	+ 2	I ₀ ² 1 ₁ ^o
32570	-423-1029	+ 11	I ₀ ² 18a ₁ ^o
32516	-990-529	+ 2	6a ₁ ^o 1 ₁ ^o
32485	-529-1029	+ 10	6a ₁ ^o 18a ₁ ^o
32399	-2x822	+ 10	12 ₂ ^o
32336	-423-1286	+ 8	I ₂ ^o 7 ₁ ^o
32265	-423-529-822	+ 6	I ₂ ^o 6a ₁ ^o 12 ₁ ^o
32219	-822-990	- 2	12a ₁ ^o 1 ₁ ^o

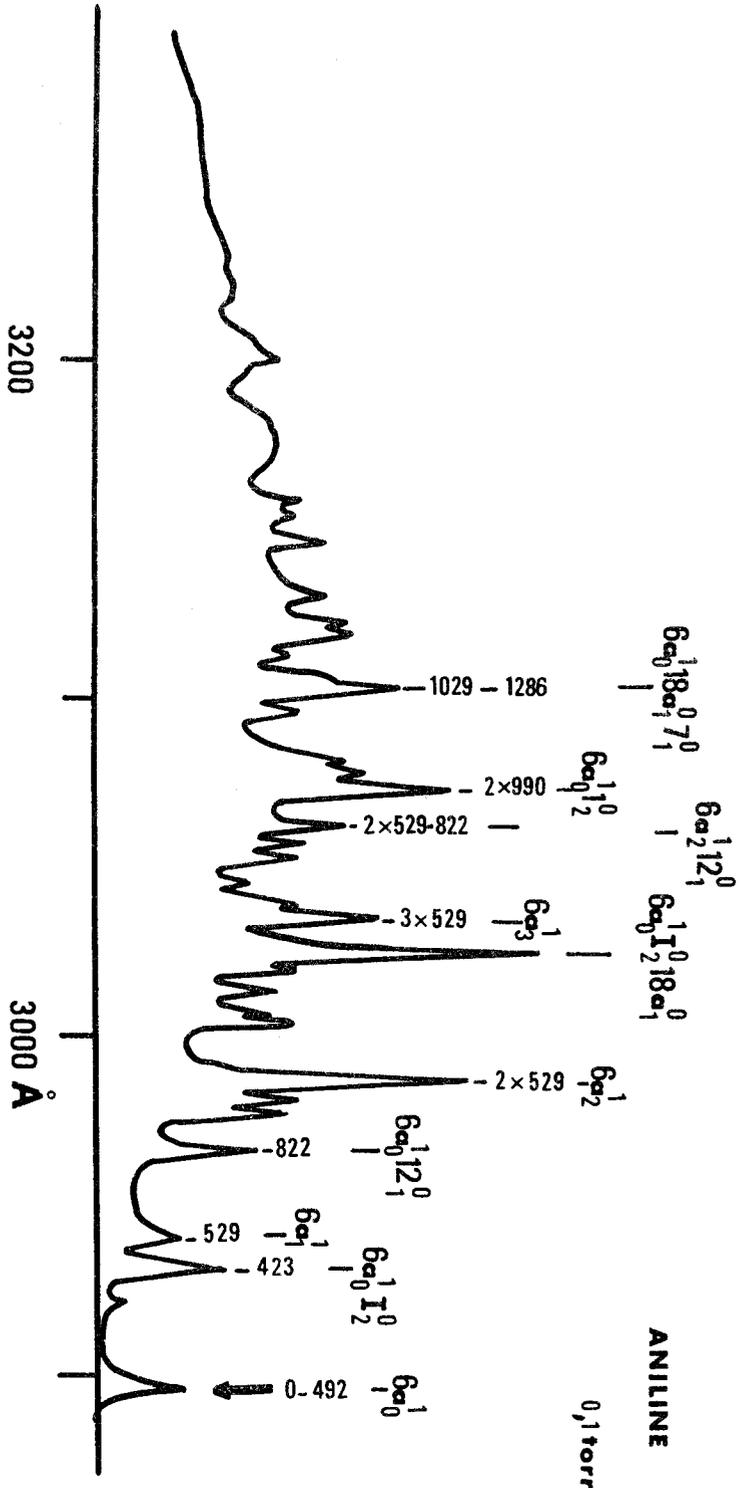
Tableau II: Nombre d'ondes des bandes de l'aniline excitation: bande 0₀^o du spectre d'absorption.



Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Attribution	ν_{exp} - $\nu_{\text{calc.}}$	Nomenclature
32191	-822-1029	+ 9	12 ₁ ^o 18 ₁ ^o
32094	-423-529-990	+ 3	I ₂ ^o 6a ₁ ^o 1 ₁ ^o
31975	-2x1029	0	18a ₂ ^o
31873	-529-2x822	+ 13	6a ₁ ^o 12 ₂ ^o
31801	-423-822-990	+ 3	I ₂ ^o 12 ₁ ^o 1 ₁ ^o
	-423-529-1286	+ 6	I ₂ ^o 6a ₁ ^o 7 ₁ ^o
31764	-990-1286	+ 7	7a ₁ ^o 1 ₁ ^o
31520	-423-2x529-1029	- 3	I ₂ ^o 6a ₂ ^o 18 ₁ ^o

Tableau II (suite)





EXCITATION: Ga_0^1

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Attribution	$\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{calc}}$	Nomenclature
34524			$6a_0^1$
34222			
34111	-423	+ 10	$6a_0^1 I_2^0$
33997	-529	+ 2	$6a_1^1$
33709	-822	+ 7	$6a_0^1 12_1^0$
33584	-423-529	+ 12	$6a_1^1 I_2^0$
33536	-990	+ 2	$6a_0^1 1_1^0$
33469	-2x529	+ 3	$6a_2^1$
33280	-423-822	+ 1	$6a_0^1 I_2^0 12_1^0$
33251	-1286	+ 13	$6a_0^1 7_1^0$
33175	-529-822	+ 2	$6a_1^1 12_1^0$
33060	-423-1029	+ 12	$6a_0^1 I_2^0 18a_1^0$
32943	-3x529	+ 6	$6a_3^1$
32904			
32829	-423-1286	+ 14	$6a_0^1 I_2^0 7_1^0$
32750	-423-529-822	0	$6a_1^1 I_2^0 12_1^0$
32706	-822-990	+ 6	$6a_0^1 1_1^0 12_1^0$
32651	-2x529-822	+ 7	$6a_2^1 12_1^0$
32536	-2x990	- 8	$6a_0^1 1_2^0$
32476	-2x1029	+ 10	$6a_0^1 18a_2^0$
32443	-2x529-1029	+ 6	$6a_2^1 18a_1^0$

Tableau III: Nombre d'ondes des bandes de l'aniline

Excitation: Bande $6a_1^1$ du spectre d'absorption.



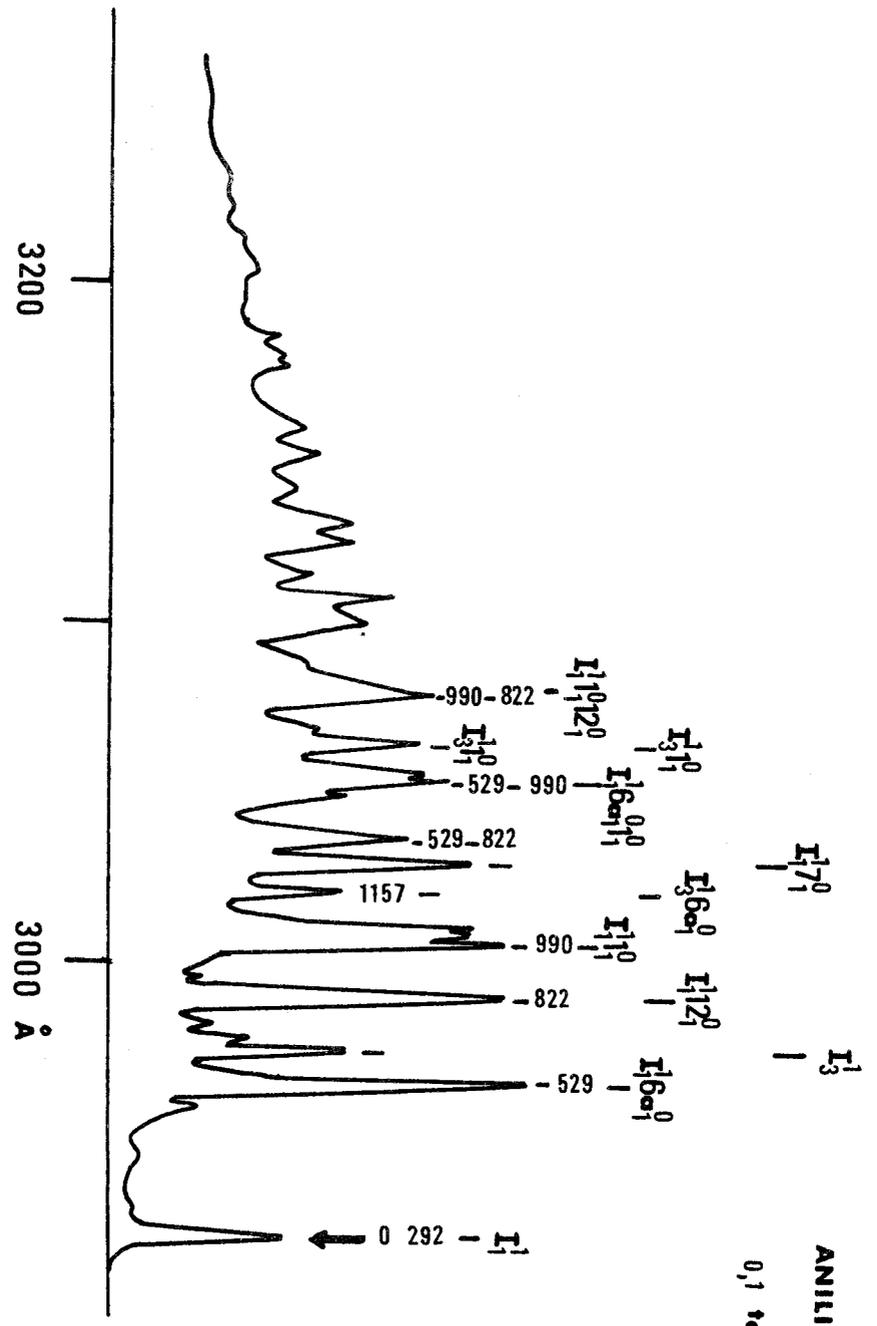
Nombres d'ondes (cm ⁻¹)	Attribution	$\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{calc.}}$	Nomenclature
32288	-423-990-822	+ 1	6a ¹ I ₂ 1 ₁ 12 ₁
32223	-1029-1286	+ 14	6a ¹ 18a ₁ 7 ₁
32114	-3w529-822	+ 1	6a ¹ ₃ 12 ₁
32056	-3x822	+ 2	6a ¹ 12 ₃
32009	-2x990-529	- 6	6a ¹ ₁ 1 ₂
31937	-3x529-990	+ 10	6a ¹ ₃ 1 ₁

Tableau III (suite)





ANILINE
0.1 torr



Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Attribution	$\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{calc}}$	Nomenclature
34325			I_1^1
33799	-529	+ 3	$I_1^1 6a_1$
33684	-650	+ 7	I_3^1
33510	-822	+ 7	$I_1^1 12_1$
33336	-990	+ 1	$I_1^1 1_1$
33302	-1029	+ 6	$I_1^1 18a_1$
33281	-2x529	+ 14	$I_1^1 6a_2$
33159	-650-529	+ 13	$I_3^1 6a_1$
33070 ?	-1286	+ 31 ?	$I_1^1 7_1$
32989	-529-822	+ 15	$I_1^1 6a_1 12_1$
32806	-529-990	0	$I_1^1 6a_1 1_1$
32782	-529-1029	+ 15	$I_1^1 6a_1 18_1$
32688	{ -2x822	+ 7	$I_1^1 12_2$
	{ -650-990	+ 3	$I_3^1 1_1$
32530 (large)	{ -990-822	+ 17	$I_1^1 1_1 12_1$
	{ -529 -1286	+ 20	$I_1^1 6a_1 7_1$
32295	{ -990-1029	- 11	$I_1^1 1_1 18a_1$
	{ -990-2x529	+ 18	$I_1^1 1_1 6a_2$
32238	-1029-2x529	0	$I_1^1 18a_1 6a_2$
32163	-529-2x822	+ 11	$I_1^1 6a_1 12_1$
32069	-1286-990	+ 20 ?	$I_1^1 1_1 7_1$
32006	-1029-1286	+ 4	$I_1^1 18a_1 7_1$

Tableau IV: Nombre d'ondes des bandes de l'aniline

excitation: bande I_1^1 du spectre d'absorption.

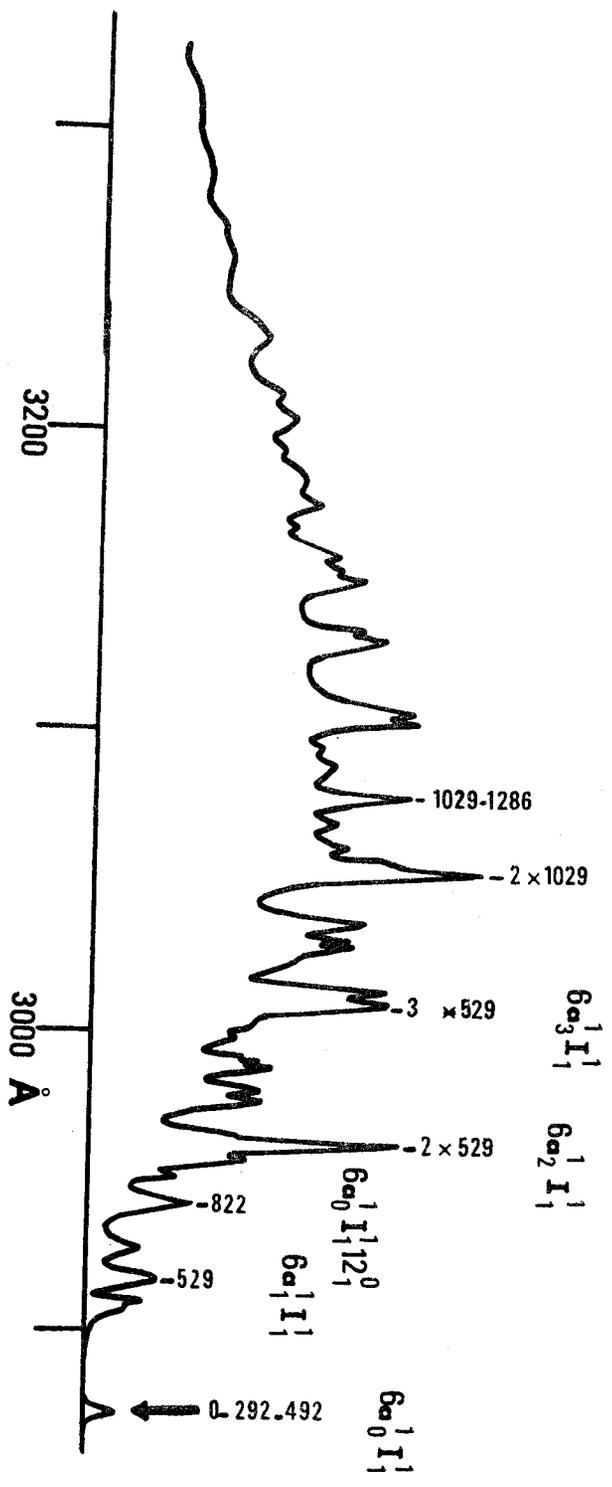


$6a_0^1 I_1^1 18a_1^0 7_1^0$

$6a_0^1 I_1^1 18a_2^0$

ANILINE

0.1 torr



EXCITATION $6a_0^1 I_1^1$

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Attribution	$\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{calc.}}$	Nomenclature
34814			$6a_0^1 I_1^1$
34285	-529	0	$6a_1^1 I_1^1$
34162	-650	+ 2	$6a_0^1 I_3^1$
33988	-822	- 4	$6a_0^1 I_1^1 12_1^0$
33813	-990	-11	$6a_0^1 I_1^1 1_1^0$
33764	-2x529	+ 8	$6a_2^1 I_1^1$
33592			
33561			
33472	-529-822	+ 9	$6a_1^1 I_1^1 12_1^0$
33449			
33238	-3x529	+11	$6a_3^1 I_1^1$
33194	-650-990	+ 20?	$6a_0^1 I_3^1 1_1^0$
33031			
33004	$\left\{ \begin{array}{l} -1286-529 \\ -822-990 \end{array} \right.$	+ 5	$6a_1^1 I_1^1 7_1^0$
		+ 2	$6a_0^1 I_1^1 12_1^0 1_1^0$
32944	-2x529-822	+10	$6a_2^1 I_1^1 12_1^0$
32901	-650-1286	+23 ?	$6a_0^1 I_3^1 7_1^0$
32759	-2x1029	+ 3	$6a_0^1 I_1^1 18a_1^0$
32584			
32495	-1029-1286	- 4	$6a_0^1 I_1^1 18a_1^0 7_1^0$

Tableau V: Nombre d'ondes des principales bandes de l'aniline
excitation: bande $6a_1^1 I_1^1$ du spectre d'absorption



Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Attribution	$\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{calc}}$	Nomenclature
32238	-1029-1286	- 4	$6a_{\text{O}}^1 I_1^1 7_1^{\text{O}}$
32201	-650-2x990	+ 17 ?	$6a_{\text{O}}^1 I_3^1 1_1^{\text{O}}$
31955	-822-2x1029	+ 15 ?	$6a_{\text{O}}^1 I_1^1 12_1^{\text{O}} 18a_2^{\text{C}}$
31751	-3x1029		$6a_{\text{O}}^1 I_1^1 18a_3^{\text{O}}$

Tableau V (suite)



ANALYSE ET STRUCTURE DU SPECTRE

De nombreux travaux: étude de la relaxation du moment dipolaire (20), mesures de la constante de Kerr (21), moment dipolaire du phényl diamine (22) trouvé égal à 1,23 D permettent de penser que la molécule d'aniline n'est pas plane à l'état fondamental. Brand, Williams et Cook (23) ont montré qu'il existait un angle d'environ 46° entre la liaison noyau benzénique atome d'azote et le plan du groupement NH_2 dans l'état électronique fondamental. Ils ont également montré que la vibration du groupement NH_2 est fortement anharmonique dans l'état fondamental (courbe de potentiel présentant deux minimums) ainsi que dans l'état électronique supérieur où la courbe de potentiel présente toujours deux minimums mais avec un maximum très peu marqué correspondant à une configuration quasi-plane de la molécule.

La molécule d'aniline non plane n'est pas rigide et possède quatre configurations symétriques équivalentes obtenues par une rotation interne autour de la liaison noyau benzénique-atome d'azote ou par "inversion" de la structure pyramidale. Elle n'a donc qu'un élément de symétrie: le plan perpendiculaire au plan du noyau et appartient ainsi au groupe de symétrie C_s .

De manière à distinguer les sous niveaux provenant de ces quatre configurations équivalentes, Brand, Williams et Cook utilisent un groupe d'ordre supérieur G_8 et montrent que le premier état excité de l'aniline est de type B_{3g} , l'état fondamental étant de type A_g ; la transition est donc du type $B_{3g} \rightarrow A_g$

Nous avons pris pour nombre d'ondes de la bande de transmission électronique pure la valeur 34033 cm^{-1} .

Le classement du spectre de la molécule d'aniline a pu être établi à partir des modes normaux suivant (les fréquences étant données à l'état fondamental) :

mode 7 :	$\nu = 1286 \text{ cm}^{-1}$
mode 18 a :	$\nu = 1029 \text{ cm}^{-1}$
mode 1 :	$\nu = 990 \text{ cm}^{-1}$
mode 12 :	$\nu = 822 \text{ cm}^{-1}$
mode 6a :	$\nu = 529 \text{ cm}^{-1}$

Le mode dit d' "inversion" (dénommé I dans la nomenclature fournit des transitions :

soit I_2^0 :	$\nu = 423 \text{ cm}^{-1}$
soit I_3^1	$\nu = 650 \text{ cm}^{-1}$

ainsi que leurs combinaisons.

Remarque: les numéros des modes correspondent à la classification de Wilson pour le benzène.

Dans le cas de la molécule de toluène la vibration dégénérée e_g^+ (-606, +521) du benzène se dédouble en deux vibrations:

- 6a (-527) totalement symétrique
- 6b (-615) de symétrie B_1

Nous n'avons pu identifier avec certitude dans les spectres de la molécule d'aniline que la vibration 6a (529) correspondante qui donne naissance à des bandes de forte intensité relative (les transitions dues à l'excitation d'un ou plusieurs quanta d'une vibration totalement symétrique se traduisent par des intensités relatives importantes).

Nous constatons que les quatre modes caractéristiques des vibrations du noyau benzénique: 6a, 7 et 12 et de sa dilatation. 1 sont relevés dans nos spectres avec des fréquences voisines de celles trouvées pour le benzène et le toluène.

V - SPECTRES DE FLUORESCENCE DE LA MOLECULE DE NAPHTALENE

Nous présentons dans les pages suivantes quelques résultats obtenus par l'excitation de niveaux déterminés de la molécule de naphthalène.

Cette molécule appartient au groupe de symétrie D_{2h} et possède 48 modes normaux de vibration dont 20 sont actifs en infrarouge, 24 en Raman et 4 inactifs. Pour désigner ces modes normaux nous utiliserons la nomenclature suggérée par Hollas (13), c'est-à-dire qu'un nombre associé au symbole de symétrie désigne le mode normal de vibration; ce nombre est affecté d'un indice supérieur indiquant le nombre de quanta de vibration excités dans l'état supérieur et d'un indice inférieur indiquant le nombre de quanta de vibration dans l'état fondamental.

Les transitions intervenant dans les spectres de la molécule de Naphthalène se font entre le premier et deuxième état singulet excité et l'état fondamental:

- transition ${}^1B_{2u} \rightarrow {}^1A_{1g}$ polarisée suivant le grand axe de la molécule.

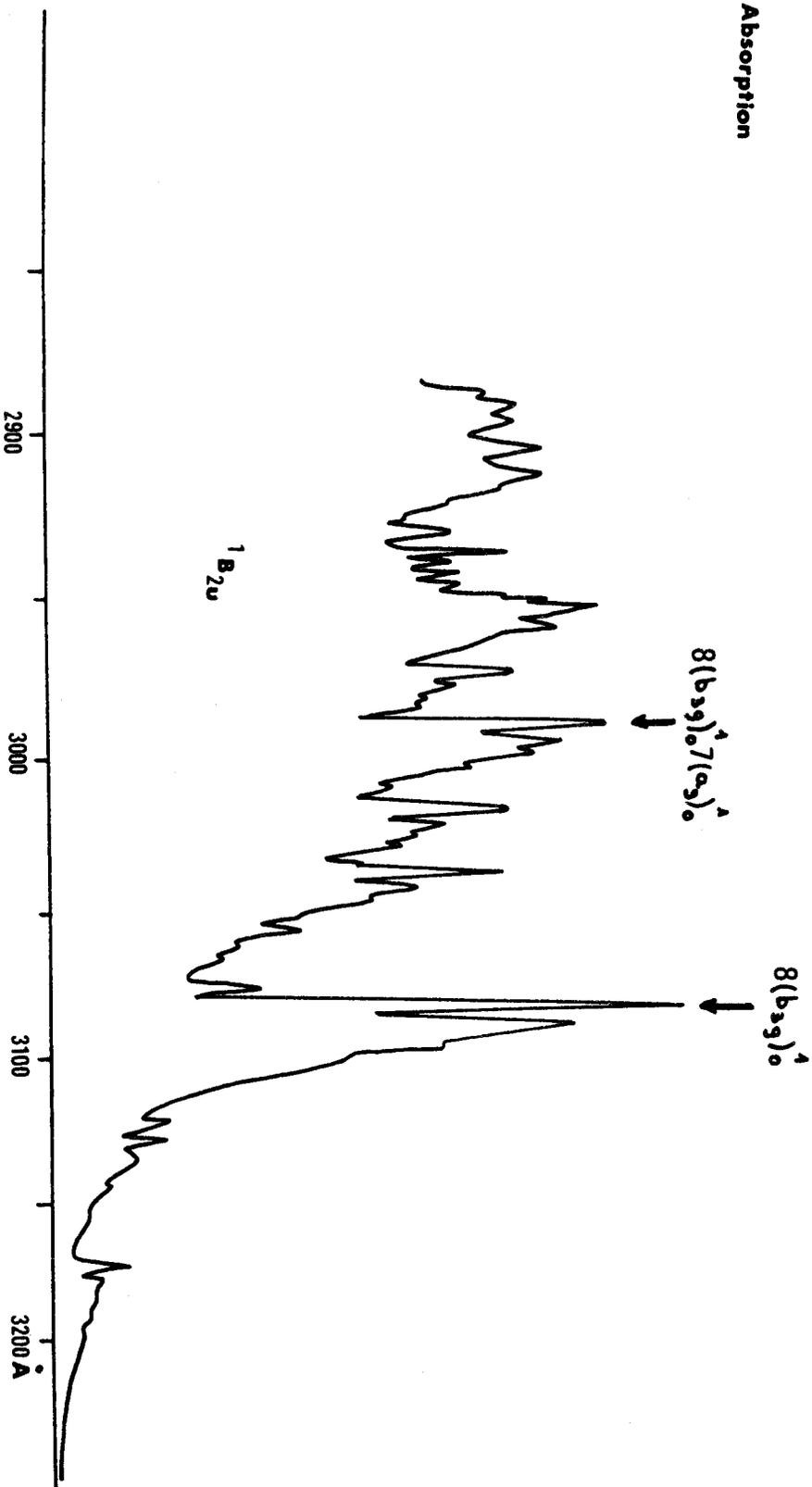
- transition ${}^1B_{3u} \rightarrow {}^1A_{1g}$ polarisée suivant le petit axe de la molécule.

La figure 1 montre le spectre d'absorption de la molécule de naphthalène dont la structure apparaît en bandes distinctes, les flèches indiquant les bandes irradiées pour l'obtention des spectres de fluorescence de la figure 2.



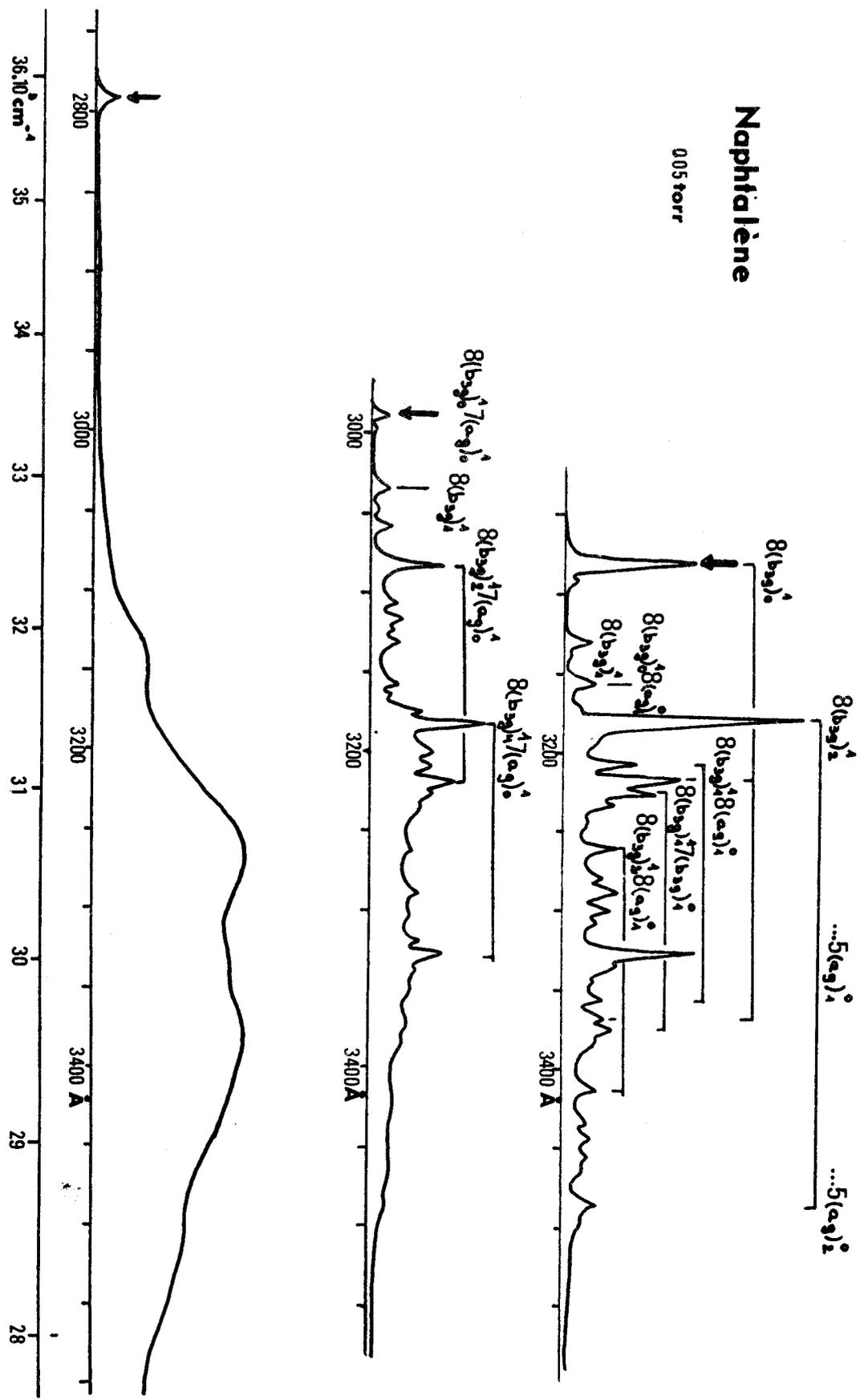
Naphtalène

Absorption



Naphtalène

005 torr



Ce spectre d'absorption a été enregistré à faible résolution; or des études à résolution plus élevée (19) ont relevé que du côté du rouge de chaque bande principale se situent des bandes de séquences espacées de 10 cm^{-1} . Cette séquence provient de la vibration ($+ 171, - 181 \text{ cm}^{-1}$). Ainsi lorsqu'on irradie avec une largeur de bande égale à 40 cm^{-1} on excite à la fois deux membres de cette séquence. C'est-à-dire que des niveaux se situant à 171 cm^{-1} ou $2 \times 171 \text{ cm}^{-1}$ du niveau principal sont également excités.

Les spectres de la figure 2 ont été obtenus en irradiant les niveaux vibroniques $3 (b_{3g})^1$ et $3 (b_{3g})^1 7 (a_g)^1$ situés respectivement à 438 et 1425 cm^{-1} du niveau 0° .

On constate dans ces spectres que les bandes les plus intenses sont polarisées suivant le petit axe de la molécule et non suivant le grand axe comme pour la bande 0° .

Ces bandes sont dues à des transitions dans lesquelles un nombre impair de quanta de vibration de symétrie b_{3g} est excité.

Les spectres sont formés de progressions (cf. figure 2) dans le mode $5(a_g)$ dont la fréquence dans l'état fondamental est de 1380 cm^{-1} .

La remarque faite précédemment à propos du spectre d'absorption explique la structure des spectres d'émission en bandes discrètes superposées à un fond continu.

En effet les spectres de fluorescence présentés résultent de transitions à partir d'un niveau simple directement excité (bandes discrètes) mais également de transitions à partir de niveaux vibroniques plus compliqués (fond continu) provenant du recouvrement de séquences dans le spectre d'absorption.

L'excitation de la bande 0_0^0 de l'état S_2 (${}^1B_{3u}$) mène à l'observation d'un spectre diffus dans lequel on ne distingue plus de bandes nettes. Un spectre semblable avait déjà été obtenu par M. Stockburger (4) par excitation du deuxième état singulet à l'aide de la raie 2537 Å du mercure. Il avait alors été supposé qu'un processus de conversion interne à la molécule avait lieu de l'état S_2 vers un niveau vibroniquement dégénéré de l'état S_1 à partir duquel se produisait l'émission. L'apparence diffuse de ce spectre s'explique ainsi par un excès d'énergie de vibration qui se retrouve dans l'état S_1 .

C O N C L U S I O N

Cette méthode d'obtention des spectres de molécules polyatomiques ouvre de larges possibilités d'étude. Nous avons constaté dans l'étude présente une simplification notable des spectres d'émission du fait de l'excitation précise de niveaux vibroniques spécifiques permettant une recherche moins laborieuse et parfois moins problématique des modes de vibration.

Nous n'avons profité dans ce travail que d'un des principaux avantages apportés par cette méthode. Nous pourrions l'utiliser de la même manière pour approfondir l'analyse des perturbations des niveaux supérieurs par les états voisins.

Nous envisageons pour notre part une application possible de cette méthode à des molécules plus simples, par exemple di ou triatomiques.

REFERENCES

- (1) PARMENTER, Department of Chemistry, Indiana University, Bloomington
- (2) LALLEMAND (1962); RODMAN and SMITH (1963); BARTON, BARNABY and JASANI (1964); GADSDEN (1965); SHARPE (1966)
- (3) ORTEC incorporated, 100 Midland Road OAK RIDGE, TENN 37830
- (4) - C.S. PARMENTER and M.W. SCHUYLER J.C.P. vol. 52, n°10 (1970)
- M. STOCKBURGER Z. Physik. Chem. 35 1962)
- C.S. PARMENTER and Anne H. WHITE J.C.P. vol. 50 n°4 (1968)
- CALLOMON, DUNN and MILLS Phil. Trans. Roy. Soc. London
A. 259.499 (1966)
- G.B. KISTIAKOWSKY and C.S. PARMENTER J.C.P. vol. 42 n° 8 (1965)
- (5) H.F. KEMPER and M. STOCKBURGER:
Vibrational Relaxation in the first excited singlet state of benzène,
toluène and Naphtalène (to be published)
- (6) M. STOCKBURGER. Ber BUNSENGES. Physik. Chem. 72,151 (1968)
- (7) SELINGER and WARE J.C.P. 52,5482 (1970)
- (8) H. SPONER and S.H. WOLLMAN J.C.P. 9, 316 (1941)
- (9) PITZER and SCOTT, J. Am. Chem. Soc. 65, 803 (1943)
- (10) HERZBERG: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic molecules,
D. VAN NESTRAND New York 1945
- (11) GINSBURG, MATSEN and ROBERTSON, J.C.P. 14,511 (1946)
- (12) BASS, J.C.P. 18,1403 (1950)
- (13) KAHANE PAILLOUS et LEACH, J. Chimie Physique 55,439 (1958)
- (14) GINSBURG et MATSEN, J. Chimie Physique 13, 167 (1945)

- (15) VARTANIAN IZVEST. Akad. Nauk SSSR 41,(1938)
- (16) KAHANE PAILLOUS, J. Chimie Physique 52,587 (1960)
- (17) G. HERZBERG: Molecular Spectra and Molecular Structure
D. VAN NOSTRAND Company (1966)
- (18) J.M. HOLLAS, J. Molec. Spect. 9, 138 (1962)
- (19) D.P. CRAIG, J.M. HOLLAS, M.F. Redies and SC. Wait
Phil. Trans. Roy. Soc. A 253,543 (1961)
D.E. FREEMAN, J. Molec. Spect. 6, 305 (1961)
- (20) T.J. BHATTACHARYYA, Indian. J. Phys. 36,533 (1962)
- (21) M. ARONEY and R.J.W. LEFEVRE, J. Chem. Soc. p.2775,(1956)
- (22) A. WEISSBERGER and P. SANCEWALD, Z. Phys. Chem. , 35 237 (1929)
- (23) JOHN C.D. BRAND, DENIS, R. WILLIAMS and THOMAS, K. COOK
J. Molec. Spectr. 20, 359 (1966)

TABLE DES MATIERES

	page
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I</u>	
<u>DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX</u>	
A) Arc au Xénon	4
B) Monochromateur d'excitation	10
C) Enceinte d'absorption et de fluorescence	10
D) Détection	15
E) Electronique du compteur de photons	16
F) Installation à vide	20
G) Mode opératoire	22
<u>CHAPITRE II</u>	
A) Simplification des spectres. Spectres de la molécule de benzène	24
B) Sections efficaces pour la désactivation de niveaux vibroniques spécifiques de l'état excité ${}^1B_{2u}$ de la molécule de benzène par collisions	30
<u>CHAPITRE III</u>	
Spectres de fluorescence de la molécule de toluène obtenus par excitation des niveaux zéro et $6 b^1$ de l'état excité.	36

TABLE DES MATIERES
(suite)

	Page
<u>CHAPITRE IV</u>	
Spectres de fluorescence de la molécule d'aniline obtenus par excitation des niveaux zéro, $6a^1$, I^1 et $6a^1 I^1$ de l'état excité.	47
<u>CHAPITRE V</u>	
Spectres de fluorescence de la molécule de Naphtalène	64
<u>CONCLUSION</u>	69
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	70

