

N° d'ordre : 375



50376  
1973  
245

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

50376  
1973  
245

## THESE

présentée

à l'Université des Sciences et Techniques de Lille

pour obtenir

le titre de Docteur de Spécialité Chimie Physique

par

Régine FONTAINE-DEMARY

REACTIONS CHIMILUMINESCENTES DE L'AZOTE  
A L'ETAT TRIPLET SUR DES COMPOSES AROMA-  
TIQUES A BASSES TEMPERATURES.

Membres du Jury	MM. GOUDMAND	Président
	LOUCHEUX	Examineur
	Mle DESSAUX	Rapporteur

Soutenue le 10 AVRIL 1973

M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M.	MONTREUIL Jean	Chimie Biologie
M.	POUZET Pierre	Informatique
Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée
M.	VAILLAND Jean	Mathématiques
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	VIVIER Emile	Biologie Animale
M.	WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M.	WERTHEIMER Raymond	Physique Générale

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M.	BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M.	DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1 <sup>er</sup> Cycle
M.	FLATRES Pierre	Géographie
M.	LEBRUN André	Electronique
M.	LINDER Robert	Botanique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	PARREAU Michel	Mathématiques
M.	PRUDHOMME Rémy	Sciences Economiques
M.	SAVART Jean	Chimie Générale
M.	SCHALLER François	Zoologie
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
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
Mlle	MARQUET Simone	Mathématiques
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M.	ADAM Michel	Economie Politique
M.	ANDRE Charles	Mathématiques et Statistiques
M.	ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M.	AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M.	BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M.	BILLARD Jean	Physique
M.	BKOUICHE Rudolphe	Mathématiques
M.	BOILLY Bénoni	Zoologie
M.	BONNEMAN Jean-Louis	Biologie Végétale
M.	BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M.	BRIDOUX Michel	Chimie
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial

M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Analyse Numérique
M. CHOQUET Marcel	Biologie Appliquée
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean-Paul	Electrotechnique
M. DEBRABANT Pierre	Instrumentation Physique
M. ESCAIG Bertrand	Physique
Mme EVRARD Micheline	Chimie
M. FAIDHERBE Jacques	Psychophysiologie
M. FONTAINE Jacques	Génie Electrique
M. FROELICH Daniel	Chimie
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	Mathématiques Appliquées
M. JOLY Robert	Biologie (Amiens)
M. JOURNEL Gérard	Physique Appliquée
Mlle 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	Gestion
Mlle LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	Chimie
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Mesures Industrielles
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Macromoléculaire
M. MAES Serge	Physique
Mme MAILLET Monique	Automatique
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Instrumentation Chimique
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTURLE Bernard	Biologie Végétale
M. MUSSCHE Guy	Economie Et Sociologie d'Entreprises
M. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M. OUZIAUX Roger	Construction Mécanique
M. PANET Marius	Physique Industrielle
M. PAQUET Jacques	Géotechnique
M. PARSY Fernand	Mathématiques Appliquées
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Automatique non linéaire
M. RACZY Ladislas	Physique Industrielle et Radioélectricité

Mme RENVERSEZ Françoise  
M. ROUSSEAU Jean-Paul  
M. ROYNETTE Bernard  
M. SALMER Georges  
M. SEGUIER Guy  
M. SIMON Michel  
M. SMET Pierre  
M. SOMME Jean  
Mlle SPIK Geneviève  
M. THOMAS Daniel  
M. TOULOTTE Jean-Marc  
M. TREANTON Jean-René  
M. VANDORPE Bernard  
M. VILETTE Michel  
M. WATERLOT Michel  
Mme ZINN JUSTIN Nicole

Sciences Economiques  
Physiologie Animale  
Mathématiques  
Radio-Electricité et Electronique  
Electronique  
Psychologie  
Physique  
Géographie  
Chimie Biologie  
Chimie Minérale Appliquée  
Informatique  
Psychologie  
Chimie Minérale  
Génie Mécanique  
Géologie  
Mathématiques

Ce travail a été effectué au LABORATOIRE DE PHYSICO-CHIMIE  
DES MOLECULES EXCITEES ET DES RADICAUX LIBRES, sous la Direction de  
Monsieur le Professeur P. GOUDMAND.

Je le prie de trouver ici l'expression de ma sincère gratitude  
pour l'intérêt constant avec lequel il a bien voulu suivre et guider ces  
recherches.

Je suis très reconnaissante à Monsieur le Professeur LOUCHEUX  
de m'avoir fait l'honneur de participer à mon Jury.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Mademoiselle  
O. DESSAUX, Maître-Assistante, qui a suivi ce travail jusqu'à son achèvement  
en me faisant bénéficier de son expérience. Ses conseils m'ont été très  
profitables.

Enfin, je remercie sincèrement mes camarades de Laboratoire  
pour l'aide qu'ils n'ont cessé de m'accorder.

## INTRODUCTION GENERALE

L'azote triplet réagit sur des surfaces gelées d'hydrocarbures aromatiques en donnant lieu à des chimiluminescences de longue durée de vie. Ces réactions sont mises en évidence par O. DESSAUX, avec le benzène et deux de ses dérivés : le fluorobenzène et le chlorobenzène.

Ces luminescences sont attribuées à des transitions triplet-singulet d'un complexe de transfert de charge entre l'hydrocarbure et l'azote  $\text{Hy}^{\pm} \text{N}_2^{\mp}$ .

La comparaison entre le spectre de phosphorescence de l'hydrocarbure et le spectre obtenu dans la réaction avec  $\text{N}_2$  (T), n'est possible que pour le benzène, les spectres de phosphorescence des deux dérivés halogénés n'ayant jamais été observés.

Il nous semble alors intéressant d'étendre cette étude à un autre composé dont le spectre de phosphorescence est bien connu : le biphenyle.

Les réactions de  $\text{N}_2$  (T) avec le paradichlorobenzène et la pyridine permettent d'envisager l'influence du groupe de symétrie auquel appartient la molécule.

D'autre part l'observation dans la réaction  $\text{N}_2$  (T) -  $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$  (composé aromatique dont l'absence de phosphorescence est signalée dans la littérature), d'un spectre attribué à la transition T-S d'un complexe de transfert de charge, nous incite à rechercher le lien existant entre les transitions T-S du complexe de transfert de charge et de l'hydrocarbure. A cet effet les réactions avec  $\text{N}_2$  (T) des hydrocarbures suivants ont envisagées : biphenyle, paradichlorobenzène, pyridine, 3-cyanopyridine.

Avant d'aborder l'étude spectroscopique de ces dernières (chap III), il nous paraît utile de rappeler certaines notions théoriques nécessaires à la compréhension de ce travail (chap I) et de décrire les dispositifs expérimentaux utilisés (chap II).

CHAPITRE I

NOTIONS THEORIQUES

I - TRANSITIONS

1) Intensité d'une transition

L'intensité d'une raie est définie comme l'énergie émise par la source par seconde.

$N_n$  le nombre de particules dans l'état initial  $n$ .

$A_{nm}$  la fraction de ces  $N_n$  particules portée à l'état final  $m$  par seconde.

On a la relation suivante :

$$I_{nm} = N_n hc \nu_{nm} A_{nm} \quad (I,1)$$

où  $hc \nu_{nm}$  est l'énergie du photon de nombre d'onde  $\nu_{nm}$  émis dans la transition.

$A_{nm}$  est le coefficient d'EINSTEIN relatif à l'émission spontanée

$$A_{nm} = \frac{64 \pi^4}{3 h} \nu_{nm}^3 |R_{nm}|^2 \quad (I,2)$$

dans le cas de transitions entre niveaux non dégénérés.

$R_{nm}$  est l'élément de matrice de la transition appelé MOMENT DE TRANSITION.

Une molécule dans un état excité  $\psi_2$  peut passer à un état  $\psi_1$  par émission spontanée.

Deux conditions doivent être remplies :

1) Il doit exister  $\psi_1$  tel que

$$E_1 - E_2 = h\nu$$

2)  $R_{21} \neq 0$

Le moment de transition  $R_{21}$  introduit dans l'équation (I,2) peut être calculé si les fonctions  $\Psi_1$  et  $\Psi_2$  sont connues.

Dans le cadre de l'approximation de BORN-OPPENHEIMER, on peut écrire que la fonction d'onde moléculaire totale  $\Psi$  est le produit des fonctions d'onde électronique :  $\phi_i$ , vibrationnelle :  $\chi_i$ , et de spin :  $S_i$

$$\Psi_i = \phi_i \cdot \chi_i \cdot S_i \quad (I,3)$$

Le moment de transition dans la transition 2-1 est approximativement :

$$R_{21} \approx e \langle \Psi_1 | \sum r_i | \Psi_2 \rangle \quad (I,4)$$

L'opérateur  $R = e \sum r_i$  n'agit que sur les électrons ;  $r_i$  est le vecteur qui correspond à l'opérateur moment dipolaire pour l'électron  $i$

(I,4) peut donc s'écrire

$$R_{21} = e \langle \phi_1 | \sum_i r_i | \phi_2 \rangle \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle \langle S_1 | S_2 \rangle \quad (I,5)$$

La première intégrale  $e \langle \phi_1 | \sum_i r_i | \phi_2 \rangle$  est appelée  $R_e$  : moment électronique de transition.

La troisième intégrale  $\langle S_1 | S_2 \rangle = 0$  ou  $1$ , selon que les spins sont parallèles ou antiparallèles.

Par conséquent (I,5) peut s'écrire plus simplement

$$R_{21} = R_e \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle \quad (I,6)$$

$\langle \chi_1 | \chi_2 \rangle$  est appelée intégrale de recouvrement.

Le carré de ce terme représente le facteur de FRANK-CONDON :  $q$

Par suite, d'après (I,1)

$$I_{21} = N_2 hc \nu_{21} \times \frac{64 \pi^4}{3 h} \nu_{21}^3 |R_2|^2 \times q \quad (I,7)$$



$$I_{21} = N_2 v^4 |Re|^2 \times q \times \frac{64 \pi^4}{3} \quad (I,8)$$

L'intensité d'une raie dépend donc

- de la population du niveau initial
- du facteur de FRANCK-CONDON
- du moment électronique de la transition

### 2) Durée de vie des états excités

En ne tenant pas compte des transitions non radiatives de désactivation, une molécule excitée émettra après le temps  $\tau_0 = \frac{1}{A_{21}}$  un photon de fréquence  $\nu$ .

D'après les relations (I,1) et (I,8) nous avons

$$A_{21} = k\nu^3 q \quad \text{et} \quad \tau_0 = \frac{1}{k''\nu^3 q} \quad (I,9)$$

La durée de vie de l'état excité est inversement proportionnelle au facteur de FRANCK-CONDON, si tous les autres facteurs sont plus ou moins égaux.

### 3) Règles de sélection

La probabilité d'une transition  $A^{\nu'\nu''}$  dépend essentiellement du moment de transition entre ces deux états (I,2)

$$R^{\nu'\nu''} = e \langle \phi_{\nu''} | \sum_i r_i | \phi_{\nu'} \rangle \langle \chi_2 | \chi_1 \rangle \langle S_2 | S_1 \rangle.$$

#### a) Règles de symétrie.

Si certaines conditions de géométrie de  $\phi_{\nu'}$ ,  $\phi_{\nu''}$  sont remplies, le moment de transition  $R^{\nu'\nu''}$  est nul et la transition est interdite.

#### b) Règles de recouvrement.

Une transition est dite recouvrante ou interdite quand les deux orbitales

impliquées dans la transition ne possèdent pas simultanément de grande amplitude de leur fonction d'onde dans la même région de l'espace. C'est pourquoi la transition  $n\pi^*$  est moins intense que la transition  $\pi\pi^*$  qui possède dans les mêmes points de l'espace une grande amplitude :  $\pi\pi^*$  n'est pas interdite d'espace.

c) Règle de spin

Nous avons déjà vu que si les spins sont parallèles  $\langle S_1 | S_2 \rangle = 0$ , et  $R^{v'v''} = 0$  la transition devient interdite.

Cette règle de sélection est de loin la plus rigoureuse ; cependant les transitions S - T qui sont interdites de spin sont observées sous certaines conditions.

4) Couplage spin.Orbite

Une perturbation externe ou interne par un noyau est nécessaire pour mélanger les états singulets et triplets purs et permettre ainsi des transitions entre singulets "impurs" et triplets "impurs".

Ces couplages spin-orbite proviennent des interactions magnétiques entre le moment orbital d'un électron et son moment magnétique de spin.

L'énergie d'une molécule dépend des orientations relatives de l'axe de spin et de l'axe du moment angulaire orbital de l'électron.

L'opérateur classique spin-orbite d'un électron dans un champ potentiel central est :

$$H_{SO} = k \xi (L.S)$$

L : opérateur moment angulaire orbital

S : opérateur moment angulaire de spin

$\xi$  : dépend du champ du noyau

k : constante qui dépend de la molécule.

Une fonction d'onde d'un triplet résultant d'un couplage spin-orbite peut être mise sous la forme :

$$\Psi_{SO} = \Psi_T^O + \lambda \Psi_S^O$$

$\Psi_T^O$  et  $\Psi_S^O$  sont respectivement les fonctions d'onde du triplet "pur" et du singulet "pur"

$$\lambda = \frac{\langle \Psi_S^O | H_{SO} | \Psi_T^O \rangle}{E_T - E_S}$$

Par couplage spin-orbite le moment de transition R devient

$$R_{SO} = \langle \Psi_S | R | \Psi_1 \rangle$$

$\Psi_{SO}$  fonction d'onde moléculaire de l'état triplet en tenant compte de la perturbation spin-orbite

$\Psi_1$  fonction d'onde de l'état fondamental

$$R_{SO} = \langle \Psi_T^O | R | \Psi_1 \rangle + \lambda \langle \Psi_S^O | R | \Psi_1 \rangle$$

La partie de  $\Psi_{SO}$  qui contribue à la transition T - S est

$$\Psi_{SO} = \frac{\langle \Psi_S^O | k\xi L.S | \Psi_T^O \rangle}{\Delta E} \Psi_S^O$$

La grandeur du couplage spin-orbite est inversement proportionnelle à la différence d'énergie entre le triplet et le singulet.

$\xi$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) prend respectivement les valeurs 272, 587 lorsqu'il s'agit de l'atome de F ou Cl. Pour une molécule la valeur de  $\xi$  est la somme des valeurs de  $\xi$  pour les atomes.

Pour les éléments légers le couplage spin-orbite est faible. Par contre l'atome lourd en augmentant le couplage spin-orbite favorise le découplage des spins et donc permet au triplet et au singulet de se mélanger. Une augmentation du couplage spin-orbite peut aussi résulter du voisinage de composés paramagnétiques tels l'oxygène. Nous verrons au paragraphe II le rôle de l'oxygène à propos des complexes de transfert de charge entre l'oxygène et certains hydrocarbures.

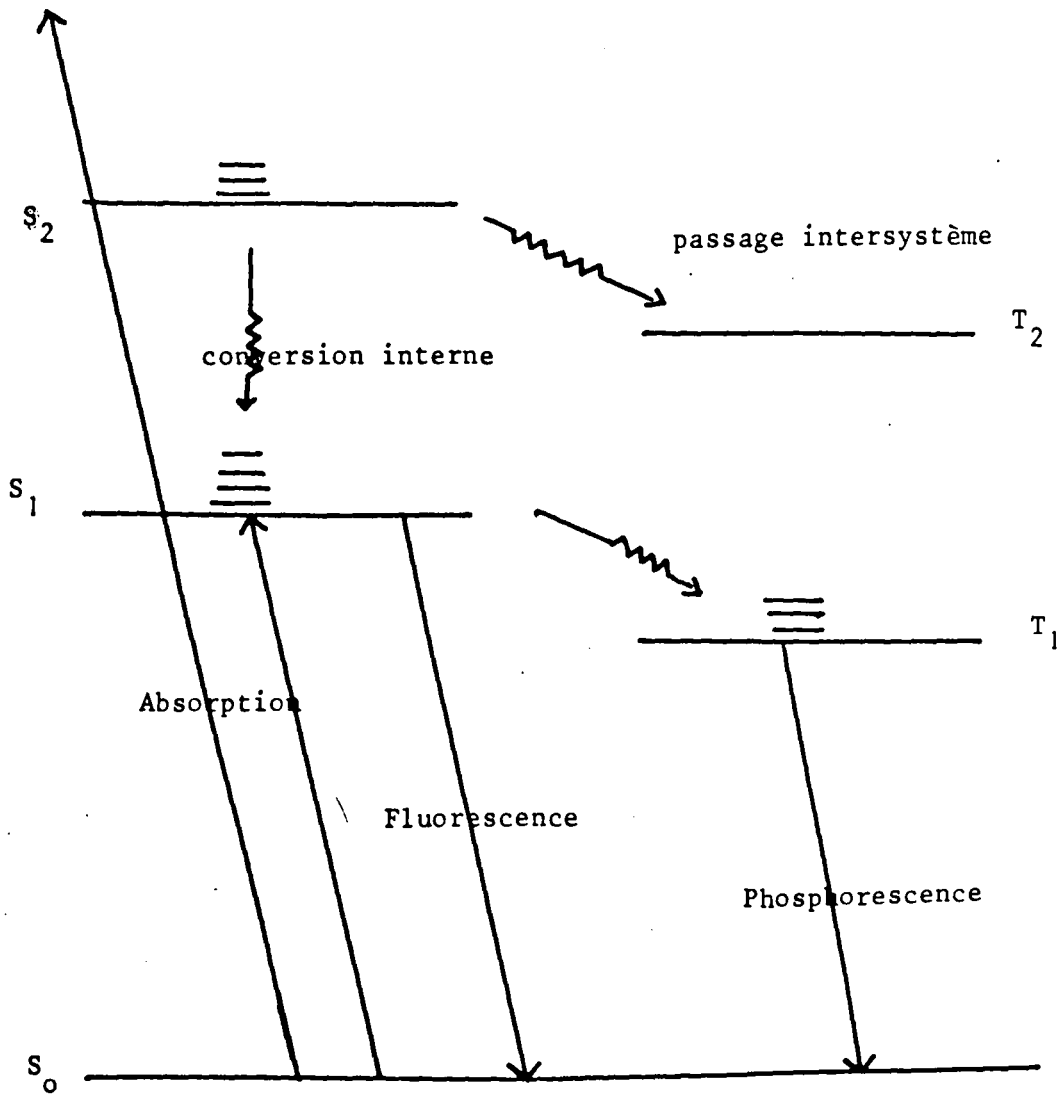


Figure 1 : Schéma des possibilités de transition

### 5) Transitions radiatives et non radiatives.

Une substance organique dans l'état fondamental soumise à l'effet d'une radiation électromagnétique acquiert une énergie qu'elle conserve statistiquement durant l'irradiation. L'irradiation terminée la molécule excitée retourne à l'état fondamental en dissipant cette énergie.

Le mécanisme le plus simple est une dissipation sous forme de chaleur par collisions de molécules excitées avec les molécules environnantes.

Selon un deuxième mécanisme, il y a émission d'une radiation électromagnétique. Ce processus est observé lorsque la désactivation par chocs est lente. (Fig. 1)

#### a) Différentes sortes de transitions radiatives.

L'état excité atteint au cours de l'absorption est un état singulet ( $S_1$ ,  $S_2$ , ...,  $S_i$ ) ; l'état triplet ne peut en général être atteint directement, ceci en accord avec les règles de sélection de l'absorption. (1)

Suivant la règle de KASHA (2) pour une multiplicité donnée, en général seul l'état de plus faible énergie peut émettre. Ceci s'applique particulièrement à la spectroscopie des composés organiques.

Si le retour de la molécule excitée à l'état fondamental s'effectue suivant la transition  $S_1 \rightarrow S_0$  cette transition est permise par les règles de sélection (cf paragraphe I, 3, C) : c'est le phénomène de FLUORESCENCE.

Dans d'autre cas, il peut y avoir dégradation partielle de l'énergie de l'état excité : on a la transition intersystème non radiative  $S_1 \rightarrow T_1$  suivie d'une transition radiative  $T_1 \rightarrow S_0$  : Comme nous l'avons mentionné au paragraphe (I, 3, C) ces transitions sont interdites ; un couplage spin-orbite peut néanmoins lever partiellement cette interdiction. Les états excités ont alors une grande durée de vie, de l'ordre de la seconde ou plus. Le retour à l'état fondamental donne lieu à une PHOSPHORESCENCE.

b) Dissipation non radiative de l'énergie.

La molécule peut perdre son excès d'énergie sans émission de radiation. Si les transitions s'effectuent entre des états de même multiplicité elles sont connues sous le nom de CONVERSIONS INTERNES.

Si elles s'effectuent entre des états de multiplicité différente, ce sont des CONVERSIONS INTERSYSTEMES.

$\alpha$  - Conversions internes.

Elles se représentent par les transitions  $S_2 \rightarrow S_1$ ,  $S_i \rightarrow S_1$ ,  $S_1 \rightarrow S_0$ . Dans un milieu condensé, les chocs entre molécules sont nombreux durant le temps de vie de l'état excité. Au cours de ces collisions la molécule dissipe son énergie et atteint le premier état singulet. KASHA (2) a calculé les constantes de vitesse de ces conversions internes  $S_i \rightarrow S_1$  ; elles sont de l'ordre de  $10^{14}$  à  $10^{11} \text{ s}^{-1}$ .

Des études théoriques (3) (4) (5) ont été faites sur ces conversions internes. Dans l'état  $S_1$  ainsi atteint la répartition des molécules dans les différents niveaux de vibration se fait statistiquement suivant la loi de BOLTZMANN ; seuls les premiers niveaux de vibration sont remplis.

La flexibilité de la molécule favorise la rapidité des relaxations vibrationnelles. On remarque dès à présent (fig 1) que la fluorescence et les transitions non radiatives à partir de  $S_1$  sont compétitives.

$\beta$  - Conversions intersystèmes.

Ces conversions intersystèmes sont de deux sortes : elles se schématisent

- par des transitions  $S_1 \rightarrow T_1$ . Ces transitions nécessitent un changement de spin. Elles sont possibles
  - soit par la perturbation apportée par une molécule paramagnétique
  - soit par l'interaction d'un couplage spin-orbite interne

Ces transitions sont responsables de la population de l'état triplet des molécules organiques soumises à une radiation.

- par des transitions  $T_1 \rightarrow S_0$ . Ces transitions non radiatives du niveau triplet vers un niveau de vibration élevé de l'état fondamental sont en compétition avec l'émission de phosphorescence.

Certaines facteurs influent sur l'importance de cette transition non radiative. Ce sont en outre :

- environnement de la molécule
- nature du solvant
- rigidité
- température

c) Autres processus de désactivation de l'état triplet

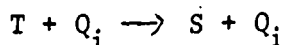
Le processus non radiatif  $T_1 \rightarrow S_0$  n'est pas le seul responsable de la désactivation de l'état triplet.

$\alpha$  - L'annihilation triplet - triplet



Cette annihilation bimoléculaire  $T + T$  compétitive avec  $T \rightarrow S$  peut conduire à une émission  $S^* \rightarrow S$  de même caractéristique spectrale que la fluorescence mais de durée de vie comparable à celle de la phosphorescence : elle porte le nom de fluorescence retardée.

$\beta$  - Les différentes extinctions



$Q_i$  sera soit des molécules à l'état fondamental soit des molécules étrangères, oxygène dissout, impuretés, etc...

## 6) Conclusion.

La phosphorescence observée parfois dans les gaz (6) (7) et dans les liquides, par exemple le biacétyl, est obtenue le plus souvent en phase solide. KASHA (2) a démontré le rôle du solvant à basse température.

Etant donné la durée de vie relativement grande de la phosphorescence, (de l'ordre de la seconde ou plus) le nombre de collisions entre les molécules s'effectuant durant le temps de l'excitation est élevé.

Pour réduire ces collisions et les transitions non radiatives citées précédemment il faut :

- soit refroidir la solution ; à basse température, l'efficacité des chocs est moindre du fait de la diminution de l'énergie cinétique. Les relaxations vibrationnelles diminuent du fait de la rigidité des molécules.
- soit dissoudre le composé dans un solvant qui cristallise à basses températures : la molécule est isolée et les collisions en sont réduites.

Dans ces conditions le processus de phosphorescence est maximum.

A la température de l'Hélium liquide 4°K la phosphorescence des composés aromatiques purs peut être observée : PESTEIL a étudié celle de certains composés tels le benzène, le biphényle ..... (8)

Par contre à 77°K on n'observe pas la phosphorescence du produit pur, mais celle du produit dilué dans un solvant. Ainsi, pour le triplet du benzène on passe d'une durée de vie de 7,2 s en solution dans l'E P A à 90°K (9), à 3,3 s dans l'éthanol (10) à 90°K ; en solution dans le méthane et à 4°K cette durée de vie est augmentée : 28 s. (11).

En résumé les différents facteurs favorisant l'observation de la phosphorescence sont :

- La probabilité élevée de l'absorption  $S_0 \rightarrow S_1$
- La probabilité élevée de conversions intersystèmes  $S_1 \rightarrow T_1$
- La faible probabilité des processus non radiatifs à partir de  $T_1$



## II - PRINCIPES FONDAMENTAUX DE LA THEORIE DE TRANSFERT DE CHARGE

### 1) Notion de complexe de transfert de charge (12)

Il est formé d'une composante donneur "D" et d'une composante accepteur "A". Il peut exister dans deux états énergétiques, leur différence d'énergie étant égale à l'énergie d'un quantum au maximum de la bande d'absorption de ce complexe.

Dans l'état fondamental du complexe la liaison entre les composantes est principalement due aux interactions de VAN DER WAALS. De plus, le transfert de charge du donneur vers l'accepteur contribue faiblement à la stabilité de l'état fondamental ; il est symbolisé par la configuration  $(D^+ - A^-)$  qui représente la liaison due aux interactions électrostatique et de polarisation.

L'étendue du transfert de charge et par conséquent la force de liaison entre les composantes du complexe dans l'état fondamental est déterminée par le potentiel d'ionisation  $I_D$  du donneur et l'affinité électronique  $E_A$  de l'accepteur.

La structure prédominante dans le complexe à l'état excité est celle mettant en jeu le transfert complet d'un électron de D vers A. Entre ces deux états, des transitions optiques sont permises donnant lieu au spectre d'absorption de transfert de charge.

### 2) Principes fondamentaux de la théorie de R.S MULLIKEN

R.S MULLIKEN (13) traduit ces divers états en considérant l'interaction d'un état fondamental non liant  $(D, A)$  et d'un état excité de configuration liante, fortement ionique  $(D^+, A^-)$ .

On définit la fonction d'onde  $\Psi_F$  de l'état fondamental du complexe de transfert de charge comme une combinaison linéaire des fonctions d'onde de ces deux états :

$$\Psi_F = a \Psi_0 (D, A) + b \Psi_1 (D^+ - A^-) \quad (II,1)$$

a, b, rendent compte des participations non liante et ionique dans l'état fondamental du complexe.

L'état excité du complexe est représenté par la relation

$$\Psi_E = a^* \Psi_1 (D^+, A^-) - b^* \Psi_0 (D, A) \quad (II,2)$$

les coefficients  $a^*$  et  $b^*$  rendant compte des participations ioniques et non liantes dans l'état excité du complexe, sont approximativement égaux aux coefficients a, b.

L'énergie du photon nécessaire à cette excitation peut être exprimée en fonction du potentiel d'ionisation du donneur et de l'affinité électronique de l'accepteur selon la formule

$$h\nu = I_D - E_A - \Delta \quad (II,3)$$

$\Delta$  est un terme qui tient compte des interactions variées altérant les énergies des états fondamental et excité.

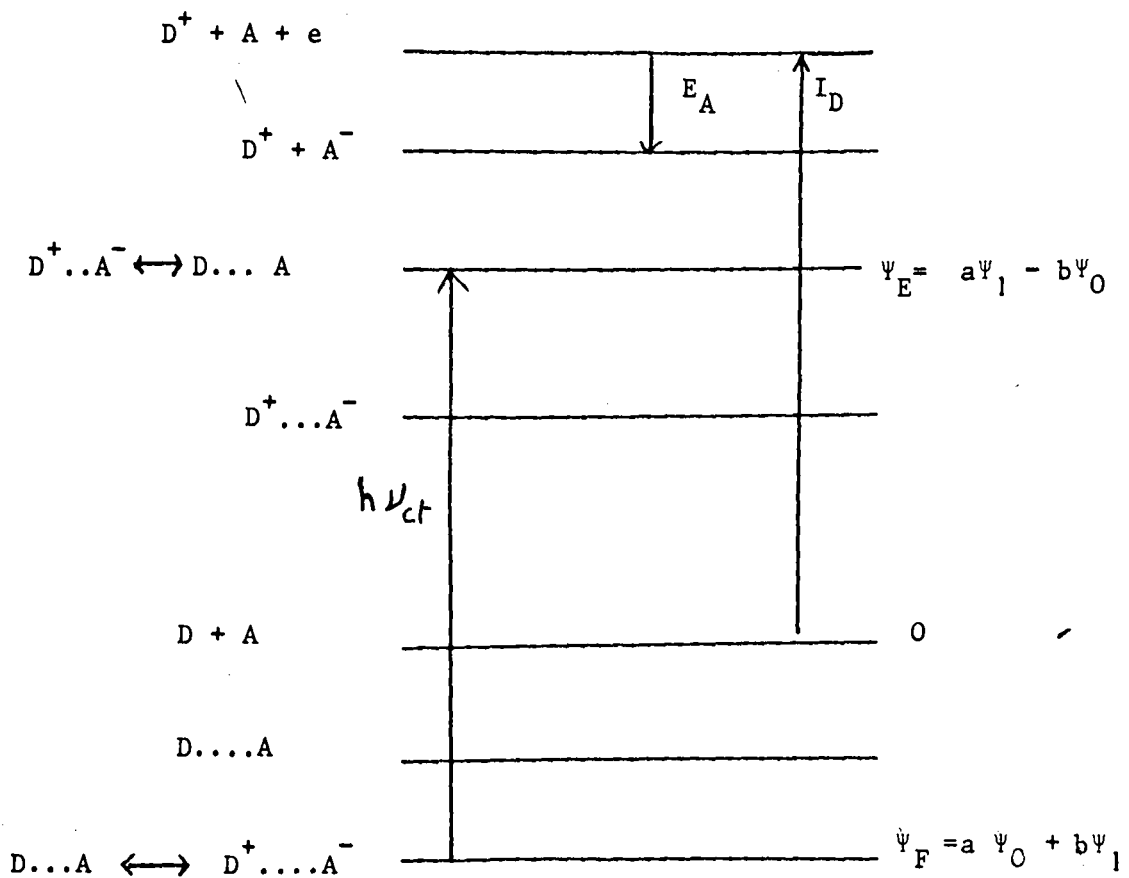


Fig. 2 . Diagramme schématique d'énergie potentielle relatif aux spectres de complexes de transfert de charge

### 3) Principaux types de complexes de transfert de charge

Des complexes de transfert de charge de stabilité très différente, allant des complexes très stables aux complexes dits de "transfert de charge par contact" se différenciant par leur énergie de formation dans l'état fondamental, donnent lieu à des spectres de transfert de charge :

#### a) Complexes fortement liants

Les complexes fortement liants sont généralement caractérisés par des orientations spécifiques relatives de D et A et par une contribution importante de la structure ( $D^+ - A^-$ ) à la stabilité de l'état fondamental. Les spectres Infrarouges ou Raman de l'une ou des deux composantes sont alors très fortement modifiés.

#### b) Complexes faiblement liants

Exemples :  $C_6H_6 - I_2$  est stable en solution et non à l'état cristallin

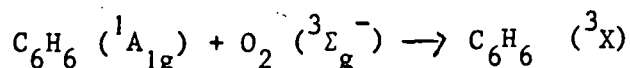
Complexes "transitoires" dits de "transfert de charge par contact" (molécules ne formant pas de complexes stables en solution)  $O_2$  - benzène, ou  $C_6H_5Cl$ ,  $C_6H_5F$ . (14)

L'effet perturbateur de l'oxygène sur les spectres d'absorption S - T des molécules aromatiques est mis à profit par EVANS pour déterminer le niveau d'énergie triplet de certaines molécules ne présentant pas de spectre de phosphorescence ou de spectre d'absorption S - T en l'absence d'oxygène.

Cette augmentation de l'intensité des bandes d'absorption S - T par l'oxygène est attribuée selon J.N. MURREL (15) et R.S. MULLIKEN (16) à la formation d'un complexe de transfert de charge de collision.

L'intervention d'un tel état triplet de transfert de charge mettant en jeu le benzène est postulée par S. LEACH et R. LOPEZ DELGADO (17) pour interpréter l'observation de l'absorption  $S_0 - T$  de  $C_6H_6$  en phase liquide en présence d'oxygène.

Les états électroniques du benzène étant perturbés par la molécule  $O_2$  ( $3\Sigma_g^-$ ) l'état fondamental du complexe serait un état triplet.



L'absorption optique se produit pendant l'intervalle de contact lors d'une collision entre les espèces D et A.

Les coefficients a et b définis précédemment dans les équations (II,1) (II,2) sont respectivement égaux à 1 et à 0. Les fréquences vibrationnelles sont peu ou pas modifiées.

Des bandes de transfert de charge intenses sont encore obtenues pour ces complexes, bien qu'il paraisse établi que la constante d'équilibre relative à leur formation soit presque nulle.

4) Interprétation des bandes d'absorption intense des complexes de transfert de charge par contact

L'une d'entr'elles est donnée par R.S MULLIKEN (13f) et l'autre par J.N MURREL (18a).

a) Interprétation proposée par MULLIKEN

La stabilité de l'état fondamental due à la force de transfert de charge, dépend de la contribution de la structure dative ( $D^+ - A^-$ ) déterminée par le carré du facteur b dans l'équation (II,1).

Quand D et A sont dans leur état fondamental singulet R.S MULLIKEN a montré que ce coefficient b dans certaines conditions est approximativement proportionnel à l'intégrale de recouvrement

$$S_{DA} = \int \phi_D \phi_A dt$$

$\phi_D \phi_A$  étant relatifs à l'orbitale moléculaire de D d'où l'électron est transféré et à celle de A à laquelle l'électron est transféré dans la structure ( $D^+ - A^-$ ).

$S_{DA}$  pourrait être beaucoup plus grand que  $S_{Vdw}$  : volume de VAN DER WAALS relatif au recouvrement des orbitales externes de D et A (dans leur état fondamental) en contact :

$S_{DA}$  peut être différent de zéro lorsque D et A sont en contact, ou même à une distance légèrement supérieure à celle correspondant au contact de VAN DER WAALS. En effet, l'orbitale accepteur de l'ion négatif de A peut être considérablement plus étendue que celle de VAN DER WAALS de la molécule A neutre.

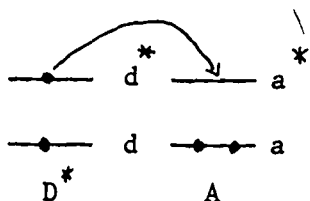
b) Interprétation de J.N MURREL

J.N MURREL (18b) a établi qu'un recouvrement des orbitales D et A insuffisant pour donner un complexe stable, était également insuffisant pour donner lieu à une bande de transfert de charge observable.

R.S MULLIKEN attribue l'intensité de la bande de transfert de charge à la seule interaction avec l'état fondamental de l'état de transfert de charge lorsque les deux molécules sont assez proches l'une de l'autre pour que les orbitales D et A se recouvrent.

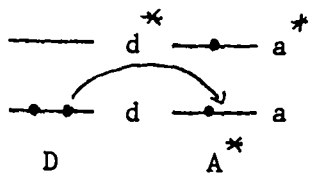
J.N MURREL met l'accent sur d'autres contributions possibles en particulier, celles des états excités de D et de A :  $D^*$ ,  $A^*$  et compare leur importance relative.

Ces différents types de transfert sont résumés sur la figure 3.



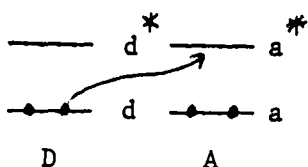
transfert de charge impliquant un état excité du donneur

l'interaction entre ( $D^*$ , A) et ( $D^+ - A^-$ ) dépend de  $S_{d^* a}$



transfert de charge impliquant un état excité de l'accepteur

l'interaction entre (D,  $A^*$ ) et ( $D^+ - A^-$ ) dépend de  $S_{da}$



transfert de charge impliquant  
l'état fondamental

l'interaction entre (D, A) et  $(D^+ - A^-)$  seule envisagée par MULLIKEN dépend de  $S_{da^*}$

D'une façon générale on a

$$S_{d^* a^*} > S_{da^*} > S_{da}$$

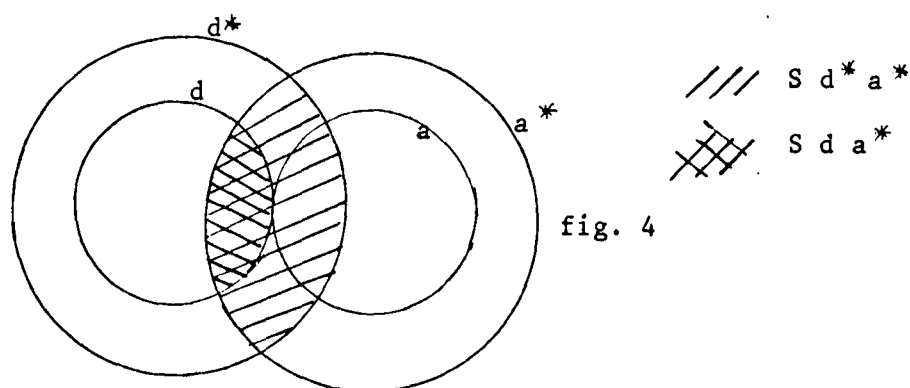


fig. 4

En résumé c'est l'état  $D^*$  qui peut donner les interactions les plus efficaces avec l'état de transfert de charge (fig 4).

Deux remarques s'imposent :

1) L'interaction  $(D^*, A) \longleftrightarrow (D^+ - A^-)$  n'est possible que si certaines conditions de symétrie donc de configuration géométrique sont satisfaites.

2) La configuration la plus stable n'est pas nécessairement celle donnant lieu à la plus grande intensité de transfert de charge.

En résumé un complexe de transfert de charge par "contact" (l'état fondamental correspond à un simple contact entre D et A)  $\Psi_F \approx a \Psi_0 (D, A)$  peut donner lieu à un spectre intense. La transition d'absorption "permise" de l'état fondamental à l'état excité, représenté par :

$$\Psi_E = a^* \Psi_{11} (D^+ - A^-) + d^* \Psi_{31} (D^*, A)$$

( $\Psi_{31}$  est relatif à l'état donneur excité  $\frac{d^*}{a^*}$  relativement important) est

fortement accrue comme l'a suggéré MURREL par la contribution de transition intra-donneur très intense  $D \rightarrow D^*$ . Cela peut s'expliquer par l'intersection des courbes de potentiel de  $D^+$ ,  $A^-$  et  $D^*A$  quand les symétries respectives de leurs fonctions d'onde le permettent ( $\psi_{11}$ ,  $\psi_{31}$ ) (fig. 5)

Pour chaque fonction dative singulet il y a nécessairement une fonction dative triplet  $\psi(D^+ \dots A^-)$  correspondant à une liaison antiliante entre  $D^+$  et  $A^-$ .

La phosphorescence d'états triplets de transfert de charge a été récemment observée par S. IWATA (19) et ses collaborateurs. Ces auteurs font également intervenir des états triplets correspondant à une excitation localisée du donneur ou de l'accepteur.

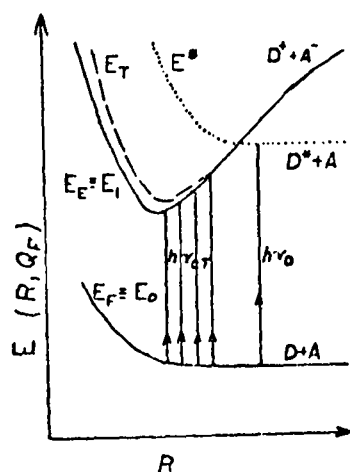


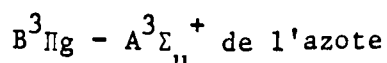
Fig. 5

Courbe de potentiel schématisant le complexe de transfert de charge par contact.

### III - NATURE DE L'AZOTE ACTIF

#### 1) Généralités

L'azote activé se présente à la sortie de la décharge comme une luminescence jaune intense qui s'étend dans les canalisations de l'appareil sans diminution appréciable d'intensité, indiquant ainsi une désactivation de cinétique très longue. Elle est désignée sous le nom de luminescence de LEWIS RAYLEIGH (20) et est due à l'émission visible du système



Ce gaz activé a été l'objet depuis sa découverte par LEWIS en 1900 (21) de nombreux travaux expérimentaux et des théories souvent contradictoires, ont été élaborées quant à la nature de ses différents constituants (22).

Pour la compréhension de notre travail nous rappellerons ses caractéristiques essentielles.

#### 2) Les différentes espèces constituant l'azote actif : Durée de vie et réactivité (23)

Il est à présent bien établi que les atomes d'azote dans leur état fondamental  $4S$  ne constituent pas l'espèce unique de l'azote actif (24) mais une entité prépondérante (25). Leur cinétique de recombinaison très longue et leur caractère triradicalaire (trois  $e^-$  célibataires) leur assurent une réactivité très importante.

L'existence de molécules d'azote excitées capables de donner lieu à des réactions chimiques a été très discutée, compte tenu de leurs durées de vie d'ordinaire trop courtes et de leurs concentrations trop faibles.

En fait, seules celles dont le passage à un état inférieur constitue une transition interdite ont une durée suffisante pour exister en concentration notable et jouer ainsi un rôle actif. Ce sont :

- la molécule d'azote dans son état fondamental, vibrationnellement excitée  $N_2 X^1\Sigma_g^+$



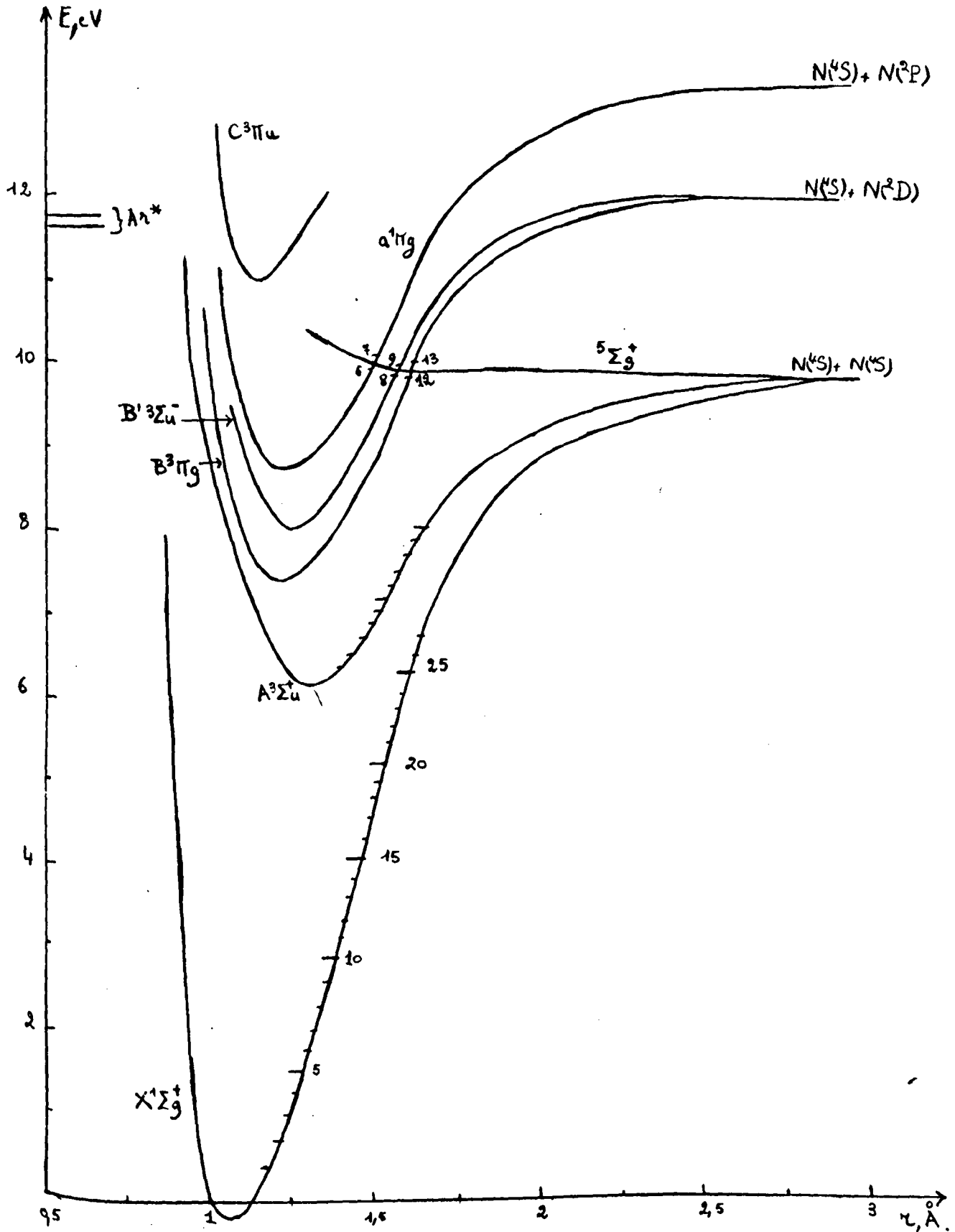


Fig. 6 . Courbes d'énergie potentielle de la molécule  $N_2$

- la molécule  $N_2$  ( $a^1\Pi_g$ ) - transition g-g vers l'état fondamental interdit
- la molécule  $N_2$  ( $^5\Sigma_g^+$ )
- la molécule  $N_2$  ( $A^3\Sigma_u^+$ ) - transition vers l'état fondamental singulet interdite

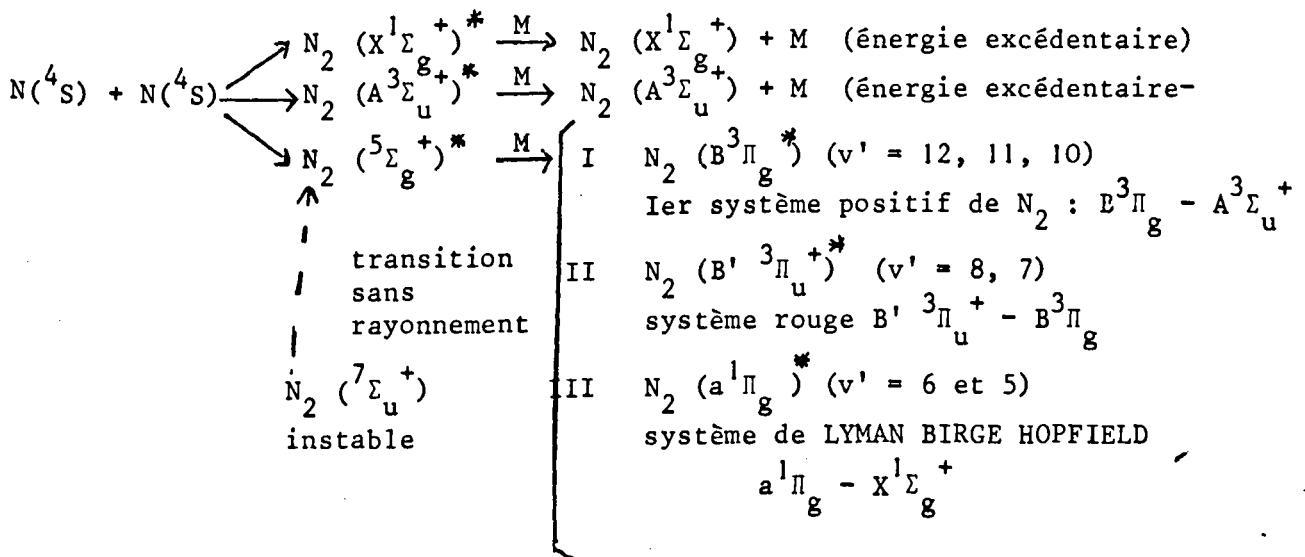
De nombreuses preuves de l'existence d'azote triplet en quantité détectable dans l'azote actif ont été données :

- observation en absorption du système  
 $A^3\Sigma_u^+ - B^3\Pi_g$  (26)
- détection par R.P.E. (27)

Sa présence dans l'azote actif pourrait résulter :

- de l'excitation directe de la décharge
  - de la recombinaison des atomes d'azote  $N$  ( $^4S$ ) soit directement :
- $$N(^4S) + N(^4S) \longrightarrow N_2(^3\Sigma_u^+)^* \quad (III,1)$$
- $$N_2(^3\Sigma_u^+)^* + M \longrightarrow N_2(^3\Sigma_u^+) + M^* \quad (III,2)$$

soit indirectement par l'intermédiaire de la luminescence de LEWIS RAYLEIGH :  
 figure 6.



Si la présence de  $N_2 ({}^3\Sigma_u^+)$  dans l'azote actif n'est plus contestée, par contre, sa durée de vie a été l'objet de résultats très controversés sans doute dûs à l'existence de processus de désactivation par collision encore mal définis.

Récemment, W.R BRENNEN (28) a donné comme limite inférieure de durée de vie radiative :  $12 \pm 2,4$  s. valeur confirmée par la suite par différents auteurs (29):

Cette longue durée de vie confère donc à  $N_2 A^3\Sigma_u^+$  une réactivité chimique importante et cette espèce a été postulée comme étant, après les atomes  $N ({}^4S)$ , l'espèce chimique la plus abondante de l'azote actif (30).

### 3) Méthodes d'obtention sélective des espèces constituant l'azote actif

L'approche des mécanismes de réaction faisant intervenir l'azote actif est rendue difficile du fait de la pluralité des entités pouvant réagir,

De nombreux auteurs ont alors cherché à obtenir sélectivement ces diverses espèces.

Mais souvent, les méthodes employées présentent l'inconvénient soit d'introduire dans la réaction des corps étrangers (31) dont l'influence est mal connue, soit de donner de trop faibles rendements en espèces actives (32).

Récemment, deux procédés ont été mis au point conduisant tous deux à l'obtention prépondérante d'azote triplet  $N_2 (A^3\Sigma_u^+)$  en quantité suffisante pour l'étude des réactions de cette importante espèce chimique.

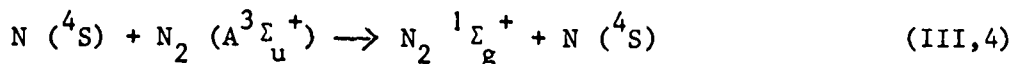
#### a) Procédé par trempe

Il a été mis au point par O. DESSAUX (23) et est fondé sur les constatations suivantes. Le passage de l'azote actif dans un piège à azote liquide, entraîne une augmentation importante de l'intensité de la luminescence jaune émise ; à la sortie du piège, cette émission disparaît complètement, caractérisant l'absence d'atomes d'azote  $N ({}^4S)$ .

A basses températures la recombinaison des atomes d'azote (espèce la plus importante à température ordinaire) est favorisée. Il en résulte :

- une formation accrue des molécules d'azote triplet selon les réactions (III,1) (III,2) (III,3).

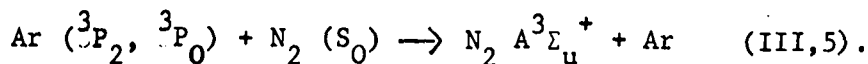
- une diminution de la probabilité de réaction par désactivation des molécules  $N_2$  ( $^3\Sigma_u^+$ ) selon



b) Procédé par transfert

Il a été mis au point par D.H STEDMAN et D.W SETSER (33).

Ces auteurs produisent l'azote à l'état métastable  $A^3\Sigma_u^+$  à partir d'une réaction de transfert d'énergie entre les atomes d'argon excités et la molécule d'azote à l'état fondamental.



Le dispositif expérimental employé est le suivant : un courant d'argon sec et pur passe à travers une décharge électrique produisant des atomes d'argon métastables  $^3P_2$   $^3P_0$ .

L'introduction de l'azote dans ce flux gazeux donne lieu à la formation d'une luminescence violette. D.H STEDMAN et D.W SETSER l'attribuent à l'émission très intense des bandes du second système positif de l'azote ( $C^3\Pi_u^-$ ) - ( $B^3\Pi_g^+$ ) et à celle plus faible du premier système positif ( $B^3\Pi_g^+$ ) - ( $A^3\Sigma_u^+$ ).

En outre, à l'aval de cette luminescence et en l'absence d'autres spectres d'émission, les auteurs détectent les bandes de VEGARD KAPLAN  $A^3\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$  peu intenses du fait du caractère interdit de cette transition, prouvant ainsi la présence de  $N_2$   $^3\Sigma_u^+$  en quantité appréciable.

c) Résultats comparatifs des méthodes de production d'azote triplet

Dans le cadre de notre travail nous nous sommes intéressés à obtenir de l'azote activé exempt d'atomes d'azote en raison de la réactivité très grande

de ces derniers sur les hydrocarbures (34). Aussi convient-il de rappeler les résultats de G. PICALET (35) concernant l'étude comparée des concentrations en atomes d'azote dans les deux méthodes citées précédemment.

Les différents procédés utilisés pour détecter la présence des atomes sont :

- leurs réactions caractéristiques avec NO
- l'observation visuelle de la luminescence jaune de LEWIS-RAYLEIGH
- la R.P.E

Dans le procédé par transfert : Les molécules d'azote triplet ne peuvent être obtenues en l'absence totale d'atomes d'azote à l'état  $^4S$  ; dans les conditions optimales de formation de  $N_2 (^3\Sigma_u^+)$  la luminescence jaune de LEWIS RAYLEIGH persiste dans les pièges protégeant la pompe.

L'obtention d'azote triplet en présence d'une concentration minimale en atomes d'azote n'est observée que pour des valeurs bien déterminées de  $P_{Ar}$  et  $P_{N_2}$  et de la puissance dissipée par la décharge.

La méthode de dosage des atomes N ( $^4S$ ) par l'oxyde azotique confirme ces observations visuelles. Quelque soit le rapport  $\frac{P_{Ar}}{P_{N_2}}$  les atomes peuvent être détectés.

Dans le procédé par trempe : L'émission jaune de LEWIS RAYLEIGH disparaît complètement dans les pièges protégeant la pompe pour des pressions inférieures à une certaine limite.

Dans ces mêmes conditions les atomes d'azote

- 1° - ne sont plus détectables par R.P.E
- 2° - ne donnent pas de réactions caractéristiques avec NO.

Les résultats précédents ont été confirmés dans l'étude comparative effectuée par G. PICALET (35) des réactions avec l'acide azoïque de l'azote activé - d'une part par transfert.

- d'autre part par trempe.

L'émission du système  ${}^3\Pi - {}^3\Sigma$  du radical NH dont la formation à l'état  ${}^3\Pi$  ferait intervenir N ( ${}^4S$ ) et  $N_2$  ( ${}^1\Sigma_g^+$ ) n'est observée que dans le premier cas.

Aussi dans notre travail avons nous choisi la production d'azote triplet par trempe. Ce procédé a, en outre, l'avantage de n'introduire aucun atome étranger à la réaction.

## CHAPITRE II

### DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

#### I - DISPOSITIF D'EXCITATION ELECTRONIQUE DE COMPOSES GAZEUX

Les gaz activés sont obtenus au moyen d'une décharge haute fréquence fournie par un générateur d'ondes décimétriques dont le magnétron fonctionne sur la bande autorisée par les conventions internationales de  $2450 \pm 50$  Mc/ s. avec une puissance variable de 0 à 200 W. Il est relié par un câble coaxial à une cavité résonnante construite au laboratoire selon les plans de H.P. BROIDA ( 36 ) ( fig. 7 ) .

La cavité résonnante consiste en un conducteur creux en laiton , traversé dans sa partie supérieure par un tube en pyrex . L'entrée des ondes se fait par l'intermédiaire d'un injecteur relié à l'adaptateur du câble coaxial . Dans la partie inférieure un piston réglable permet d'accorder le circuit oscillant sur la fréquence du magnétron .

Un courant d'air est nécessaire pour refroidir le tube à décharge . En régime dynamique nous sommes limités par la stabilité de la décharge qui est facilement soufflée par le courant gazeux , cela impose de placer la cavité dans des conditions d'écoulement du gaz , favorables . Pour éviter les turbulences nous avons monté la cavité en aval d'un tube rectiligne d'une quinzaine de centimètres environ . ( fig. 8 )

L'utilisation d'une cavité résonnante a la supériorité sur les appareils d'excitation classique de fournir des décharges non contaminées par les électrodes métalliques , ainsi qu'un rendement supérieur en atomes ou en radicaux libres .

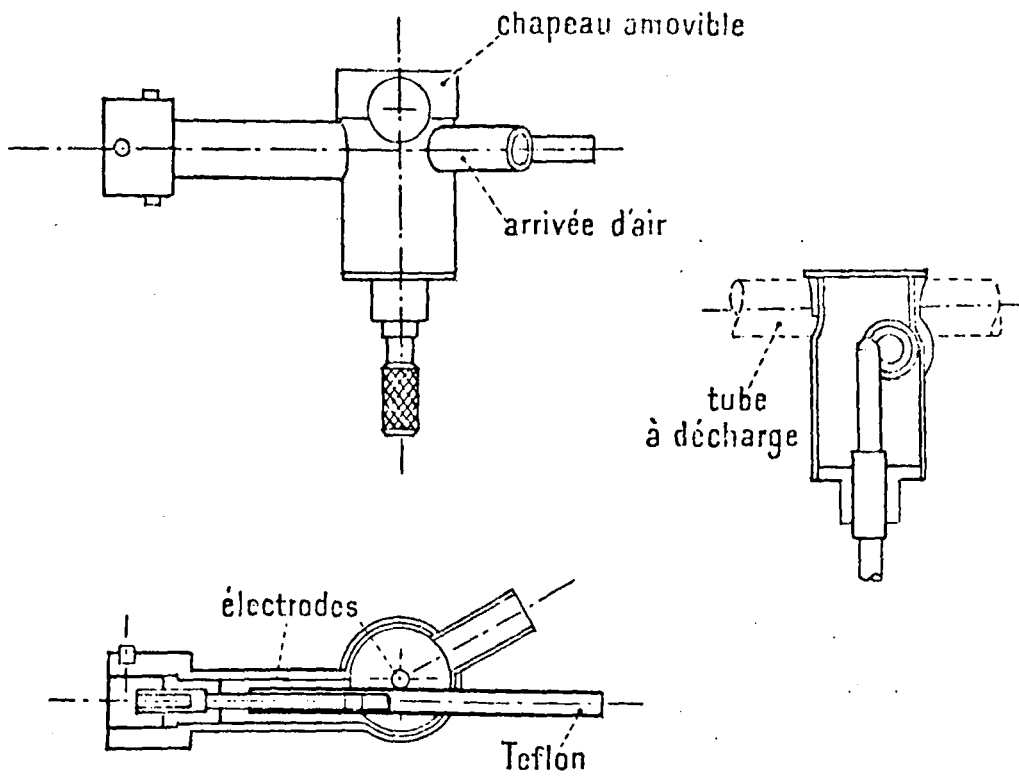


Fig. 7 . Cavité résonante pour ondes décimétriques .

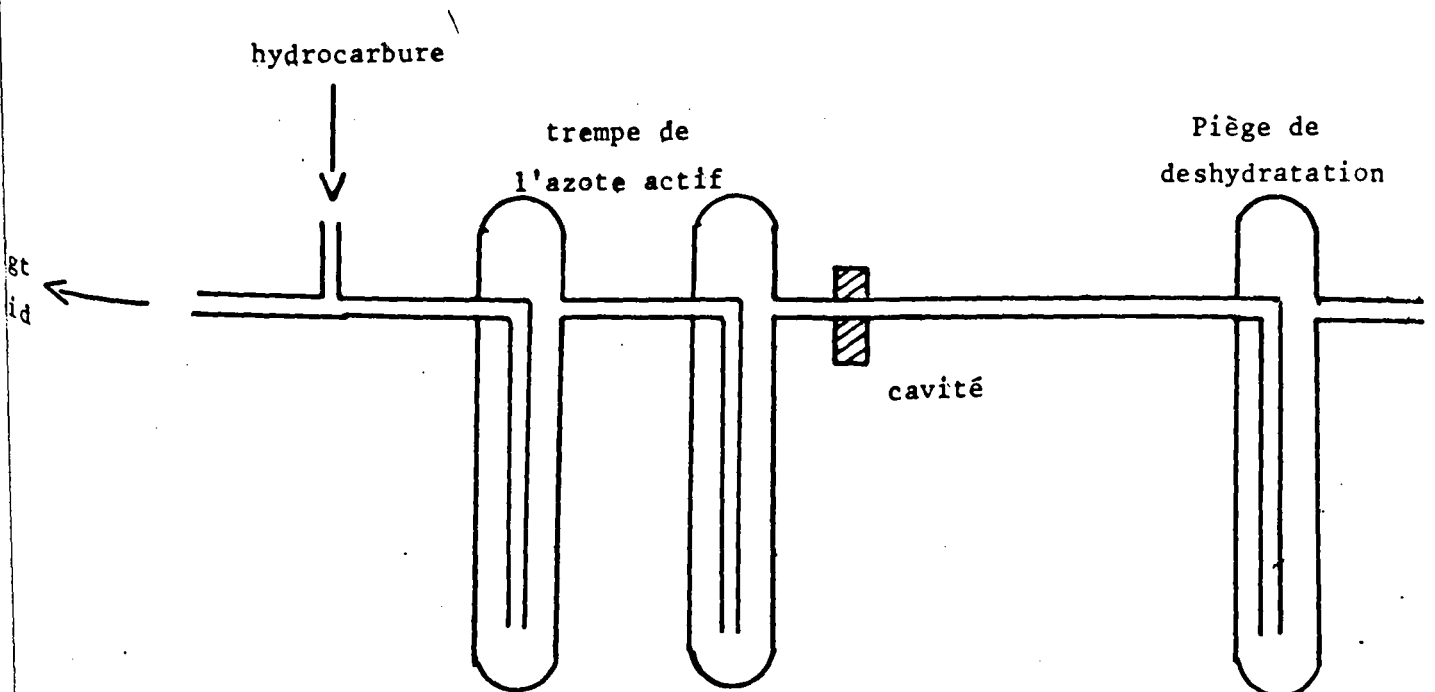


Fig. 8 . Position de la cavité .



II - CHAMBRE REACTIONNELLE ET DISPOSITIFS ANNEXES POUR L'ETUDE DE LA CHIMILUMINESCENCE DES COMPOSES A CARACTERE AROMATIQUE

Le gaz activé résultant du passage en régime dynamique de l'azote dans la décharge haute fréquence est soumis à deux trempes successives dans deux pièges à azote liquide. Les atomes d'azote  $N(4S)$  se recombinent et la seule espèce active présente est alors  $N_2(3\Sigma^+)$

1) Le réacteur

Le réacteur utilisé est un doigt froid dont le principe a été décrit par P. GOUDMAND (37) fig. 9. Les arrivées d'azote triplet et d'hydrocarbure sont concentriques; le produit arrivant par le tube central vient se condenser sur la partie extérieure du doigt d'azote liquide. L'observation s'effectue à travers une fenêtre de quartz, la partie supérieure du doigt froid est munie d'un rodage sphérique qu'il est possible de tourner afin de présenter la zone lumineuse à la fente du spectrographe ou du monochromateur.

L'admission du carburant se règle à l'aide d'un robinet à carotte en teflon.

Les rayonnements parasites provenant de la décharge sont éliminés au maximum.

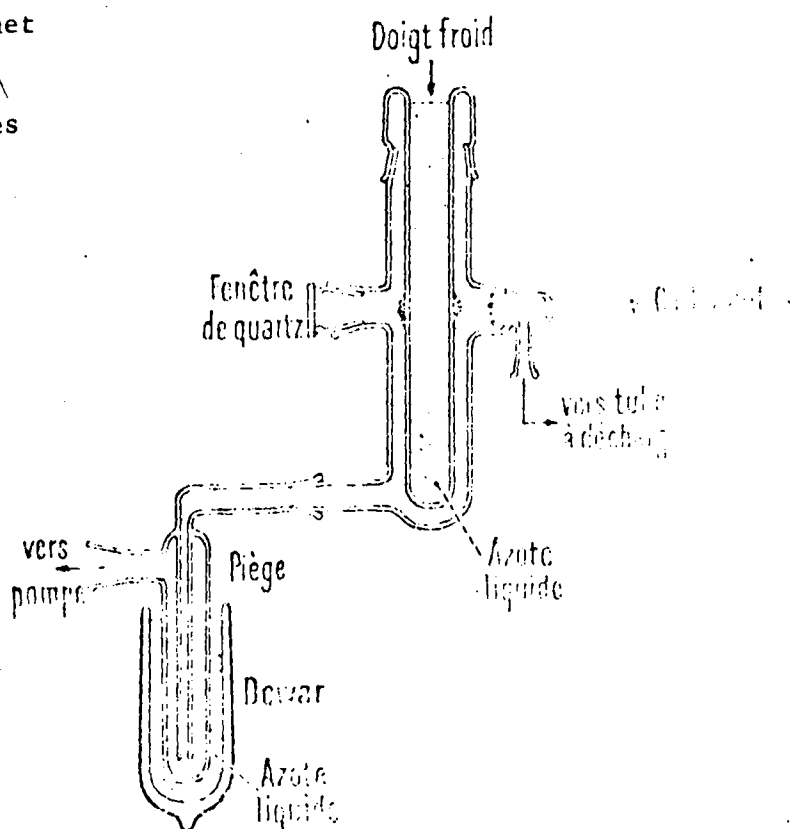


Fig. 9

## 2) Dispositifs annexes

### Dispositif de pompage :

Nous avons utilisé une pompe SOGEV AL 30 possédant un débit de 30 m<sup>3</sup>/ heure

### Mesure de la pression

La pression totale est repérée par une jauge de MAC LEOD

## III - DISPOSITIF D'ANALYSE DES LUMINESCENCES

Deux techniques ont été employées.

1) Nous avons utilisé le spectrographe à prisme et optique de verre : HUET B II ouvert à f/ 4,7 dispersion 18 Å vers 4350 Å

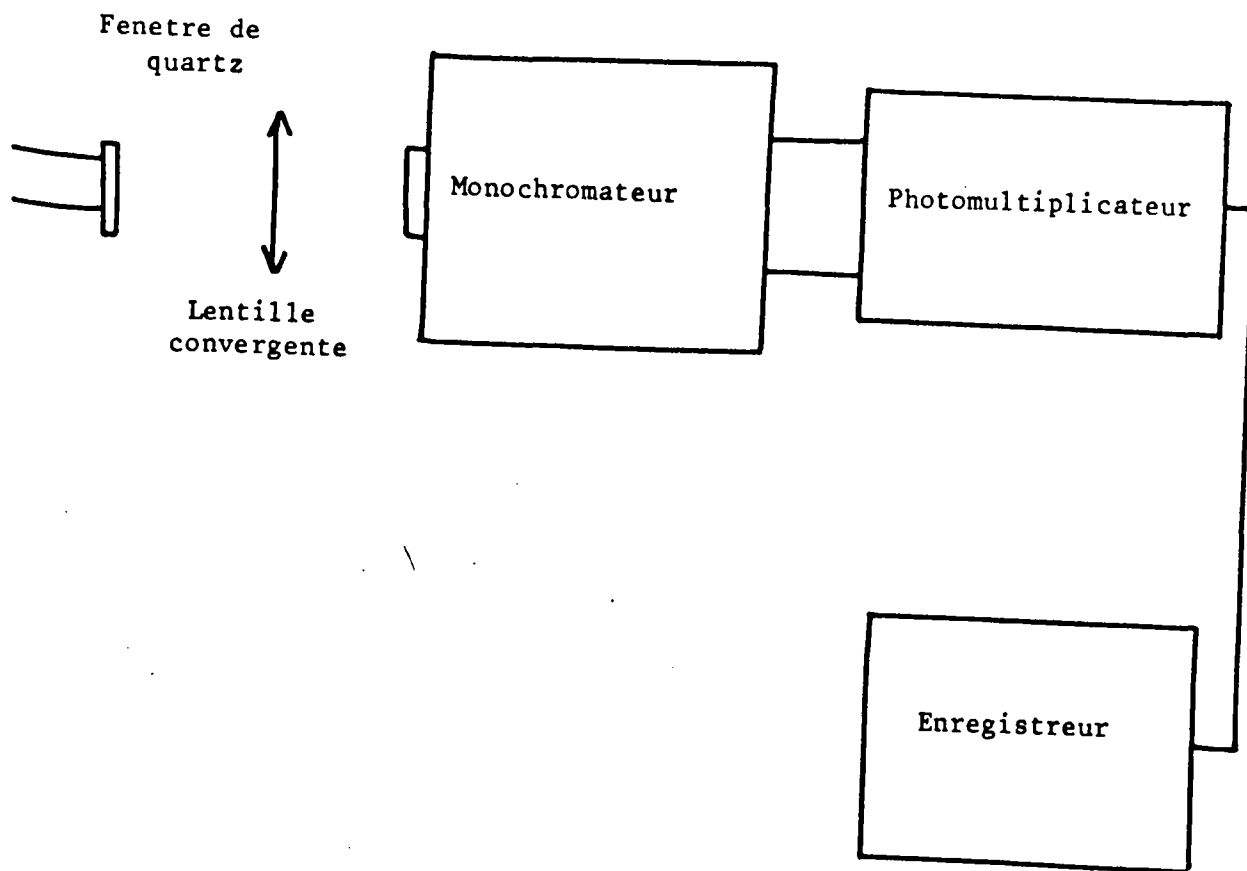
Les spectres sont photographiés sur film Agfa Gevaert IPR 800 Asa. Après lavage et séchage, les films sont enregistrés sur un microdensitomètre Joyce

2) Nous avons effectué les enregistrements des luminescences à l'aide du dispositif décrit sur la figure 10)

### Caractéristiques des appareils

- Monochromateur Coderg type MSV :
  - réseau 1200 traits/ mm
  - fente réglable de 2,5 à 0,1 mm
  - alimentation Coderg type MAIS
- Photomultiplicateur : Alimentation Philips PE 4839
- Enregistreur Servogor

L'étalonnage est réalisé à l'aide d'une lampe Zn Cd Hg que l'on place directement devant le monochromateur analyseur .



Dispositif d'enregistrement

Figure 10

IV - PRODUITS CHIMIQUES

1) Gaz activé

Les gaz commerciaux utilisés sont de qualité U . Ils sont débarrassés de leur trace de vapeur d'eau résiduelle par passage dans un piège à azote liquide .

2) Produits chimiques

Ils ont une origine commerciale : Le biphenyle Fluka purum a été recristallisé sous vide ; Il en est de même pour le p. dichlorobenzène . La pyridine Fluka puriss. a été utilisée sans recristallisation ainsi que la 3- cyanopyridine ,

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

A - RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS

L'azote triplet entité prépondérante de l'azote actif réagit sur des surfaces gelées d'hydrocarbures -  $C_6H_6$ ,  $C_6H_5F$ ,  $C_6H_5Cl$  - en donnant lieu à des chimiluminescences de longues durées de vie, attribuées à des transitions T - S d'un complexe de transfert de charge.

Ces réactions ont été étudiées par O. DESSAUX (23). Ces luminescences bleue dans le cas de  $C_6H_6$ , verte avec  $C_6H_5F$  et  $C_6H_5Cl$  ont une durée de vie propre aux transitions interdites.

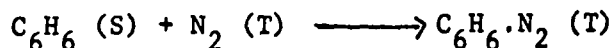
Les caractéristiques suivantes sont mises en évidence dans la réaction de l'azote triplet sur le benzène.

1) Par analyse chromatographique le liquide obtenu par réchauffement après trois heures de réaction est rigoureusement identique au produit de départ. Il ne se forme aucun produit chimique nouveau stable à la température ordinaire.

2) Le spectre obtenu est identifié au spectre de phosphorescence de  $C_6H_6$  déplacé vers le rouge, et présente un dédoublement d'origine.

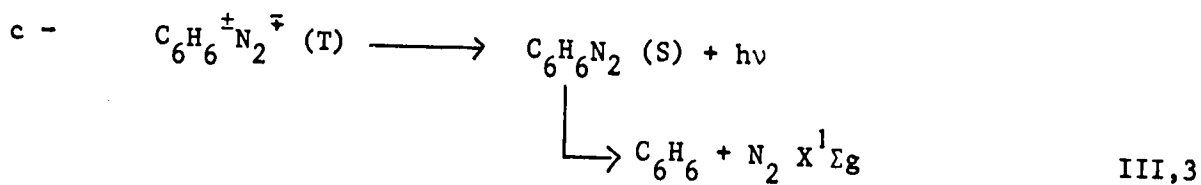
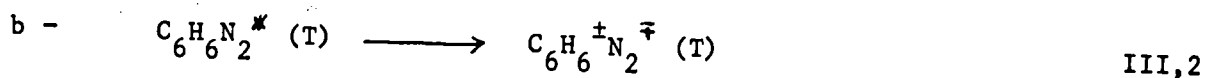
3) Les résultats obtenus précédemment joints à ceux d'une étude cinétique permettent de proposer le mécanisme réactionnel suivant :

a - Une première réaction hétérogène rapide se produisant après la collision de  $N_2^3\Sigma_u^+$  sur la surface du benzène, donnant lieu à la formation d'un triplet localement excité.

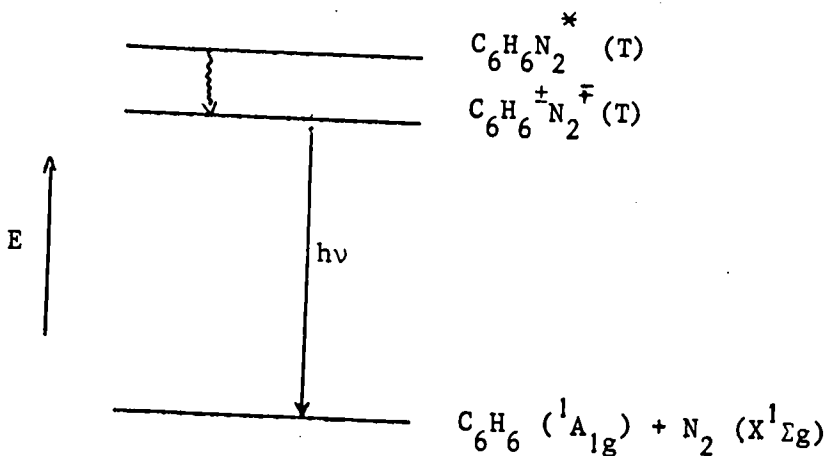


III, 1<sup>^</sup>

à laquelle ferait suite une réaction de transfert de charge :



Cette dernière réaction met en jeu une transition interdite T - S à partir de cet état triplet de transfert de charge : elle serait à l'origine de l'émission de longue durée de vie observée



Le dédoublement d'origine pourrait s'expliquer par l'existence d'un complexe sous deux configurations préférentielles.

Les mêmes conclusions sont valables en ce qui concerne  $C_6H_5F$  et  $C_6H_5Cl$ .

Dans le but d'élucider le lieu entre la transition T - S du complexe de transfert de charge et la phosphorescence, il nous a semblé intéressant d'étendre le domaine d'étude des réactions de l'azote triplet à d'autres composés à caractère aromatique.

Parmi les trois composés cités précédemment -  $C_6H_6$ ,  $C_6H_5Cl$ ,  $C_6H_5F$ , seul le benzène présente un spectre de phosphorescence connu : c'est pourquoi nous avons étudié successivement l'action de  $N_2 (T)$  sur :

1) le biphényle dont le spectre de phosphorescence est connu dans le but de comparer ce dernier au spectre de la réaction considérée.

2) Le paradichlorobenzène afin d'envisager l'influence du groupe de symétrie de la molécule.

3) La pyridine et la 3-cyano-pyridine pour étendre notre champ d'investigation à des composés à caractère aromatique mais possédant un hétéroatome.

Les différentes données spectroscopiques concernent ces composés sont résumées dans le tableau suivant (tab. 1).

## B - RESULTATS EXPERIMENTAUX

### I - Résultats expérimentaux relatifs au biphényle

#### 1) Généralités.

A la température de l'azote liquide une luminescence verte apparaît localisée sur le dépôt solide. Cette dernière présente les caractéristiques suivantes :

- elle apparaît par action de l'azote triplet,
- sa durée de vie est longue (5 à 6 secondes),

Elle possède par conséquent les caractéristiques d'une transition interdite.

#### 2) Conditions expérimentales.

La pression en aval du réacteur est environ de 3 à 5 torr ; l'intensité de la luminescence dépend de cette pression.

Les différents facteurs influençant le choix de la pression utilisée sont :

- intensité de la luminescence (d'autant plus élevée que la pression est élevée)
- stabilité de la décharge

	Spectre de phosphorescence	Durée de vie de la phosphorescence (solvant) température	$E_{T_1}$ cm <sup>-1</sup> (solvant)	Explications proposées dans la littérature pour justifier la non phosphorescence
benzène	+	7 s (EPA) 77°K (38)	29.440 cm <sup>-1</sup> cyclohexane (39)	
fluorobenzène	-	/	29.500 cm <sup>-1</sup> spectre d'absorption observé par la méthode de perturbation par O <sub>2</sub> (40)	Probabilité de formation de C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F/T faible parce que la probabilité de conversion C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F (S) - C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F (T) est faible en raison d'un couplage spin orbite faible (41)
chlorobenzène	- faible phosphorescence observée	0,004 s (EPA) 77°K (42)		
biphényle	+	5 s (EPA) 77°K (43)	22.950 cm <sup>-1</sup> cyclohexane (44)	

TABLEAU I



	Spectre de phosphorescence	Durée de vie de la phosphorescence (solvant) température	$E_{T_1}$ $\text{cm}^{-1}$ (solvant)	Explications proposées dans la littérature pour justifier la non phosphorescence
para-dichlorobenzène	- faible phosphorescence observée (45)		27.890 $\text{cm}^{-1}$ spectre d'absorption S-T du monocristal à 4°K (46)	
pyridine	-		29.650 $\text{cm}^{-1}$ spectre d'absorption observé par la méthode de perturbation par $\text{O}_2$ (47)	A partir de l'état triplet la probabilité de transition radiative triplet singulet est faible (48)
3-cyano-pyridine		3,3 s 77°K (48)	26.946 $\text{cm}^{-1}$ éthanol (48)	

Nota :  $E_{T_1}$  est déduit du spectre de phosphorescence quand ce dernier est connu.

Dans le cas contraire, nous avons indiqué la méthode permettant d'accéder à la connaissance de l'énergie de l'état triplet.

TABLEAU I

- Absence d'atomes d'azote : pour que le piégeage des atomes puisse être considéré comme efficace dans les conditions opératoires décrites au chapitre II, nous nous sommes attachés à utiliser une pression  $P < 7$  torr.

Les dispositifs expérimentaux ont été décrits précédemment (chap. II) Les spectres sont enregistrés à l'aide d'un spectrographe HUET B II à optique de verre sur film Agfa Gevaert IPR 800 Asa. Le temps de pose est de trois ou quatre heures pour une ouverture de fente de 2,4 mm.

### 3) Observations spectroscopiques : Interprétation.

Le spectre de la chimiluminescence obtenu avec le biphényle se présente sous forme de 6 bandes dont la largeur et l'intensité ne sont pas reproductibles (fig 12).

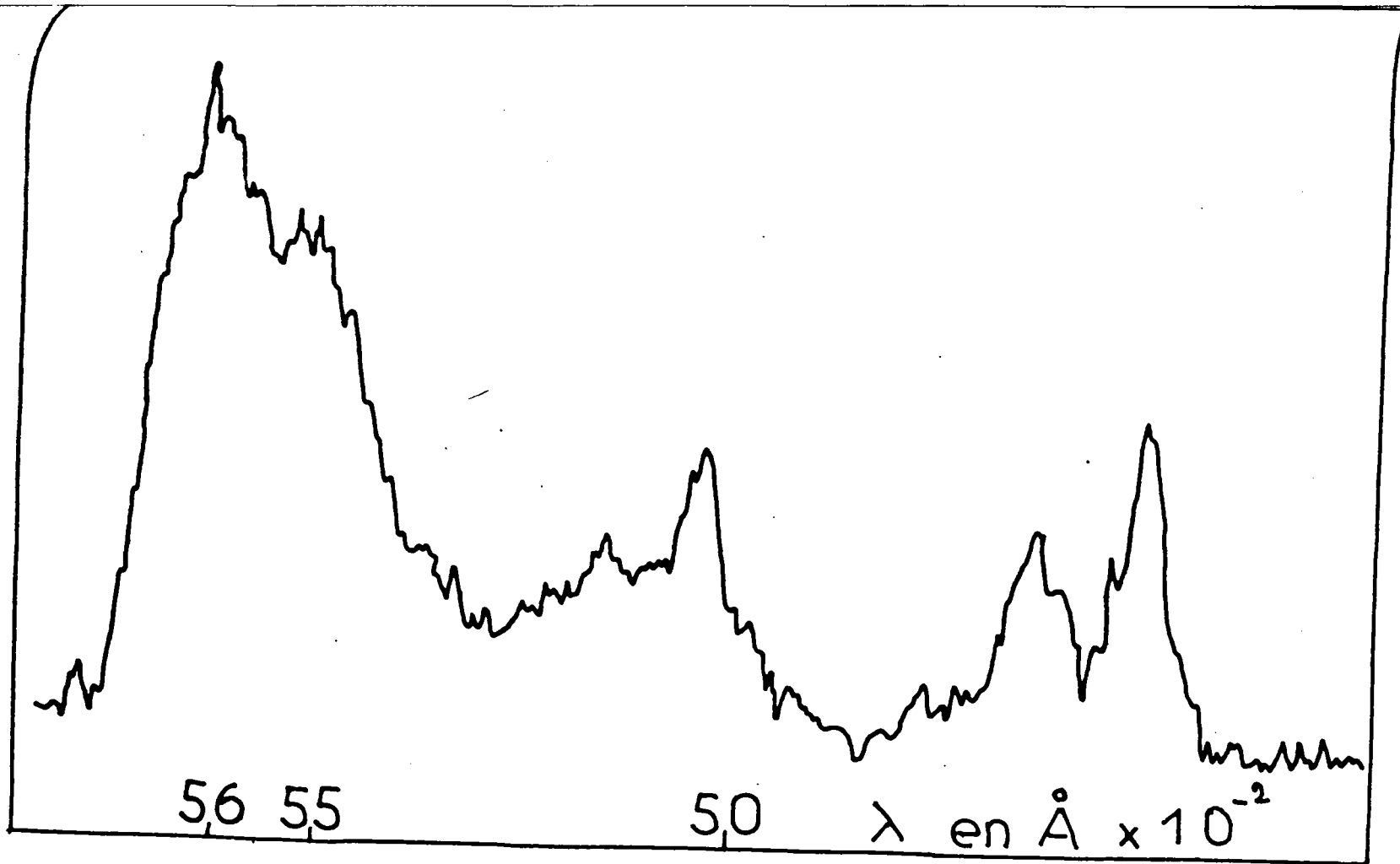
Aucune émission caractéristique des impuretés classiques (OH, CN, NO) n'apparaît sur nos spectres.

Le classement de ces bandes fait intervenir un dédoublement d'origine qui peut s'interpréter d'une manière analogue à celle proposée par  $C_6H_6$ . Les attributions envisagées sont résumées dans le tableau suivant.

A	$cm^{-1}$	Attributions proposées	vcal - vobs
4676	21380	A	
4757	21014	B	
5062	19749	A - 1634	- 3
5159	19377	B - 1634	+ 3
5520	18111	A - 2 (1634)	+ 1
5631	17754	B - 2 (1634)	- 8

TABLEAU II

Tableau des longueurs d'onde et nombres d'onde des émissions observées par action de  $N_2 A^3\Sigma^+$  sur le biphényle .



Enregistrement microdensitométrique du spectre de la chimiluminescence observée par action à basse température de  $\text{N}_2 \text{ A}^3 \Sigma_u^+$  sur le biphenyle.

Fig. 12 .

Une seule fréquence est impliquée : la fréquence fondamentale correspondant à la vibration (11) C - C dans le noyau (49) analogue à la fréquence  $\nu = 1600 \text{ cm}^{-1}$  du benzène.

La valeur expérimentale de cette fréquence  $1634 \text{ cm}^{-1}$  est en bon accord avec celle déduite du spectre T - S du monocristal de biphényle à 2 K (50) et voisine de celle déterminée,

- en spectroscopie infra-rouge et raman (49)
- d'après le spectre de phosphorescence du biphényle dans un solvant à 77 K :  $1600 \text{ ; } 1610 \text{ cm}^{-1}$  (44) (51)

## II - Résultats expérimentaux relatifs au para-dichlorobenzène

### 1) Généralités.

Le para-dichlorobenzène d'origine FLUKA puriss. est recristallisé sous vide. A la température ordinaire nous avons constaté un vieillissement du produit, déjà signalé par D.W. OLDS (52).

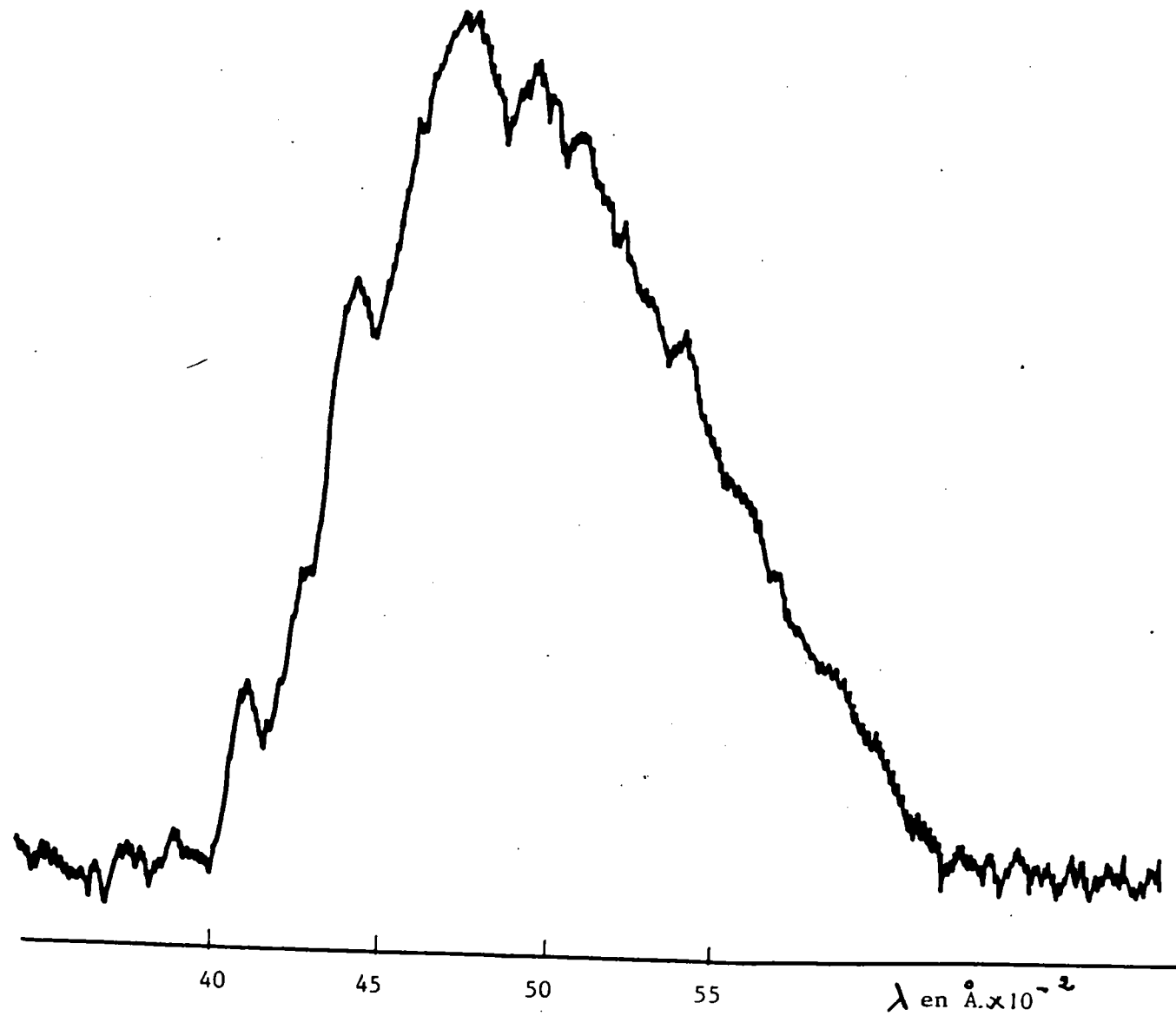
Dans la suite de notre travail nous avons utilisé le produit fraîchement recristallisé.

Dans ces conditions nous avons observé une chimiluminescence à caractère de phosphorescence de longue durée de vie environ 3 - 4 secondes.

### 2) Conditions expérimentales

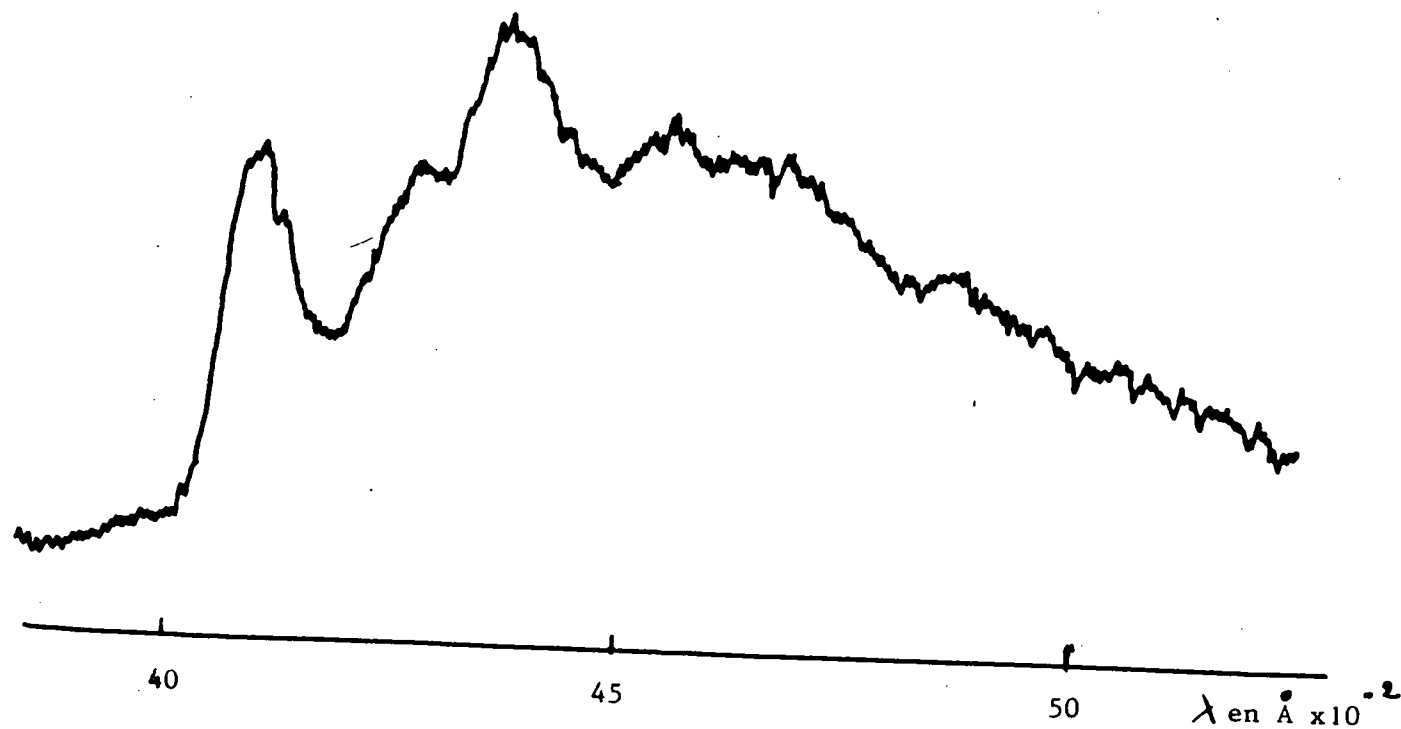
L'étude de cette chimiluminescence a été réalisée avec le dispositif décrit sur la figure 10.

- la fente du monochromateur est : 1, 5 - 2 mm
- la pression en aval du réacteur est égale à : 6 - 7 torr.



Enregistrement du spectre de la chimiluminescence observée par action à basse température de  $\text{N}_2 \text{A}^3 \Sigma u^+$  sur le paradichlorobenzène.

Fig. 13 .



Enregistrement du spectre de la chimiluminescence observée par action à basse température de  $\text{N}_2 \text{A}^3 \Sigma^+ \text{u}^+$  sur le paradichlorobenzène.

Fig. 14 .

3) Observations spectroscopiques

Le spectre obtenu ( fig. 13 ,14 ) révèle l'existence de 8 bandes .  
Comme nous l'avons mentionné au paragraphe A dans le tableau I le spectre de  
cette molécule n'est pas connu . Une faible phosphorescence est observée par  
G. CASTRO (45) .

Les observés ( $\Delta\nu = \nu_{00} - \nu_{\text{obs.}}$  ) des différentes bandes peuvent  
s'interpréter en termes de combinaisons de fréquences de l'état fondamental  
du p.dichlorobenzène .

Les résultats sont consignés dans les tableaux III , IV .

La première bande observée à  $24502 \text{ cm}^{-1}$  présente un déplacement  
de  $3388 \text{ cm}^{-1}$  par rapport à la première bande repérée par G. CASTRO et  
M. HOCHSTRASSER à  $27890 \text{ cm}^{-1}$  (46) dans le spectre  $S_0 \rightarrow T_1$  à 4 K

$\nu \text{ cm}^{-1}$	$(\lambda \text{ \AA})$
24502	4080
23522	4250
22824	4380
21923	4560
21270	4700
20360	4910
19757	5060
19006	5250

TABLEAU III

Tableau des longueurs d'onde et nombre d'onde des bandes  
observées par action de  $N_2 (A^3\Sigma_u^+)$  sur le p. dichlorobenzène à 77 K

TABLEAU IV

Tableau des attributions proposées pour les différentes fréquences observées.

$\nu$ cm <sup>-1</sup>	Attributions proposées	$\nu$ cal - $\nu$ obs
24502	A	
23522	A - (663 + 330)	- 13
22824	A - (663 + 330)	+ 22
21923	A - (663 + 330 + 1573)	+ 13
21270	A - (2 x 663 + 330 + 1573)	+ 3
20360	A - (663 + 330 + 2 x 1573)	+ 3
19757	A - (2 x 663 + 330 + 2 x 1573)	- 57
19006	A - (3 x 663 + 330 + 2 x 1573)	+ 31



Fréquences intervenant dans le classement des bandes dans la réaction de $N_2$ (T) - $(C_6H_6)$ (23)	Fréquence intervenant dans le classement des bandes dans la réaction de $N_2$ (T) - $(C_6H_6Cl_2)$	Spectre Raman (intensité)	Spectre d'absorption $S_0 \rightarrow T_1$ (46) v état excité
992 de formation du noyau benzénique	299 vibration C - Cl 330 " " 689 def. du noyau benzénique	299 F 330 FF 689 FF	330 657 (689 $b_{2g}$ ) fond.
1178 vibration C - H dans le plan	-	1169 M	-
1600 vibration C - C	1573 vibration C - C	1573 FF	1573
loi de combinaison $1600 n + 1178 m + 992 p$	loi de combinaison $1573 p + 663 + 330$ ou $1573 p + 689 + 299$		loi de combinaison $330 n + 657 \wedge$

FF = très forte - F = forte - M = moyenne - f = faible

TABLEAU V

Il semble donc que l'on puisse :

- 1) - classer les bandes à partir d'une seule origine
- 2) - faire intervenir 3 fréquences

$$\begin{array}{ll} \nu_1 = 330 & \nu'_1 = 299 \\ \nu_2 = 663 & \nu'_2 = 689 \\ \nu_3 = 1573 & \nu'_3 = 1573 \end{array}$$

remarque :  $330 + 663 \neq 689 + 299$

- 3) - proposer la loi de combinaison suivante :

$$A - n(663) + 330 + p(1573) \quad (\alpha)$$

ou

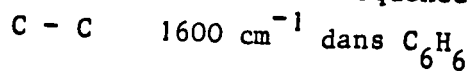
$$A - n(689) + 299 + p(1573) \quad (\beta)$$

Dans le tableau V, nous avons rassemblé

- d'une part les fréquences et leur mode de vibration correspondant qui interviennent dans le classement des bandes du spectre obtenu dans la réaction de  $N_2$  activé sur le benzène et le p.dichlorobenzène.
- d'autre part les fréquences correspondantes et leur intensité, observées en raman par A. STOJILKOVIC et D.H WIFFEN (52) ainsi que celles relevées dans le spectre d'absorption  $S_0 \rightarrow T_1$  publié par CASTRO (46).

Nous pouvons faire les remarques suivantes :

- 1 - Nous retrouvons la fréquence de vibration



- 2 - Il apparaît une fréquence propre à la substitution de deux atomes H par Cl : soit  $\nu = 330 \text{ cm}^{-1}$ , soit  $\nu = 299 \text{ cm}^{-1}$ .

- 3 - La fréquence  $\nu = 1169 \text{ cm}^{-1}$  ( $C_6H_4Cl_2$ ) qui correspond à la fréquence  $\nu = 1178 \text{ cm}^{-1}$  ( $C_6H_6$ ) n'apparaît pas dans notre classement. L'absence de cette dernière pourrait s'expliquer par sa plus faible intensité comparée à celle des autres fréquences impliquées.

4 - La fréquence  $\nu = 663 \text{ cm}^{-1}$  qui ressort du classement proposé (dans l'hypothèse de l'intervention de la fréquence  $\nu = 330 \text{ cm}^{-1}$ ) pourrait correspondre à la fréquence  $\nu = 689 \text{ cm}^{-1}$  ( $b_{2g}$ ) qui trouve son homologue pour le benzène  $\nu = 992 \text{ cm}^{-1}$  : déformation du squelette benzénique.

Toutefois remarquons qu'il n'est pas possible de choisir entre les deux lois de combinaisons  $\alpha$  et  $\beta$ .

Cependant dans le spectre d'absorption  $S_0 \rightarrow T$  la fréquence  $\nu = 330 \text{ cm}^{-1}$  apparaît fréquemment combinée avec  $\nu = 657 \text{ cm}^{-1}$  ( $689 \text{ cm}^{-1}$  à l'état fondamental), avec une intensité forte et on remarque l'existence d'une loi de combinaison  
 $A - n(330) + p(657)$

En conclusion, à la différence des composés précédemment étudiés le spectre obtenu ne présente pas de dédoublement d'origine. Dans le cas du p.dichlorobenzène la disubstitution pourrait favoriser une configuration préférentielle du complexe de transfert de charge ainsi formé par action de l'azote triplet à 77 K.

### III - Etude de la pyridine et d'un de ses dérivés : 3-cyano-pyridine

#### 1) Travaux antérieurs.

La pyridine le plus simple des hétérocycles azotés aromatiques ne montre pas de phosphorescence contrairement à certains de ses dérivés.

Remarque : la pyridine ne montre ni phosphorescence ni fluorescence même à 4 K - (54).

Des résultats contradictoires concernent l'attribution et l'énergie du premier état triplet de la pyridine observé par EVANS en absorption en présence d'oxygène (47). Cet auteur localise l'état triplet à  $29650 \text{ cm}^{-1} \pm 100 \text{ cm}^{-1}$  ( $3,68 \text{ eV}$ ) et l'attribue à l'état  ${}^3A_1$  ( $\text{III}^*$ ). Cette attribution est contestée par KASHA (48) qui propose l'explication suivante pour expliquer la non phosphorescence de ce composé.

Le premier état triplet serait non pas l'état  $^3A_1$  ( $\Pi\Pi$ ) mais l'état orbitalement interdit  $^3A_2$  ( $n\Pi5$ ) localisé à  $28000\text{ cm}^{-1}$ .

D'après cet auteur, l'absence de phosphorescence serait imputable à une probabilité exceptionnellement basse de transition radiative T - S, liée à une vitesse élevée de transition non radiative vers l'état fondamental.

Cette non phosphorescence résulte de l'importance des facteurs de FRANCK CONDON en relation avec les distorsions moléculaires (différence géométrique entre l'état fondamental et l'état triplet excité).

Plus récemment P. DOERING et J.H MOORE (54) par bombardement électronique observent un état triplet à 3,8 eV et excluent la possibilité d'états triplets à une énergie inférieure à 3,8 eV.

Contrairement à la pyridine la 3-cyano-pyridine possède une forte phosphorescence (tab. I) : son premier état triplet est localisé à  $29946\text{ cm}^{-1}$ .

## 2) Résultats expérimentaux.

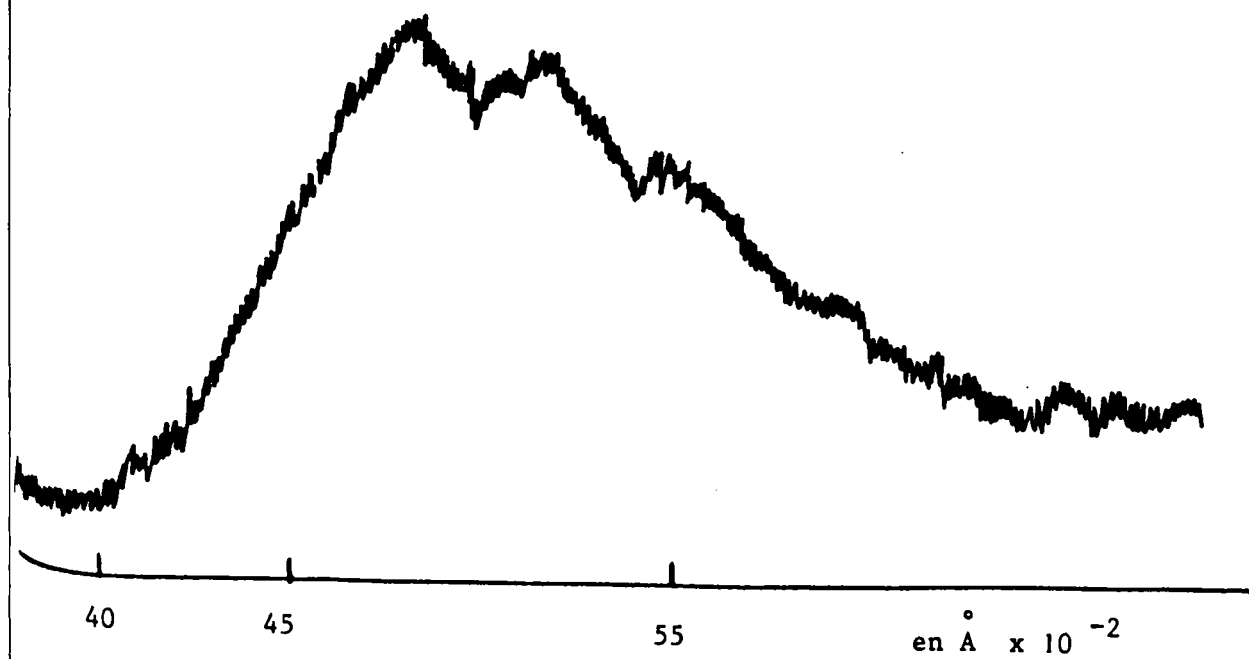
a) le dispositif utilisé est décrit sur la figure 10. Les conditions opératoires sont les mêmes que pour le p.dichlorobenzène.

### b) observations spectroscopiques.

α) pyridine : aucune chimiluminescence n'est mise en évidence

β) 3-cyano-pyridine : une luminescence dont la durée de vie est 5 à 6 secondes est détectée. Le spectre mal résolu (fig 15) révèle l'existence de 3 larges bandes.

$\lambda$ Å	$\nu$ $\text{cm}^{-1}$
5450	18343
5105	19583
4760	21002



Enregistrement du spectre de la chimiluminescence observée par action à basse température de  $N_2 A^3 \Sigma u^+$  sur la 3-cyano-pyridine.

Fig. 15 .

C - INTERPRETATION DES RESULTATS

Comme pour le benzène et ses dérivés monofluoré et monochloré , les émissions observées peuvent être attribuées à la transition T - S d'un complexe de transfert de charge entre l'hydrocarbure et l'azote triplet .

Le tableau suivant permet pour chacun des composés étudiés jusqu'à présent de comparer l'existence du spectre de phosphorescence et celle de la transition T - S du complexe de transfert de charge correspondant .

Hydrocarbure	Phosphorescence	Existence d'un complexe de transfert de charge
Benzène	+	+
Chlorobenzène	+ (faible)	+
Fluorobenzène	-	+
Biphényle	+	+
Dichlorobenzène	+ (faible)	+
Pyridine	-	-
3- Cyanopyridine	+	+

Deux remarques s'imposent :

1 ) Le fluorobenzène et la pyridine ne présentent pas de spectre de phosphorescence .

2 ) Par contre , le premier de ces composés donne lieu à une réaction chimiluminescente avec  $N_2$  (T) .

Rappelons que l'absence de phosphorescence " classique " peut être dûe à :

a - Une probabilité de conversion S - T faible .

b - Une probabilité de transition non radiative élevée à partir de T .

Or à la différence de la phosphorescence " classique " , la phosphorescence du complexe de transfert de charge n'est pas influencée par le taux de conversion S - T . A ce titre , elle peut être comparée à la phosphorescence " sensibilisée " . En effet , l'état triplet de la molécule considérée (accepteur) est alors peuplé par transfert d'énergie d'un donneur à l'état triplet .



Ce mécanisme permet de peupler l'état triplet de molécules pour lesquelles la probabilité de passage intersystème S - T est faible .

Ainsi A.A. LAMOLA (56) signale qu'une solution de thymine dans une solution aqueuse d'éthylène glycol à 77 K ne donne pas de phosphorescence ni de signal R.P.E. lors d'une excitation ultraviolette . Mais par addition d'acétone ou d'acétophénone , la phosphorescence de la thymine et des signaux R.P.E. sont détectés .

Remarquons que l'absence de phosphorescence " sensibilisée " peut renseigner sur le taux de probabilité de transition non radiative T - S : Le transtilbène en solution dans un hydrocarbure à 77 K ne phosphoresce pas , le rendement quantique de fluorescence étant alors voisin de l'unité . L'addition d'une substance susceptible de jouer le rôle de donneur - benzophénone à l'état triplet - entraîne la suppression de la phosphorescence du sensibilisateur sans être accompagnée de la phosphorescence du transtilbène . L'état triplet de ce dernier se dépeuple donc entièrement par des voies non radiatives à 77 K en milieu rigide .

En conclusion bien que les résultats spectroscopiques énoncés suggèrent que la formation du complexe de transfert de charge affecte peu la fonction d'onde de l'état triplet de l'hydrocarbure considéré ( X ) , on peut s'attendre à ce que l'absence de la phosphorescence de X n'implique pas nécessairement celle du complexe de transfert de charge .

Ainsi - Lorsque X ne présente pas de phosphorescence " classique " et présente une phosphorescence du complexe de transfert de charge , par exemple :  $C_6H_5F$  : Ces résultats suggèrent que l'absence de phosphorescence " classique " doit être d'ue à une faible probabilité de transition S - T .

Cette hypothèse est en accord avec celle signalée dans la littérature ( cf. Tab. I )

- Lorsque X ne présente ni phosphorescence " classique " ni phosphorescence du complexe de transfert de charge , par exemple :  $C_5H_5N$  : L'absence de phosphorescence " classique " doit alors trouver son origine dans une probabilité de transition non radiative à partir de l'état triplet .

C'est effectivement l'hypothèse émise dans la littérature pour rendre compte de la non phosphorescence de la pyridine .



### CONCLUSION GENERALE

La réaction de  $N_2$  (T) sur des surfaces gelées de biphényle donne lieu à une chimiluminescence de longue durée de vie analogue à celle caractérisée avec le benzène et ses dérivés halogénés .

Son spectre peut s'interpréter en terme de la seule fréquence  $1634\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la fréquence  $1600\text{ cm}^{-1}$  du benzène .

Le dédoublement d'origine caractérisé dans ce spectre et absent dans celui de la réaction  $N_2$  - p. dichlorobenzène pourrait s'expliquer par la possibilité d'existence , dans le premier cas de deux configurations géométriques préférentielles du complexe , et d'une seule configuration dans le deuxième .

L'observation ou la non observation de spectre d'un complexe de transfert de charge entre l'hydrocarbure et l'azote pour des composés ne donnant pas lieu à une phosphorescence " classique " peut renseigner sur la nature des processus réactionnels responsables de l'absence de cette phosphorescence .

Cette dernière serait dûe à une faible probabilité de transition S - T lorsque l'hydrocarbure présente une phosphorescence du complexe de transfert de charge .

Par contre l'absence de phosphorescence du complexe de transfert de charge permet de supposer l'existence de processus non radiatifs de désactivation à partir de l'état triplet de l'hydrocarbure .

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 - H.H. JAFFE - M. ORCHIN - Théory and application of UV spectroscopy  
Wiley . 1962, chap. VI .
- 2 - M. KASHA - Diss. Faraday Soc., 1950, 9, 14 .
- 3 - E. TELLER - J. Chem. Phys. , 1937, 41 , 109 .
- 4 - G.W. ROBINSON , R.P. FROSCHE - J. Chem. Phys. , 1962 , 37 , 1962 .
- 5 - G.W. ROBINSON , R.P. FROSCHE - J. Chem. Phys. , 1963 , 38 , 1187 .
- 6 - G.W. ROBINSON , R.P. FROSCHE - J. Chem. Phys. , 1954 , 22 , 1147 .
- 7 - a) G.N. LEWIS , M. KASHA - J. Am. Chem. Soc. , 1944 , 66 , 2100 .  
b) 1945 , 67 , 994 .
- 8 - P. PESTEIL , A. ZMERLI - Ann. Phys. , 1955, 10 , 1079 .
- 9 - D.S. McCLURE - J. Chem. Phys., 1949 , 17 , 905 .
- 10 - B.Y. SVESHNIKOV - A.A. PETROV - Doklady akad. Nauk. SSSR  
1950 , 71 , 46 .
- 11 - E.C. LIM - J. Chem. Phys. , 1962 , 36 , 3497 .
- 12 - C.N.R. RAO Ultraviolet and spectroscopy , Chemical applications  
2 édition London ; Butterworths , 1967 .
- 13 - a) R.S. MULLIKEN - J. Am. Chem. Soc. , 1950 , 72 , 600 .  
1952 , 74 , 811 , II .  
b) R.S. MULLIKEN - J. Chem. Phys. , 1951 , 19 , 514 , I .  
1955 , 23 , 397 .  
c) R.S. MULLIKEN - J. Phys. Chem ., 1952 , 56 , 801 .  
d) R.S. MULLIKEN - Symposium on Molécular Physics Nikko , Japan  
1953 , 45 .  
e) R.S. MULLIKEN - J. Chim. Phys. , 1954 , 51 , 341 .  
f) R.S. MULLIKEN - Rec. Trav. Chim. , 1956 , 75 , 845 .
- 14 - a) D.F. EVANS - J. Chem. Soc. , 1959 , 2753 .  
1960 , 1735 .  
1961 , 1987 .  
1957 , 1351 .  
1957 , 3885 .  
b) D.F. EVANS - Nature , 1958 , 178 , 534 .
- 15 - J.N. MURRELL - Mol. Phys. , 1960 , 3 , 319 .
- 16 - H. TSUBOMURA R.S. MULLIKEN - J. Am. Chem. Soc. , 1960, 82 , 5966 .

- 17 - S. LEACH R. LOPEZ DELGADO - J. Chim. Phys. , 1963 , 60 , 723 .
- 18 - a) J.N. MURREL - Quart. Revs. London , 1961 , 15 , 191 .  
b) J.N. MURREL - J. Am. Chem. Soc. , 1958 , 81 , 5037 .
- 19 - S. IWATA J. TANAKA S. NAGAKURA - J. Chem. Phys. 1967 , 47 , 2203 .
- 20 - A.N. WRIGHT C.A. WINKLER - Active Nitrogen - Chap.I Ed. E.M. LOEBB  
Acadêmic Press , N Y , 1968 .
- 21 - E.P. LEWIS - Astroph. J. , 1900 , 12 , 8 .
- 22 - a) H.P. SPONER - Z. Phys. , 1925 , 34 , 622 .  
b) S.K. MITRA - Active Nitrogen , A new thêory , Indian association  
for cultivation of Sciences , Calcutta , 1945 .
- 23 - O. DESSAUX - Thèse Paris , 1968 .
- 24 - R.A. YOUNG K.L. CLARK - J. Chem. Phys. 1960 , 32 , 607 .
- 25 - G.G. MANELLA - Chem. Rev. , 1963 , 63 , 1 .
- 26 - O. OLDENBERG D.G. BILIS N.P. CARLETON - J. Opt. Soc. Am. , 1961,51,526 .
- 27 - J.M. ANDERSON J.N. BARRY - Proc. Phys. Soc. London , 1961 , 78, 1227 .
- 28 - W.R. BRENNEN - J. Chem. Phys. , 1966 , 44 , 1793 .
- 29 - a) I.M. CAMPBELL B.A. THRUSH - Chem. Commun. , 1967 , 932 .  
b) T. WENTIK L. ISAACSON - J. Chem. Phys. , 1967 , 46 ; 822 .
- 30 - H.B. DUNFORD - J. Phys. Chem. , 1963 , 67 , 258 .
- 31 - a) R.A. YOUNG R.L. SARPLESS - J. Chem. Phys. , 1963 , 39 , 1071 .  
b) J.E. MORGAN H.I. SCHIFF - J. Chem. Phys. , 1963 , 38 , 1495 .  
c) K.H. WELGE - J. Chem. Phys. , 1966 , 45 , 166 .  
d) E.M. LEVY C.A. WINKLER - Can. J. Chem. , 1962 , 40 , 686 .
- 32 - a) G.C. FREEMAN L.F. PHILLIPS - J. Chem. Phys. , 1964 , 68 , 362 ..  
b) D.I. WALTON M.J. MAC EWAN L.F. PHILLIPS - Can. J. Chem. ,  
1965 , 43 , 3095 .
- 33 - D.H. STEDMAN D.W. SETSER - Chem. Phys. Lett. , 1968 , 2 , 542 .
- 34 - H.A. DEWHURST - J. Phys. Chem. , 1959 , 63 , 1976 .
- 35 - G. PICAUVET - BERNARD - Thèse Lille , 1972 .
- 36 - F.C. FEHSENFELD K.M. EVENSON H.P. BROIDA - N.B.S. report , 8701,1964 .
- 37 - P. GOUDMAND - Thèse Paris , 1965 .
- 38 - H. SHULL - J. Chem. Phys. , 1949 , 17 , 296 .
- 39 - S. LEACH R. LOPEZ DELGADO - J. Chim. Phys. , 1964 , 61 , 1636 .
- 40 - D.F. EVANS - J. Chem. Soc. , 1957 , 1351 .
- 41 - E.H. GILMORE G.E. GIBSON D.S. McCLURE - J. Chem. Phys. , 1952, 20,829 .
- 42 - D.S. McCLURE - J. Chem. Phys. , 1949 , 17, 905 .

- 43 - G.N. LEWIS M. KASHA - J. Am. Chem. Soc. , 1944 , 66, 2100 .
- 44 - Y. KANDA R. SHIMADA Y. SAKAI - Spectrochim. Acta , 1961 , 17, 905 .
- 45 - G. CASTRO R.M.HOCHSTRASSER - J. Chem. Phys. , 1966 , 45 , 4352 .
- 46 - G. CASTRO R.M. HOCHSTRASSER - J. Chem. Phys. , 1967 , 46 , 3617 .
- 47 - D.F. EVANS - J. Chem. Soc. , 1957 , 3885 .
- 48 - R.J. HOOVER M. KASHA - J. Am. Chem. Soc. , 1969 , 91 , 6509 .
- 49 - J.E. KATON E.R. LIPPINCOTT - Spectrochim. Acta , 1959 , 15 , 627 .
- 50 - P. PESTEIL M. BARBARON - J. Phys. Rad. , 1954 , 15 92 .
- 51 - V.V. TRUSOV P.O. TEPLYAKOV - Optika i Spektroskopiya , 1964,16(1) ,52 .
- 52 - D.W. OLDS - Ph. D. , Duke University 1964 .
- 53 - A. STOJILKOVIC D.H. WIFFEN - Spectrochim. Acta , 1958 , 12 ,47 .
- 54 - P. COURTOT - Elément de photochimie avancée ( Ed. HERMANN ,Paris 1972 )
- 55 - J.P. DOERING J.H. MOORE - J. Chem. Phys. , 1972 , 56 , 2176 .
- 56 - A.A. LAMOLA - Energy transfert and organic photochemistry  
( Interscience publishers 1969 , p. 120 ) .

## TABLE DES MATIERES

### INTRODUCTION GENERALE

#### CHAPITRE I / NOTIONS THEORIQUES

##### I - Transitions

- 1) Intensité d'une transition
- 2) Durée de vie des états excités
- 3) Règles de sélection
- 4) Couplage spin-orbite
- 5) Transitions radiatives et non radiatives
- 5) Conclusion

##### II - Principes fondamentaux de la théorie de transfert de charge.

##### III - Nature de l'azote actif

- 1) Généralités
- 2) Les différentes espèces constituent l'azote actif : durée de vie
- 3) Méthodes d'obtention sélectives des espèces constituant l'azote actif
  - a - Procédé par trempe
  - b - Procédé par transfert
  - c - Résultats comparatifs des deux méthodes.

#### CHAPITRE II / DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

##### I - Dispositif d'excitation électronique de composés gazeux

##### II - Chambre réactionnelle et dispositifs annexes

#### CHAPITRE III / RESULTATS EXPERIMENTAUX

##### A - Rappel des travaux antérieurs

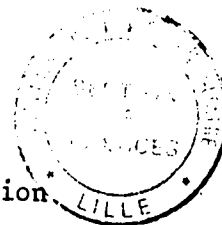
##### B - Résultats expérimentaux

##### I - Résultats expérimentaux relatifs au biphényle

- 1 - Généralités
- 2 - Observations spectroscopiques : interprétation

II - Résultats relatifs au p.dichlorobenzène

- 1 - Généralités
- 2 - Conditions expérimentales
- 3 - Observations spectroscopiques : interprétation



III - Etude de la pyridine et d'un de ses dérivés

- 1 - Travaux antérieurs
- 2 - Résultats expérimentaux

C - Interprétation des résultats : conclusion