

50376  
1973  
9

N° d'ordre : 266

50376

1973

9

# THESES

présentées

A L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES  
DE LILLE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

**Bernard VIDAL**

Maître-Assistant à l'Université des Sciences et Techniques de Lille



**Première thèse :**

Etude en phase gazeuse de réactions chimiluminescentes  
initiées par l'hydrogène atomique ou l'azote actif.

**deuxième thèse :**

Interaction de pseudo-conjugaison. Etude expérimentale.

Membres du Jury MM. les Professeurs :

M. LUCQUIN	Président
M. DELHAYE	} Examineurs
P. GOUDMAND	
G. PANNETIER	Membre invité

soutenues le 28 février 1973



PROFESSEURS TITULAIRES (suite)

M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. POUZET Pierre	Informatique
Me SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WERTHEIMER Raymond	Physique
M. ZEYTOURIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie
M. FLAURES Pierre	Géographie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M. PRUDHOMME Rémy	Droit et Sciences Economiques
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BILLARD Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILLET Pierre	Physique
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Biologie
M. LACOSTE Louis	Biologie
M. LANDAIS Jean	Chimie
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie
M. MAES Serge	Physique
Me MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTEL Marc	Physique
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. PROUVOST Jean	Minéralogie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANCRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. AUDIN Thierry	Mathématiques
M. BART André	Biologie
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BROUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale

.../...

MAITRES DE CONFERENCES (et chefs de travaux pratiques) a l'U

M. BONNET Ernest	Physique (Statistique)
M. BOGROU Louis	Mathématiques
M. BRIDOUT Michel	Chimie
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CAPUEN Alfred	Biologie Humaine
M. CARREL Christian	I.E.E.A.
M. CORDONVILLE Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean	I.F.E.S.
M. DESLUPTE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
M. DELMANT Jean-Claude	Physique
M. DRIEU Baudouin	I.F.E.S.
M. DYMEDY Arthur	Mathématiques
M. ESPALAT Bertrand	Physique
M. FONTAINE Jacques	Génie Electrique
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GAREY Réné	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUIPILAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HODRIEL Gérard	Sciences Appliquées
Mlle ROMMANT Yvette	Mathématiques
M. JAMBEL Jean	Chimie
M. LABIACHE COMBIER Alain	Chimie
M. LAURLEVE François	Automatique
M. LAVAGNE Pierre	Sciences Economiques et Sociales
Mlle LEGRAND Denise	Mathématiques
Mlle LEGRAND Solange	Mathématiques
Mlle LENMANN Josiane	Mathématiques
M. LEWYACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
Mlle MAILLET Monique	Sciences Economiques
M. MATZIERRE Christian	I.E.E.A.
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MERIAUX Emile	Sciences de la Terre
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARDY Fernand	Mathématiques
M. PECQUE Marcel	Chimie
M. PENNOC Pierre	Chimie
M. PERREUZE Emile	Biologie
M. PORCHER Louis	Chimie (Valenciennes)
M. PUVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RAOUY Stanislas	Physique
Mlle RAVIERE M. Françoise	Sciences Economiques et Sociales
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Biologie
M. SAIMET Georges	Radio-Electricité Electronique

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions) (Suite)

M. SEQUIER Guy	Electronique
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SLIWA Henri	Chimie
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie
Mle SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M. VILETTE Michel	Génie Mécanique
M. WATERLOT Michel	Géologie
Me ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A la mémoire de mes parents,  
en témoignage de reconnaissance,

à ma femme,  
à ma fille,  
en témoignage d'affection.

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Monsieur le Professeur GOUDMAND de l'Université de Lille I et sous sa direction. Je tiens à lui exprimer mes vifs remerciements pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son service et pour l'intérêt qu'il m'a constamment manifesté.

Monsieur le Professeur PANNETIER de l'Université de Paris VI a bien voulu me faire le très grand honneur de juger ce travail ; j'en suis particulièrement touché et tiens à l'assurer de ma respectueuse gratitude.

Je prie Monsieur le Professeur LUCQUIN de l'Université de Lille I , qui a accepté de présider le jury de cette thèse, d'agréer l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie Monsieur le Professeur DELHAYE de l'Université de Lille I d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je ne saurais oublier enfin tous les membres du laboratoire, chercheurs et techniciens, pour l'aide qu'ils n'ont cessé de m'accorder.

Notre travail a été divisé en deux thèmes totalement indépendants: l'un est relatif à des réactions radicalaires en phase gazeuse et l'autre à des études structurales en solution. Il nous est apparu opportun de le présenter sous la forme de deux mémoires distincts: 1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> thèse. La deuxième thèse est présentée dans un opuscle séparé.

## INTRODUCTION GENERALE

Les réactions chimiluminescentes constituent une méthode de choix pour produire une grande variété de radicaux libres dans divers états d'excitation. L'analyse spectroscopique de la lumière émise dans le déroulement réactionnel renseigne sur la nature des émetteurs et permet également de formuler des hypothèses sur les mécanismes élémentaires.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à des réactions chimiluminescentes de longue durée, telles que la réaction de  $H(^2S)$  sur des dérivés halogénés du bore ou l'action de l'azote actif sur des composés du soufre, du sélénium et du tellure.

Nous avons divisé cette étude en sept chapitres :

I) Le premier chapitre introduit certaines notions utiles pour la suite de notre travail. Il est consacré à des généralités sur les réactions chimiluminescentes.

II) Le second est une description rapide des dispositifs expérimentaux.

III) Le troisième chapitre est consacré à l'étude expérimentale et à la réalisation de nouvelles cavités hyperfréquences à haut rendement pour la production de radicaux libres initiateurs de chimiluminescences.

Le quatrième et le cinquième chapitre se rapportent à la réaction de l'hydrogène atomique sur des dérivés halogénés du bore:

IV) Le quatrième traite des caractéristiques spectroscopiques des chimiluminescences obtenues par action de  $H(^2S)$  ou  $D(^2S)$  sur  $BCl_3$  ou  $BBr_3$ .

V) Le cinquième chapitre se rapporte à l'étude cinétique

de la réaction  $H(^2S) + BCl_3$ .

Les deux derniers chapîtres sont consacrés à l'étude spectroscopique de l'action de  $N_2$  actif sur des dérivés halogénés du groupe 6B.

VI) Le sixième traite plus particulièrement de quelques aspects spectroscopiques relatifs aux molécules NS (analyse vibrationnelle) et NSe (analyse rotationnelle).

VII) Le septième à trait à l'action de l'azote actif sur le tétrachlorure et l'hexafluorure de tellure.

I<sup>ère</sup> PARTIE

GENERALITES  
ET  
DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.

## CHAPITRE I

### GENERALITES SUR LES REACTIONS CHIMILUMINESCENTES.

#### I)- DEFINITION D'UNE REACTION CHIMILUMINESCENTE.

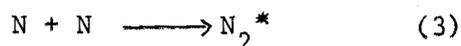
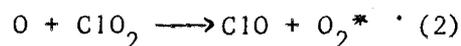
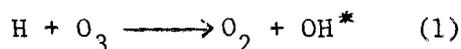
Une réaction chimiluminescente est une réaction chimique qui produit une ou plusieurs espèces dans un état énergétiquement excité ; la transition vers un état d'énergie électronique plus faible, en général fondamental, s'accompagne d'une émission de lumière. Dans notre travail nous sommes particulièrement intéressés aux états électroniques excités qui émettent dans l'ultraviolet et le visible.

La seule condition d'excitation électronique ne suffit pas à caractériser une réaction chimiluminescente. En effet, une telle excitation peut avoir une origine thermique.

Il y a excitation thermique si des radicaux ou des molécules peuvent être produits à l'état fondamental, puis une fraction d'entre eux portés dans un état électronique excité, en vertu de la loi de distribution de MAXWELL-BOLTZMANN. Ce sera le cas des réactions à température élevée.

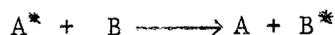
Dans ces conditions l'émission est caractérisée spectroscopiquement par un équilibre thermodynamique entre la population rotationnelle, vibrationnelle et électronique. Au contraire dans une réaction chimiluminescente les molécules sont produites directement dans un état excité.

Nous mentionnerons à titre d'exemple les réactions simples ci-dessous comme étant chimiluminescentes :



Dans les deux premiers exemples OH et O<sub>2</sub> sont produits dans des états vibrationnellement excités de l'état électronique fondamental, v = 9 pour OH et v = 8 pour O<sub>2</sub> ; ensuite les espèces subissent des transitions vers des états inférieurs et émettent des spectres de rotation-vibration. La première de ces réactions est responsable des bandes OH de vibration rotation dans le ciel nocturne, avec une distribution vibrationnelle très particulière. Dans le troisième exemple, par contre, la molécule d'azote est directement formée dans un état électronique excité qui conduit à l'émission de la chimiluminescence jaune de LEWIS-RAYLEIGH.

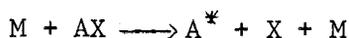
Un véritable processus chimiluminescent, tel que les précédents, ne doit pas être confondu avec une activation par collision du type :



réaction qui n'est qu'un transfert d'énergie. Un exemple bien connu de transfert d'énergie est l'excitation des atomes de thallium par collision avec des atomes de mercure excités :



On peut néanmoins considérer comme réaction chimiluminescente une réaction de transfert de charge du type ci-dessus à condition que l'excitation de A soit elle-même une excitation chimique et non d'origine thermique. Par exemple :

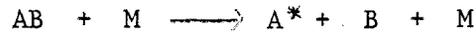


suivie de :  $\text{A}^* + \text{B} \longrightarrow \text{A} + \text{B}^*$

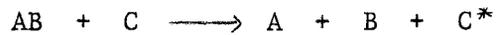
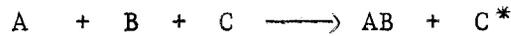
## II)- PROCESSUS ELEMENTAIRES.

Parmi les divers processus réactionnels on peut distinguer les chimiluminescences vraies et les chimiluminescences induites. Les chimiluminescences vraies obéissent aux schémas suivants :





et les chimiluminescences induites à :



La distinction entre une chimiluminescence véritable, une chimiluminescence induite et un processus de transfert d'énergie ne peut être faite que si le mécanisme réactionnel est bien connu. Ce n'est pas toujours le cas. Il est néanmoins possible, du fait des seules caractéristiques spectrales de déterminer si l'émission a, ou n'a pas, une origine thermique.

### III)- CARACTERISTIQUES D'UNE CHIMILUMINESCENCE.

#### A) REPARTITION ENERGETIQUE :

Il peut être intéressant dans certains cas où le mécanisme de formation de l'espèce excitée n'est pas connu de déterminer si l'espèce a été portée dans son état énergétique par une activation thermique ou non.

Quelques définitions sont nécessaires à la compréhension du phénomène.

Le principe de réversibilité microscopique appliqué à l'absorption et à l'émission d'énergie radiante en équilibre thermique conduit à la loi de KIRCHHOFF :

$$R(\lambda) = a(\lambda) \cdot \rho(\lambda) \ c/4$$

où  $R(\lambda)$  est la radiance spectrale d'un émetteur, rapportée à une longueur d'onde et définie comme l'énergie radiante émise par unité de surface et

par unité de temps, à travers un angle solide  $2\pi$ .

Le coefficient d'absorption spectrale  $a(\lambda)$  d'un corps est défini comme la fraction d'énergie incidente absorbée par le corps relativement à la longueur d'onde  $\lambda$ .

La grandeur  $\rho(\lambda)$  est la densité volumique d'énergie radiante de longueur d'onde  $\lambda$ , cette grandeur dépend de la température selon la loi de PLANCK (5a).

Si l'on considère un corps noir totalement absorbant à toutes les longueurs d'onde, c'est-à-dire avec un coefficient  $a(\lambda) = 1$ , sa radiance est reliée à la densité volumique spectrale d'énergie radiante par l'équation

$$R^{\circ}(\lambda) = \rho(\lambda) c/4$$

Quand on compare cette expression à la loi de KIRCHOFF on aboutit à

$$R(\lambda) = a(\lambda) R^{\circ}(\lambda)$$

Puisque, sauf dans le cas du corps noir,  $a(\lambda)$  est toujours inférieur à 1, cette équation signifie que la radiance spectrale de tout corps excité thermiquement ne peut jamais être plus grande que la radiance du corps noir à la même longueur d'onde et à la même température. Elle a une grande importance car elle donne en principe un moyen de savoir si les particules émettrices sont thermiquement excitées ou non.

Lorsque la radiance spectrale est plus grande que  $R^{\circ}(\lambda)$  à la même longueur d'onde et à la même température, on peut en conclure immédiatement que le processus d'excitation n'est pas thermique. Dans de tels cas on utilise le terme de "luminescence" et le terme de chimiluminescence en découle logiquement et a la signification que nous avons déjà vue.

La loi d'émission du corps noir, par l'intermédiaire de la loi de PLANCK, provient de la loi de répartition en statistique de BOSE-EINSTEIN (6). La loi de MAXWELL-BOLTZMANN est une approximation de cette loi de répartition. Des considérations portant sur la loi de BOLTZMANN permettent en fait de déterminer plus aisément l'existence ou la non existence d'une excitation thermique.

La loi de BOLTZMANN montre que lorsque l'équilibre thermique est atteint à la température absolue  $T$ , les nombres moyens  $n_i$  et  $n_j$  des particules d'une espèce chimique, avec les énergies  $E_i$  et  $E_j$  respectivement, sont dans le rapport

$$n_i/n_j = \exp -(E_i - E_j)/kT$$

L'intensité d'une émission dépend, toutes autres choses étant égales, de la population du niveau excité qui doit subir la transition ; cette intensité est déterminée par la loi de BOLTZMANN à partir du moment où la température d'excitation est connue.

Quand les espèces chimiques ne sont pas portées dans leur état excité par un processus thermique, les populations des différents niveaux d'énergie ne suivent en général pas la répartition exponentielle ci-dessus. Il est néanmoins toujours possible de déterminer à partir des intensités expérimentales les rapports de populations et d'en déduire une température  $T$  en appliquant la loi de BOLTZMANN. Cette température n'a plus alors aucun sens physique, elle ne représente plus qu'un coefficient qui mesure un certain rapport de population.

Il est alors suffisant, pour déterminer le type d'excitation, d'opérer expérimentalement des mesures de température dans le milieu réactionnel et d'en comparer les résultats aux valeurs déduites des intensités de la lumière émise. Dans le cas des molécules il est possible de comparer entre elles les températures électroniques, vibrationnelles et rotationnelles. Si les températures varient d'un type d'énergie à l'autre il y a déséquilibre thermodynamique. Il en est de même quand les différentes

espèces d'un milieu ne conduisent pas, pour un même type d'énergie, à la même température calculée.

Dans le cas des atomes, on détermine la température électronique.

B) CALCUL D'UNE TEMPERATURE ELECTRONIQUE :

Soient  $dN_{ij}$  et  $dN_{i',j}$  les nombres d'atomes mis en jeu respectivement dans les transitions  $i \rightarrow j$  et  $i' \rightarrow j$  au cours d'une émission spontanée pendant le temps  $dt$ . Ces deux transitions ont le même état inférieur. Le nombre d'atomes qui subissent une transition est proportionnel à la population du niveau de départ.

$$dN_{ij} = A_{ij} N_i dt \quad \text{et} \quad dN_{i',j} = A_{i',j} N_{i'} dt$$

$A_{ij}$  et  $A_{i',j}$  sont les coefficients d'EINSTEIN relatifs à l'émission.

L'intensité de chaque raie est proportionnelle au nombre d'espèces  $dN_{ij}$  ou  $dN_{i',j}$  qui subissent la transition :

$$I_i = h\nu dN_{ij} = A_{ij} N_i h\nu \quad \text{et} \quad I_{i'} = A_{i',j} N_{i'} h\nu.$$

Or, d'après la loi de BOLTZMANN la population de deux niveaux est en relation directe avec la température du milieu réactionnel. Quand il y a dégénérescence d'un niveau électronique les sous niveaux ne sont pas dégénérés, en conséquence l'équation de BOLTZMANN simplifiée ci-dessus peut leur être appliquée : ils ont la même énergie, ils sont donc également peuplés. S'il y a  $g_i$  sous niveaux pour le niveau  $E_i$  le nombre  $N_i$  de particules ayant l'énergie  $E_i$  est  $g_i n_i$ . Le rapport des populations  $N_i$  et  $N_{i'}$  des niveaux  $E_i$  et  $E_{i'}$ , est alors :

$$N_i/N_{i'} = g_i n_i / g_{i'} n_{i'} = (g_i/g_{i'}) \exp -(E_i - E_{i'})/kT$$

En remplaçant  $N_i$  et  $N_{i'}$  par leur valeur en fonction de

l'intensité des raies observées nous obtenons :

$$\frac{I_i}{h \nu_i A_{ij}} \times \frac{h \nu_{i'} A_{i'j}}{I_{i'}} = (g_i/g_{i'}) \exp -(E_i - E_{i'})/kT$$

soit

$$T = - \frac{E_i - E_{i'}}{k \text{ Log } \frac{\nu_{i'} A_{i'j} g_{i'}}{\nu_i A_{ij} g_i} \frac{I_i}{I_{i'}}$$

Les constantes A et g sont données par des tables. La mesure des intensités relatives de deux raies observées, permet alors de calculer la température électronique.

C) REGLE DE CORRELATION DE WIGNER-WITMER.

Tout processus élémentaire doit suivre, en principe, la règle de corrélation de WIGNER-WITMER (5-b). Cette règle postule que le spin résultant ne doit pas varier pendant le processus chimique. En fait le vecteur somme des spins n'est connu que si l'un des membres du processus est constitué d'une seule espèce, c'est le cas de la réaction



Dans les autres cas le spin résultant est fonction des particularités de la collision et peut prendre diverses valeurs pour des collisions différentes entre les mêmes espèces. Ces valeurs dépendent des orientations respectives des spins des particules en collision. Il est donc préférable pour tenir compte de cette indétermination, de postuler que l'une des valeurs possibles du spin résultant des produits doit être égale à une des valeurs possibles du spin résultant des réactifs.

Cette règle n'est pas absolue pour deux raisons :

- Il n'existe pas obligatoirement de spin défini pour chaque espèce participant au processus ; pour des collisions atomiques cela signifie que la règle ne s'applique pas quand un des atomes présente un couplage jj au lieu d'un couplage LS.

- Les particules en collision forment un complexe de durée de vie brève dont le spin est égal au spin résultant des réactifs. Pendant ce court laps de temps, un complexe polyatomique peut subir une transition non radiative qui, elle, n'est pas soumise à la règle  $\Delta S = 0$ . Il se sépare ensuite en plusieurs espèces. Ainsi, des trois phases de la réaction, seules la première et la dernière suivent la règle de WIGNER-WITMER. Le spin des produits ne peut alors se relier à celui des réactifs.

#### D) CONDITIONS ENERGETIQUES :

L'énergie disponible dans la réaction se calcule aisément à partir de l'énergie de dissociation des réactifs et des produits, elle doit être suffisamment élevée pour former, ou bien porter, l'espèce qui émet au niveau supérieur requis. S'il n'y a pas suffisamment d'énergie disponible il est vraisemblable qu'un processus thermique participe aussi à l'excitation.

#### IV)- INTERET DES REACTIONS CHIMILUMINESCENTES.

La chimiluminescence apparaît en quelque sorte comme le processus inverse d'une réaction photochimique, puisqu'il s'agit de l'émission de radiations provoquée par une réaction chimique, indépendamment de la production de toute température élevée. Il faut donc exclure de la chimiluminescence la production de flammes accompagnant les réactions de combustion à des températures où les corps solides émettent des rayonnements à la manière du corps noir.

Nous nous intéressons dans une partie de notre travail à

des réactions chimiluminescentes de cinétique de longue durée. Ces réactions s'étendent, en régime dynamique, de manière appréciable au-delà de la décharge. La lenteur du processus peut être éventuellement due à un phénomène de préassociation (3). L'intérêt de ce type de réaction tient en ce qu'elles constituent un pompage chimique qui pourrait être en principe appliqué à la réalisation d'un laser chimique.

Peu de réactions chimiluminescentes de longues durées sont connues :

- recombinaison des atomes d'azote qui donne une luminescence jaune avec émission d'un système électronique de  $N_2$  (3).

- réaction  $NO + O \longrightarrow NO_2^*$  (couleur jaune-vert) (7).

- réaction  $SO + O \longrightarrow SO_2^*$  (couleur bleue) (8).

Dans ces deux derniers cas les spectres émis sont diffus.

D'une manière plus générale, l'intérêt profond des réactions chimiluminescentes tient en ce qu'elles permettent la mise en évidence de mécanismes élémentaires de types nouveaux et qu'elles sont une méthode de choix pour produire une immense variété de radicaux libres dans divers états d'excitation.

En fait, il existe des limitations à l'intérêt de la méthode. La caractérisation des espèces excitées, responsables des émissions de spectres discrets de bandes ou de fonds continus dans l'ultraviolet et le visible, ne permet pas de dresser un bilan de toutes les espèces impliquées dans le schéma réactionnel, puisqu'un nombre très restreint d'entr'elles est susceptible d'observations spectroscopiques dans la flamme. Dans de telles conditions l'enregistrement des émissions des réactions lumineuses présente un intérêt analytique limité, par contre l'examen de la structure des spectres permet d'obtenir des renseignements précieux sur les échanges

énergétiques au sein de la flamme et ainsi de pouvoir atteindre certains stades déterminants de la réaction.

La chimiluminescence de LEWIS-RAYLEIGH est sans doute la réaction pour laquelle l'étude spectroscopique a apporté le plus grand nombre de renseignements quant à la connaissance du schéma réactionnel. Cette chimiluminescence de longue durée appelle de plus amples développements puisqu'elle intervient dans le cadre particulier de notre étude.

#### V)- POSTLUMINESCENCE DE L'AZOTE.

L'émission caractéristique de l'azote activé est due à la transition  $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$ . Cette luminescence jaune, très intense, est désignée de façon courante sous le nom de chimiluminescence de LEWIS-RAYLEIGH (9). Elle apparaît à la sortie de la décharge et s'étend dans les canalisations de l'appareil sans qu'il y ait une diminution appréciable de l'intensité. L'azote activé a fait l'objet d'un grand nombre de travaux expérimentaux depuis sa découverte par LEWIS en 1900. Des théories contradictoires ont souvent été élaborées, quant à la nature et la réactivité de ses constituants (10).

#### A) CARACTERISTIQUES SPECTRALES :

La durée de vie du rayonnement qui caractérise la transition  $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$  est très longue comparée au temps nécessaire à une molécule  $N_2$  ( $^3\Pi_g$ ) pour émettre et retomber à un niveau vibrationnel de l'état électronique inférieur  $A^3\Sigma_u^+$ ; cela implique que le processus réactionnel dont résulte la formation du radical  $N_2$  ( $B^3\Pi_g$ ) s'effectue dans une étape obscure.

Les bandes les plus intenses du système électronique  $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$  sont émises par les niveaux vibrationnels  $v'$  de l'état supérieur  $B^3\Pi_g$  :  $v' = 12, 11$  et  $10$ . Par contre aucune transition issue de niveaux

v' égal ou supérieur à 13 n'a jamais été observée.

B) ORIGINE DE LA POSTLUMINESCENCE :

Pour justifier les différentes caractéristiques spectrales de l'azote actif on admet que l'origine de toutes les réactions dans la postluminescence est la recombinaison, de cinétique lente, des atomes d'azote à leur état fondamental  $^4S$  (3). La préassociation des atomes d'azote forme une molécule dans un état instable  $^5\Sigma_g^+$  (figure 1-I). La courbe d'énergie potentielle de cet état, sans minimum marqué, recoupe celle de l'état stable  $B^3\Pi_g$  entre le douzième et le treizième niveau vibrationnel. La molécule dans son état  $^5\Sigma_g^+$  peut, à la faveur d'une collision, subir une transition sans rayonnement vers la configuration excitée stable  $B^3\Pi_g$ . Seuls les niveaux inférieurs ou égal à 12 peuvent être peuplés, et, conformément aux observations expérimentales, ce processus conduit à une population importante des molécules dans les 12<sup>ème</sup> et 11<sup>ème</sup> niveaux vibrationnels de l'état  $B^3\Pi_g$ .

D'autres espèces sont présentes dans la chimiluminescence de LEWIS-RAYLEIGH, notamment des molécules peuplées par préassociation dans les huitième et septième niveaux vibrationnels de l'état  $B'^3\Sigma_u^+$  et dans les sixième et cinquième niveaux de l'état  $a^1\Pi_g$ .

C) ORIGINE DE LA REACTIVITE DE L'AZOTE ACTIF :

Les atomes d'azote dans leur état fondamental  $^4S$  constituent l'entité réactive principale. Leur cinétique de recombinaison, très longue, et leur caractère de triradicaux (3 électrons p célibataires) leur assurent une réactivité importante. Seules les molécules dont le passage à un état inférieur constitue une transition interdite, ont une durée de vie suffisante pour exister en concentration notable et jouer ainsi un rôle actif. Parmi ces espèces, la molécule triplet  $N_2$  ( $A^3\Sigma_u^+$ ) dont la transition vers l'état fondamental singulet est interdite, a une durée radiative très longue (12 sec). Ceci lui confère une grande réactivité chimique. Cette molécule a été postulée comme étant, après les atomes  $N$  ( $^4S$ ), l'espèce la plus abondante de l'azote actif (11).

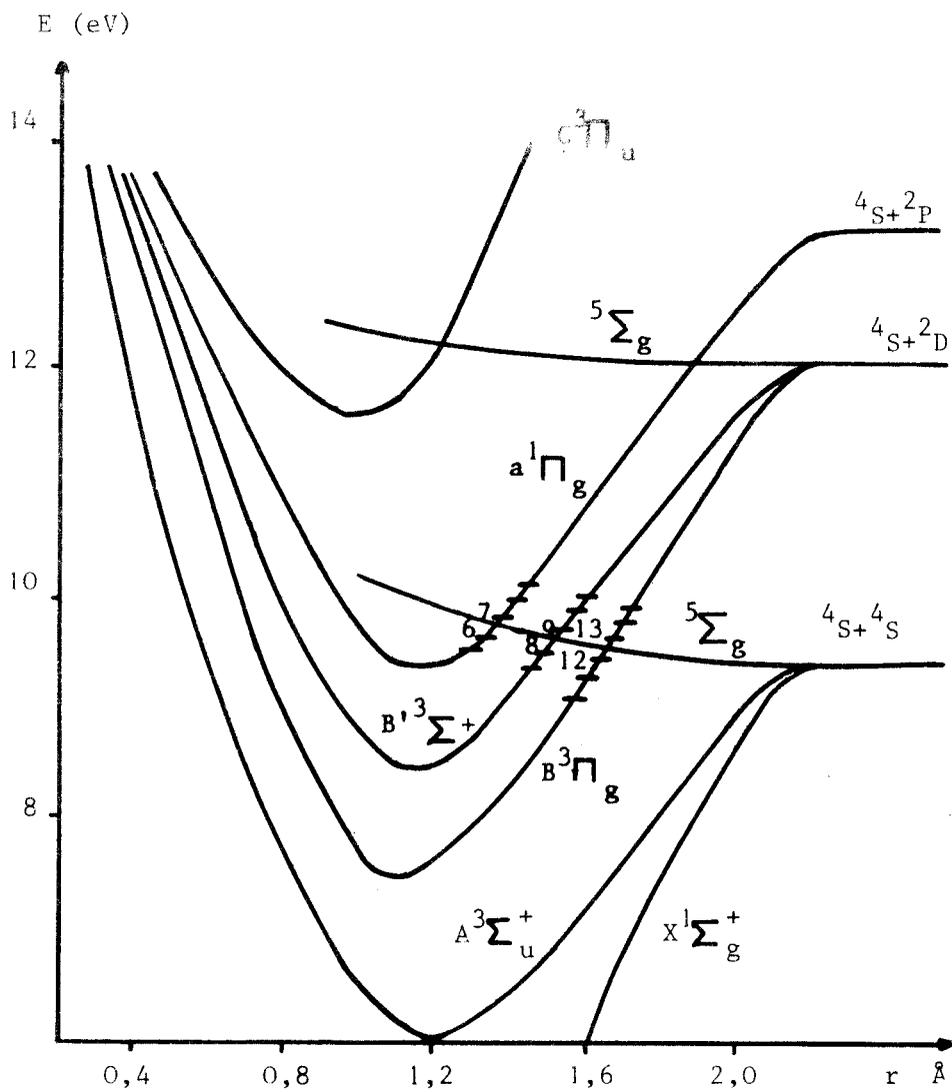


Fig.1-I  
Courbes d'énergie potentielle de la molécule N<sub>2</sub>



## CHAPITRE II

### DESCRIPTION DES PRINCIPAUX DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

#### I)- DISPOSITIF D'EXCITATION ELECTRONIQUE DES COMPOSES GAZEUX.

Nous utilisons une cavité résonnante reliée à un générateur d'ondes centimétriques. Le générateur est un appareil Radarmed Deutsche Elektronik fonctionnant sur la bande légale des 2450 MHz. La puissance est réglable de manière continue jusqu'à 200 watts.

La cavité résonnante est traversée par un tube de quartz au sein duquel s'effectue la décharge et dont une extrémité est soudée aux cellules où se déroulent les réactions étudiées.

Les espèces activées produites par passage d'un gaz ( $H_2$ ,  $N_2$ ) à travers une décharge sont susceptibles de réagir, en régime dynamique rapide, sur certains composés, pour donner lieu à des réactions chimiluminescentes. Cette méthode est dénommée improprement "flamme atomique".

Etant donné l'importance particulière prise par la technique des cavités résonnantes dans le cadre de notre travail, nous consacrons le chapitre suivant à l'étude de ce mode d'excitation. Nous y exposons les résultats que nous avons acquis dans ce domaine.

#### II)- CHAMBRES REACTIONNELLES DESTINEES A L'ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES FLAMMES ATOMIQUES.

La chambre réactionnelle que nous avons le plus utilisée est de géométrie cylindrique. Elle est constituée d'un tube de Pyrex de 35mm de diamètre et de 200mm de long terminé aux deux extrémités par des rodages

plans ; sur l'un est collée une fenêtre de quartz ou de verre selon que le spectre émis l'est dans le domaine ultraviolet ou visible ; cette fenêtre permet l'observation. Sur l'autre rodage est collé, soit une deuxième fenêtre de quartz ou de verre, soit un miroir destiné à utiliser au maximum la lumière émise dans la chimiluminescence. A quelques centimètres de la plaque de quartz, et perpendiculairement au corps de la chambre, sont soudées les arrivées colinéaires diamétralement opposées d'un tube à décharge et d'un capillaire servant à réguler les débits du gaz réactif. A quelques centimètres du miroir arrière, et perpendiculairement au corps de la chambre, se situe le départ vers la pompe. Cette dernière est protégée des espèces réactives par un ou plusieurs pièges à azote liquide (figure 1-II).

Une telle géométrie permet d'éliminer au maximum les émissions parasites provenant de la décharge et profiter de la plus grande partie de la lumière des chimiluminescences de longue durée..

Nous avons utilisé un autre dispositif pour étudier certaines réactions. Le gaz à activer est déjà mélangé au gaz à étudier avant de subir la décharge ( $N_2 + SF_6$ ). La cellule consiste en un tube de quartz évasé et plan à l'endroit de l'observation. Ce dispositif nécessite un temps de pose élevé car il n'intègre pas la lumière émise pendant une durée suffisante. Nous l'avons peu utilisé (figure 2-II).

Une variante de la première chambre que nous avons décrite permet d'étudier les réactifs solides ( $SeCl_4$ ,  $TeCl_4$ ). Le capillaire introduisant le réactif gazeux est remplacé par une réserve chauffante soudée directement au corps de la chambre et perpendiculairement au tube à décharge. L'évaporation est réglée au moyen d'un "rototransfo". L'introduction du réactif se fait par un orifice opposé à la réserve (figure 3-II).

La chambre décrite dans la figure 4-II a permis l'étude du radical  $BCl_2$ .

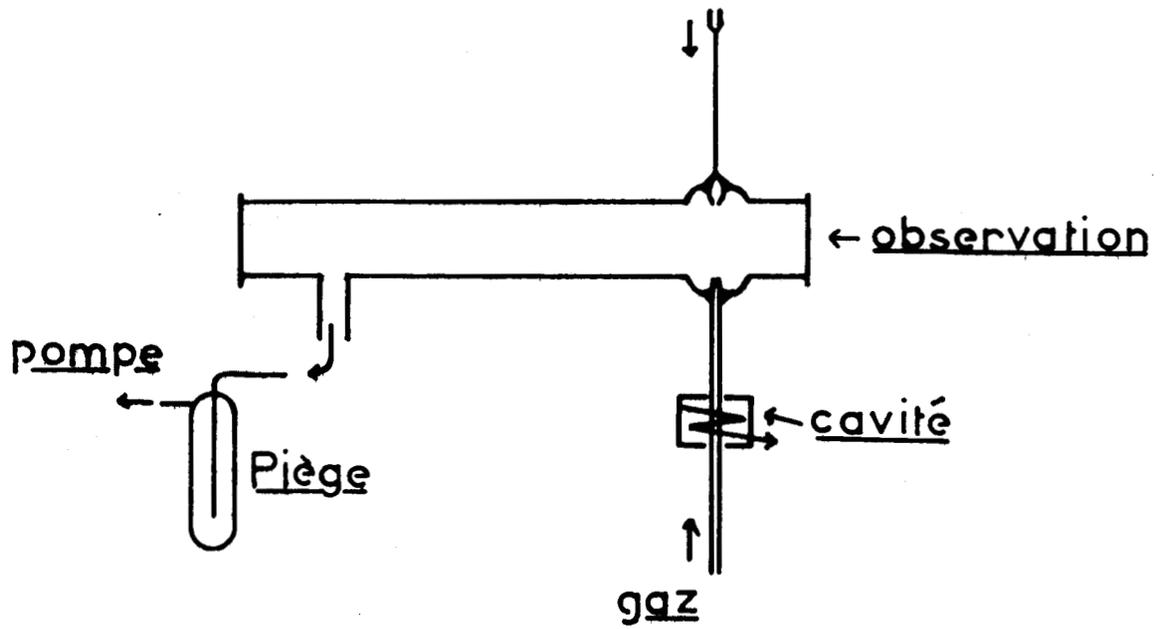


Figure 1-II. Chambre pour l'étude des réactions chimiluminescentes de longue durée.

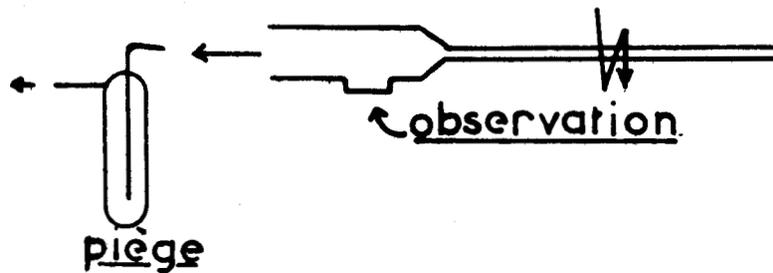


Figure 2-II. Chambre pour l'étude de NS.



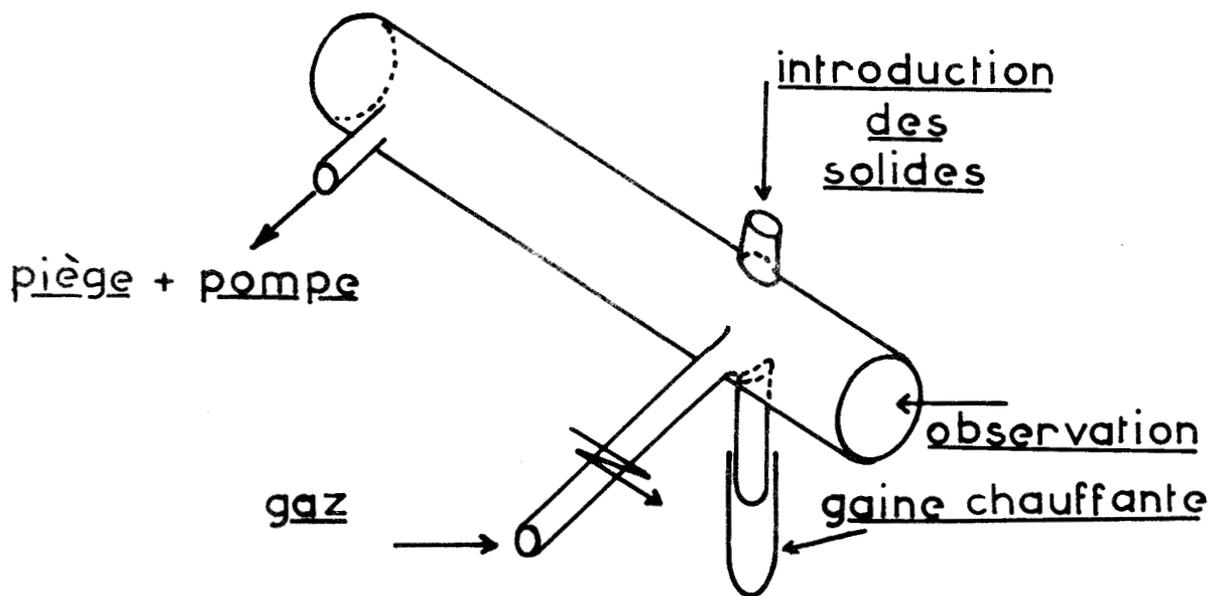


Figure 3-II. Chambre pour l'étude des réactifs solides.

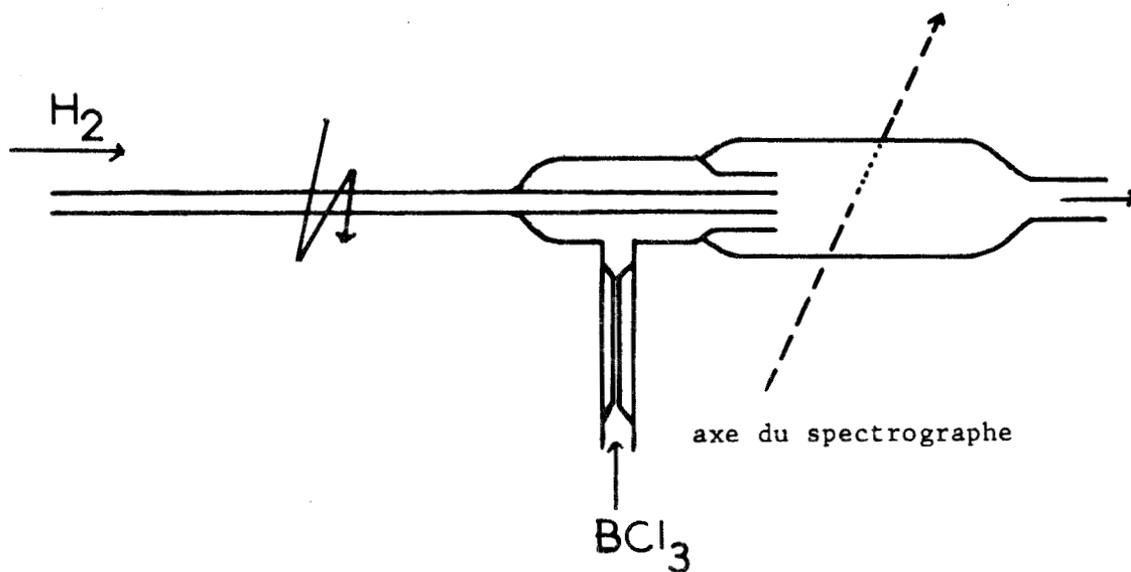


Figure 4-II. Chambre pour l'étude du radical  $\text{BCl}_2$



III)- DISPOSITIF PERMETTANT L'ETUDE CINETIQUE DE CHIMILUMINESCENCES  
DE LONGUE DUREE.

La cellule utilisée dérive de la première. Elle a une longueur utile de 800mm et une longueur totale de 1.000mm. Le capillaire est remplacé par une arrivée de 12mm de diamètre. Le réglage des quantités de réactif introduites se fait au moyen de vannes ; figure 5-LL.

La flamme étudiée se développe parallèlement à une tige filetée qui fait office de vis sans fin. Cette dernière, animée d'un mouvement de rotation par l'intermédiaire d'un moteur de puissance réglable, permet le déplacement d'un photomultiplicateur E.M.I 9558A sensible dans le rouge. La translation s'effectue de manière continue le long de la cellule. Un système de courroie non représenté dans la figure permet de changer le sens du déplacement.

Les signaux sont envoyés sur un enregistreur Servogor R.E. 511. On obtient ainsi directement la courbe de l'intensité lumineuse en fonction de la distance dans le tube central. Il est aisé de convertir l'axe du tube en axe des temps connaissant la pression et le débit des réactifs.

Pour palier les défauts éventuels de régularité dans le déplacement du photomultiplicateur, nous avons fixé derrière la cellule un tube opaque renfermant des ampoules. Ce tube est percé tous les 5 cm d'un trou de 0,5mm de diamètre et profond de 1 cm. Il permet l'étalonnage des abscisses sur l'enregistrement.

Dans certains cas, nous avons refroidi la cellule cinétique par deux rampes d'air comprimé percées d'orifices, l'une au-dessus, l'autre au-dessous du montage. En leur absence la température du tube peut s'élever, du fait de la recombinaison exothermique des atomes d'hydrogène sur les surfaces, et selon les concentrations initiales, de quelques dizaines de degrés.

**Figure 5-II.** Montage pour la cinétique de flamme: (1) cavité résonnante; (2) générateur de microondes; (3) tube de cinétique; (4) rampe de référence; (5) piège; (6) ballon d'inertie; (7) pompe; (8) rototransfo; (9) moteur; (10) tige filetée entraînant le photomultiplicateur; (11) enregistreur; (12) photomultiplicateur.

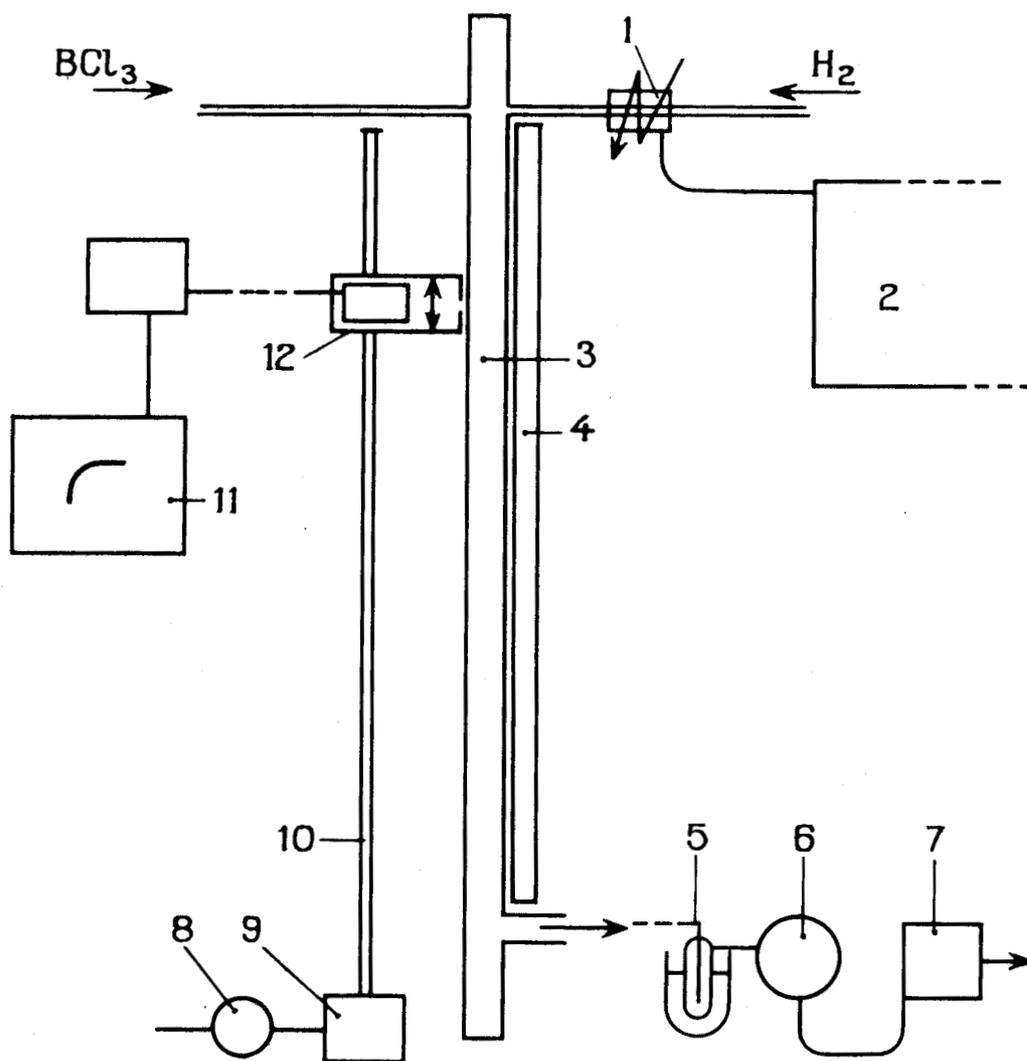


Figure 6-II. Schéma du montage pour le dosage des atomes d'hydrogène.

- (1) piège à N<sub>2</sub> liquide; (2) vanne; (3) pompe; (4) ballon d'inertie; (5) débitmètre.

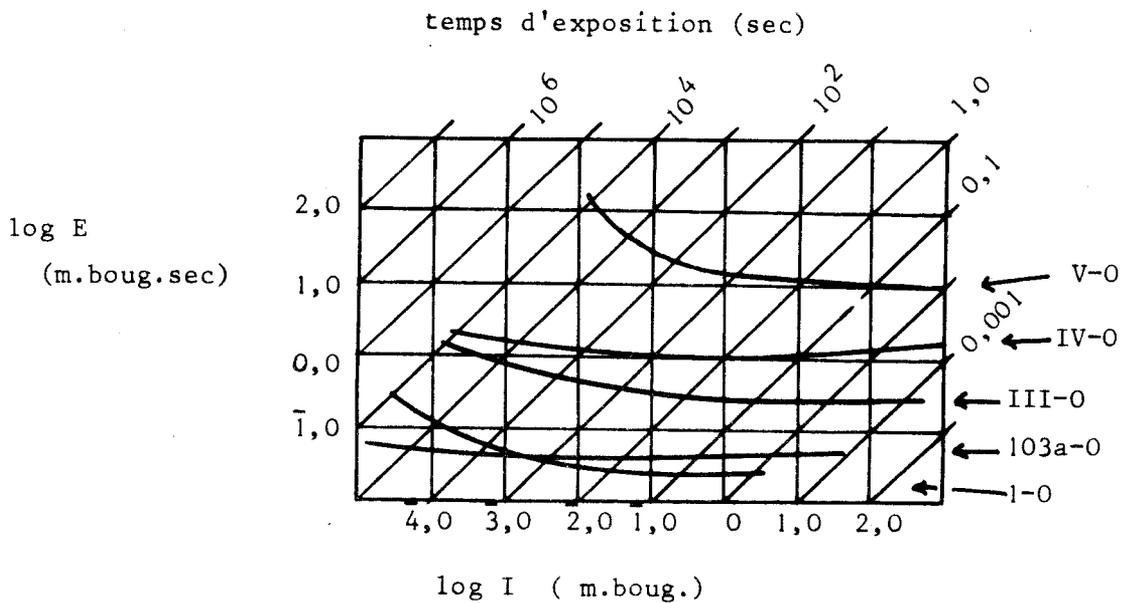
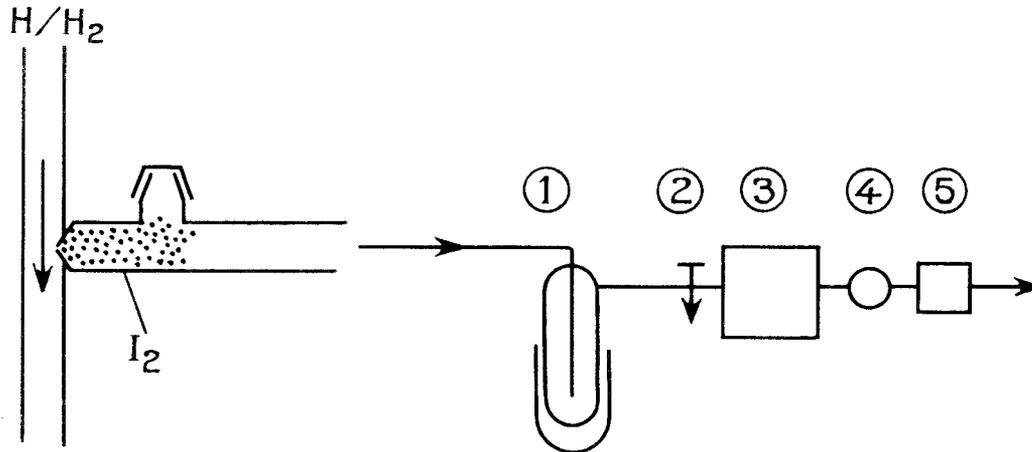


Figure 7-II Déviations par rapport à la loi de réciprocité pour quelques plaques photographiques. Nous avons utilisé l'émulsion 103a-0.



#### IV)- DISPOSITIF DE DOSAGE DES ATOMES D'HYDROGENE.

Le dispositif est schématisé dans la figure 6-II. Il consiste en un orifice de prélèvement, de l'ordre de 0,2mm qui s'ouvre sur une réserve d'iode. L'iode est introduit par une ouverture rodée située non loin de l'orifice. Le flux "échantillon" passe ensuite dans un piège à azote liquide où il se libère de l'iode en excès et de HI formé. Il passe ensuite dans une pompe d'où il est expulsé à la pression atmosphérique dans un ballon d'inertie de quelques litres. Il passe ensuite dans un débitmètre.

#### V)- DISPOSITIFS ANNEXES.

Dans tous les cas, l'évacuation des gaz se fait par l'intermédiaire d'une pompe ALCATEL de type 1025. C'est une pompe à palette de 1 CV qui réalise un vide primaire et permet un débit de 25 m<sup>3</sup>/h à la pression de 1 torr.

Une deuxième pompe est nécessaire dans le dispositif de dosage des atomes d'hydrogène. Nous avons utilisé une pompe de puissance plus faible. Il s'agit d'une pompe ALCATEL 2002.

Les débits de gaz à activer sont contrôlés au moyen de rotamètres "l'Air Liquide" spécialement étalonnés par le fournisseur dans les conditions d'emploi. Un jeu de débitmètres nous permet des débits d'hydrogène allant de 2 Nl/h à 1000 Nl/h. Le débitmètre à bille utilisé pour mesurer les prélèvements d'hydrogène dans les manipulations de dosage de cet élément est un débitmètre "Lo-Flo" allant jusqu'à 15 Nl/h, étalonné au Laboratoire pour la pression atmosphérique.

#### VI)- PRODUITS CHIMIQUES.

##### A) GAZ ACTIVES :

Les gaz commerciaux utilisés sont de qualité U "Air Liquide" ( $H_2$  : impuretés  $H_2O < 5$  ppm,  $O_2 < 5$  ppm -  $N_2$  : impuretés  $H_2O < 5$  ppm,  $H_2 < 5$  ppm,  $O_2 < 5$  ppm) nous les avons débarrassés de leurs traces de vapeur d'eau résiduelle par un passage dans un piège à azote liquide rempli de laine de verre.

B) PRODUITS CHIMIQUES ETUDIÉS :

Ils ont tous une origine commerciale. Le composé le plus pur disponible sur le marché est choisi.

La pureté minimum garantie pour le trichlorure de bore est de 99,9 % et de 99 % pour le tribromure de bore. Le trichlorure est commercialisé sous forme liquide dans des cylindres alors que le tribromure est disponible en ampoules de verre scellées. Ce dernier réactif doit donc être manipulé en boîte à gants.

La pureté minimale de l'hexafluorure de soufre est de 99,5% Celle de l'hexafluorure de Tellure de 99 %.

Les tétrachlorures de tellure et de Sélénium sont livrés en bouteilles. Pour éviter l'hydrolyse ces produits sont manipulés en boîte à gants et conservés sous vide dans un dessiccateur en présence d'anhydride phosphorique.

Ces composés solides peuvent facilement passer dans la phase gazeuse par chauffage. Leur tension de vapeur est de

1 torr à  $74^\circ C$

10 torr à  $107^\circ C$  pour  $SeCl_4$

et de

10 torr à  $233^\circ C$  pour  $TeCl_4$ .

VII)- SPECTROGRAPHES.

Pour l'observation des transitions optiques nous avons

utilisé :

A) un spectrographe "Hilger et Watts" E.258 (ouvert à  $f/7$ ) à prismes interchangeables verre ou quartz, et de dispersion :

prisme de verre	10 Å /mm à 3700 Å
	50 Å /mm à 6000 Å
prisme de quartz	15 Å /mm à 3000 Å
	50 Å /mm à 4500 Å

B) un appareil "Jarrel Ash" Czerny Turner (focale 0,75) équipé d'un réseau plan de 1180 traits par mm travaillant dans le deuxième ordre au cours de nos manipulations et donnant une dispersion de 4 Å /mm.

Les spectres sont photographiés sur plaques HILFORD HP3 et Astronomical, sur plaques Kodak 103 a0, 103 aD et 103 aF.

C) un spectromètre CODERG M.S.V. Ce spectromètre est utilisé avec un réseau de 1200 traits/mm travaillant dans le premier ordre. Un photomultiplicateur E.M.I. 9558A sensible dans le rouge est couplé avec le spectromètre. L'enregistrement du spectre s'effectue sur un appareil SERVOGOR 511.

#### VIII)- PHOTOMETRIE PHOTOGRAPHIQUE.

L'intensité des raies atomiques permet de calculer des rapports de population entre les deux niveaux responsables d'une transition. La mesure des températures se ramène donc à celle des intensités relatives des raies enregistrées.

Bien que les dispositifs électriques donnent de meilleurs résultats, les intensités spectrales sont évaluées par des procédés de photométrie photographique. Ce choix est imposé par les conditions expérimentales liées à la technique utilisée dans ce travail pour la production des

chimiluminescences. La quantité de lumière émise par une réaction est proportionnelle à la concentration de l'émetteur ; cette concentration peut être fluctuante dans de courts laps de temps si l'espèce initiatrice de la chimiluminescence est elle-même introduite en quantités variables. La source d'excitation que nous avons utilisée pour cette étude (cavité n° 5 de H.P. BROIDA (22)) n'a pas un rendement en espèces activées parfaitement stable. On ne peut donc utiliser un procédé spectrophotométrique d'analyse qui n'embrasserait pas à un même instant la totalité du phénomène étudié.

Etant donné les fluctuations d'intensité lumineuse de la source, il convient d'utiliser une méthode qui "intègre" dans le temps la lumière émise, seule une plaque photographique le permet. Il convient cependant pour pouvoir effectuer des mesures quantitatives de disposer d'émulsions qui suivent la loi de réciprocité.

Une plaque reçoit d'une source monochromatique pendant un temps de pose  $t$  un éclairage uniforme  $i$ . On définit l'exposition  $E$  par le produit :

$$E \text{ (exposition)} = i \text{ (éclairage)} \cdot t^p \text{ (temps de pose)}.$$

$p$  est un coefficient qui peut varier de 0,7 à 1. On dit que l'émulsion suit la loi de réciprocité quand  $p$  est égal à 1. L'expression ci-dessus devient alors :

$$E = i \cdot t.$$

R. MAVRODINEANU et H. BOITEUX (5-c) citent un certain nombre d'émulsions avec quelques unes de leurs caractéristiques, qui peuvent être utilisées pour la mesure des intensités spectrales. Par ailleurs, R.M. BURLEY (12) donne les courbes de déviations par rapport à la loi de réciprocité pour un certain nombre de plaques : Les émulsions Kodak 103 a0 sont celles qui suivent le mieux cette loi (figure 7-II).

Le noircissement de la plaque est lié à la notion de densité

optique D, définie comme le logarithme décimal du rapport du flux  $F_0$  transmis après passage à travers une plaque non impressionnée, noircie seulement par le fond continu, au flux F traversant une zone impressionnée de la plaque.

$$D = \log_{10} F_0 / F$$

A) LOI DE NOIRCISSEMENT :

HURTER et DRIFFIELD (5-c) (13) ont montré que la courbe donnant la variation de la densité D en fonction de l'exposition E a l'allure générale indiquée dans la figure 8-II.

Dans la partie linéaire de cette courbe, la densité optique D satisfait à la relation :

$$D = \gamma \log_{10} E \quad \text{avec} \quad \gamma = \text{tg} \alpha$$

$\gamma$  est le facteur de contraste ou de développement. En effet  $\gamma$  dépend pour une émulsion donnée de la façon dont est conduit le développement :

- nature du révélateur
- mode d'agitation
- temps de développement
- température du bain, etc...

Il est impossible de développer les plaques dans des conditions rigoureusement identiques. Il convient donc de calibrer individuellement chaque plaque.

Toutes les propriétés des émulsions et en particulier la sensibilité sont fonction de la longueur d'onde qu'elles reçoivent. Aussi l'opération consiste-t-elle à tracer pour chaque longueur d'onde utilisée la courbe de noircissement ou caractéristique de plaque

$$D = f(\log_{10} E)$$

B) DETERMINATION DU FACTEUR DE CONTRASTE :

Pour déterminer ce facteur nous avons utilisé la méthode dite du "Sensitomètre de SHEINER" (13).

On utilise un secteur logarithmique à échelons, tournant à grande vitesse et placé devant la fente du spectrographe. Cette fente est soumise sur toute sa hauteur à un rayonnement uniforme et stable. Le spectre obtenu offre six dégradés, chacun d'eux étant relatif à un temps de pose déterminé par l'ouverture de l'échelon correspondant du secteur. Ces ouvertures varient en progression géométrique de raison  $r = 2,53$  ;  $r$  est la constante du secteur. Les angles au centre successifs  $a_n$ , relatifs à chacun des échelons, obéissent aux relations

$$r = a_2/a_1 = a_3/a_2 = \text{etc...}$$

On a donc :  $a_n = a_1 r^{n-1}$   
où  $a_n$  est l'angle au centre du  $n^{\text{ième}}$  échelon.

Si la rotation du secteur est uniforme, les temps de pose mis en jeu sont proportionnels aux angles  $a_n$  :

$t_n = k a_n = k a_1 r^{n-1}$  où  $k$  et  $a_1$  sont des constantes  
d'où

$$\log t_n = k' + (n-1) \log r.$$

on en déduit que

$$\log E_{n-1} = k'' + n \log r$$

et l'on obtient, compte tenu de l'équation caractéristique :

$$D_{n-1} = n \gamma \log e + K$$

L'étalonnage consiste donc pour chacune des raies à étudier, découpée par le sensitomètre de SHEINER en six plages étagées verticalement, d'intensités différentes, à porter les densités optiques des plages successives en fonction de la valeur de  $n$ , puisque l'on connaît  $r$ . La pente de la droite permet de calculer  $\gamma$  pour la longueur d'onde considérée.

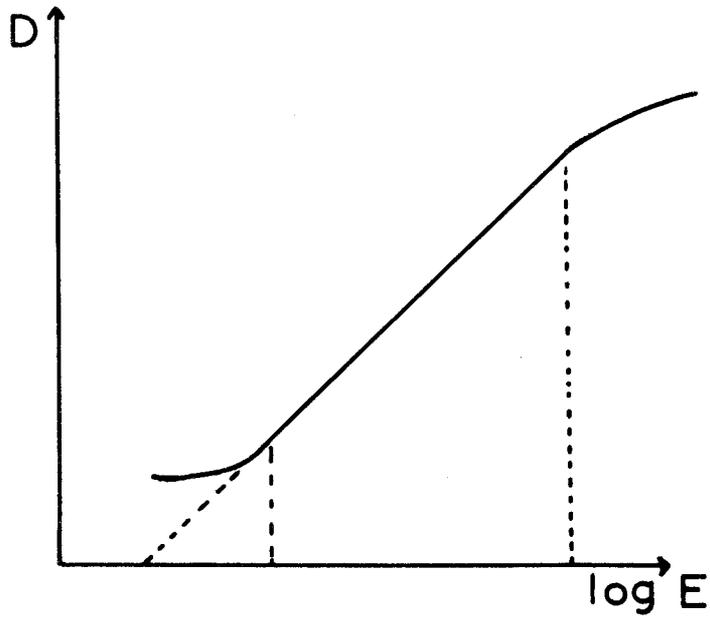
Un tel sensitomètre a l'inconvénient de faire varier les temps de pose ; les mesures sont donc affectées par les écarts à la loi de réciprocité. Il existe des appareils qui utilisent des coins optiques neutres et procèdent par éclairagements variables à temps de pose constants. Ces coins peuvent être placés sur la fente d'entrée ou directement sur le film. Néanmoins la difficulté d'obtenir des coins véritablement neutres a longtemps fait préférer les sensitomètres qui procèdent par modulation du temps de pose (14).

C) MESURE DES INTENSITES :

Dans la mesure où l'on peut admettre la loi de réciprocité, ce qui est le cas des émulsions utilisées pour un éclairage  $E = it$  donné, le noircissement  $D = \gamma \log E$  ne dépend pas des valeurs de  $i$  ou de  $t$ . La caractéristique de plaque peut alors être utilisée. Elle fait correspondre à la densité optique mesurée d'une raie quelconque, en utilisant le facteur correctif  $\gamma$ , un nombre proportionnel à l'intensité de la radiation correspondante.

La densité  $D$  est mesurée directement à l'aide d'un microdensitomètre en tarant celui-ci au zéro pour le flux  $F_0$  transmis par le fond continu seul.

Figure 8-II. Variation de la densité optique en fonction de l'exposition.



II<sup>ème</sup> PARTIE

MOYENS DE PRODUCTIONS DE RADICAUX LIBRES  
INITIATEURS DE CHIMILUMINESCENCES.

### CHAPITRE III

#### ETUDE EXPERIMENTALE ET REALISATION DE CAVITES HYPERFREQUENCES POUR LA PRODUCTION DE PLASMAS (15) (16)

##### 1)- INTRODUCTION.

La décharge électrique est depuis longtemps reconnue comme un moyen particulièrement puissant et efficace pour produire des espèces radicalaires dans un fluide gazeux.

Au sein d'une décharge l'énergie nécessaire à la production de radicaux par dissociation moléculaire est fournie au gaz dans une première étape, par les collisions électrons-molécules. La dissociation en radicaux est le résultat ultérieur d'interactions complexes et mal élucidées entre les diverses particules ou les espèces chimiques en présence.

Le "tube de WOOD" (17) est probablement le type le plus anciennement connu d'appareil permettant la production de décharges B.F. sous faible pression.

Les progrès dans la construction de sources efficaces de courant H.F. dans le domaine des ondes radios ont conduit assez rapidement à utiliser des décharges sans électrodes. L'absence d'électrodes permet une construction plus simple du tube à décharge, une plus grande stabilité et l'obtention de plasmas non pollués par les surfaces métalliques. Les métaux sont habituellement de bons catalyseurs pour les recombinaisons radicalaires, la disparition des électrodes élimine donc un des facteurs qui tendent à limiter le rendement en espèces réactives.

Le couplage entre la décharge et le générateur de puissance peut s'effectuer de manière simple (couplages capacitifs ou inductifs).

L'utilisation des microondes pour la dissociation des gaz a rapidement suivi les développements apportés dans ce domaine par la deuxième guerre mondiale avec la mise au point de puissantes sources d'énergie. Ce mode d'excitation, maintenant très utilisé, tend depuis une dizaine d'années à supplanter le précédent.

Outre les avantages de la radiofréquence, l'emploi des microondes permet un couplage générateur-décharge plus facile que dans le premier cas. Une décharge hyperfréquence offre un très grand intérêt, tant du point de vue de l'efficacité (elle permet un rendement élevé de dissociation moléculaire et un haut degré d'excitation) que du point de vue de l'<sup>facilité</sup>efficacité de la mise en oeuvre sur l'appareillage expérimental. Son utilisation élimine la présence de tout voltage dangereux accidentellement accessible à l'expérimentateur.

Aux très hautes fréquences on ne peut plus employer des circuits normaux que l'on pourrait caractériser sous le nom de circuits à constantes concentrées, c'est-à-dire comportant selfs et capacités sous forme d'entités physiques nettement définies. Lorsque l'on utilise des fréquences élevées (au-dessus de soixante Mc/s) le circuit classique LC devient de plus en plus inadapté. On utilise alors des circuits à constantes plus ou moins réparties. La décharge est ainsi produite à l'intérieur d'une "cavité résonnante" qui, dans la plupart des cas, n'est qu'un circuit accordé.

Un autre type de source d'excitation, qui n'a encore été que peu employé dans l'étude des chimiluminescences, utilise des jets de plasmas produits dans des appareils du type plasmatron (18) (19). L'énergie nécessaire à la dissociation et à l'excitation des gaz est fournie par un arc électrique. La décharge, alimentée sous quelques dizaines de volts par un courant de plusieurs centaines d'ampères, est confinée dans un espace restreint permettant d'obtenir des températures élevées.

Nous nous proposons, dans le paragraphe suivant, d'exposer

un certain nombre de données permettant de retrouver les paramètres géométriques correspondant aux cavités que nous avons étudiées et construites.

II)- CARACTERISTIQUES D'UN CIRCUIT HYPERFREQUENCE EN  
FONCTION DE SES DIMENSIONS. (20)

Une ligne, qu'elle soit bifilaire ou coaxiale, possède une self-induction  $L$  et une capacité  $C$ . L'impédance caractéristique  $Z_0$  est une grandeur définie par l'expression  $Z_0 = \sqrt{L/C}$ . La valeur  $L/C$  est indépendante de la longueur de la ligne et indépendante aussi, dans une certaine mesure, de la fréquence. Elle est équivalente à une résistance.

Dans le cas d'une ligne coaxiale, le seul qui nous intéresse ici, c'est-à-dire d'une ligne constituée par un tube métallique à l'intérieur duquel est placé un conducteur cylindrique (figure 1-III), les grandeurs  $L$  et  $C$  seront déterminées par les expressions suivantes, si  $R$  est le rayon intérieur du conducteur extérieur et  $r$  le rayon extérieur du conducteur intérieur

$$L = 4,6 \cdot 10^{-3} \cdot \log R/r \quad \text{en } \mu\text{h/cm}$$

et

$$C = 2,4 \cdot 10^{-1} / \log R/r \quad \text{en } \mu\text{pfd/cm}$$

L'impédance caractéristique et le rayon des conducteurs sont reliés par la relation

$$\log R/r = 7,2 \cdot 10^{-3} \cdot Z_0 \quad \text{avec } Z_0 \text{ en ohms.}$$

Tout comme les circuits classiques avec  $L$  et  $C$  nettement définis, une ligne possède un coefficient de surtension  $Q$  :

$$Q = L\omega/R = (1/R) \sqrt{L/C} ; \quad (\omega = 2\pi F)$$

Les lignes ont des caractéristiques différentes en fonction de leur longueur. Soit une ligne de transmission alimentée à l'une de ses extrémités par un générateur à très haute fréquence. Si elle est de longueur

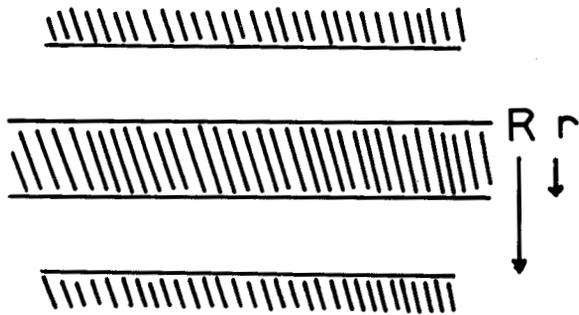


Figure 1-III

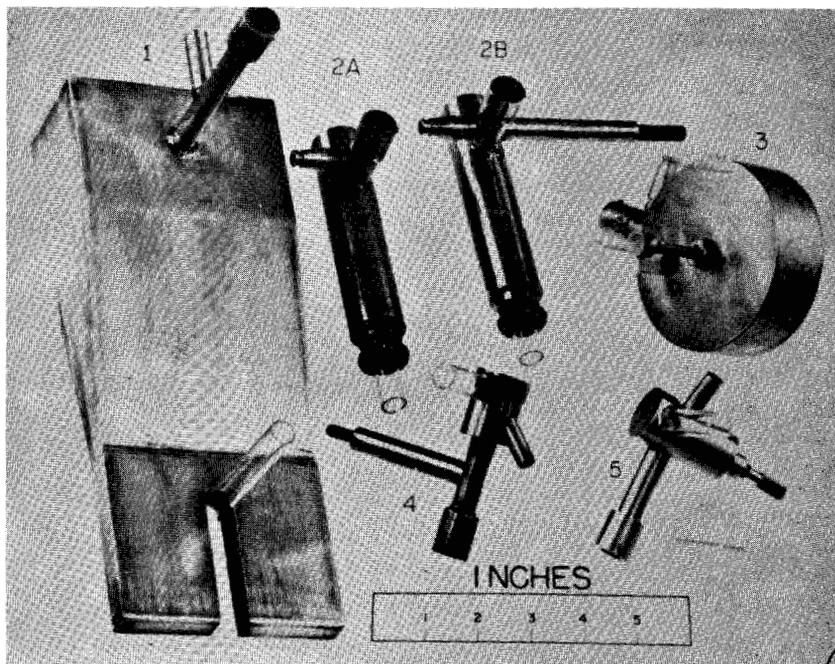


Figure 2-III.Cavités résonnantes de H.P.BROIDA (22)

infinie le signal n'atteint pas l'extrémité opposée au générateur et n'est pas réfléchi. En conséquence, il n'y a pas d'ondes stationnaires : la tension H.F. diminue régulièrement le long de la ligne à cause des pertes. Si celle-ci est terminée par une charge ohmique égale à son impédance caractéristique, le signal est complètement absorbé par la charge : il n'y a ni réflexion ni ondes stationnaires, la tension H.F. est la même en tout point.

Si la charge n'est pas ohmique et adaptée à l'impédance de la ligne, le signal est réfléchi en partie et produit des ondes stationnaires : il y a rayonnement et le maximum d'énergie n'est pas transmis.

Il faut donc adapter au mieux la charge à la ligne de transmission si l'on veut recueillir le maximum de puissance. On réduit ainsi le taux d'ondes stationnaires qui peuvent provoquer des échauffements.

Lorsque les lignes sont employées en tant que circuits accordés leur action dépend de la position du point où s'effectue la réflexion des ondes stationnaires. Si l'on considère une section en  $\lambda/4$  fermée et située à l'extrémité d'une ligne elle est équivalente à un circuit accordé série de type classique. On utilisera donc, dans ce travail, comme cavités productrices de décharges des sections de longueur  $\lambda/4$  en court-circuit.

En définitive, la longueur de la cavité, ou sil'on préfère du circuit accordé, est fixée par la fréquence de l'onde employée, tandis que le rapport des rayons des conducteurs est déterminé par l'impédance de sortie du générateur. L'impédance de la ligne de transmission doit, elle aussi, être identique à celle du générateur.

### III)- COMPARAISON DE QUELQUES CAVITES HYPERFREQUENCES.

On a parfois utilisé, pour produire les décharges micro-ondes, un simple guide d'ondes traversé par le gaz à exciter, soit perpendiculairement à la direction de propagation des hyperfréquences, soit de

manière oblique pour que la longueur du tube soumise à la décharge soit plus grande (21). Cette méthode n'est pas très efficace, la puissance transmise étant peu élevée du fait des dimensions respectives du tube et du guide d'onde.

Le "résonateur N.B.S." de H.P. BROIDA (22) (appareil n° 1 de la figure 2-III) essaie de palier ce défaut par la concentration des lignes de champs à l'endroit où passe le gaz à exciter. Néanmoins on préfère utiliser des cavités résonnantes dont l'action est plus efficace.

Les cavités résonnantes centimétriques, fonctionnant sur la bande légale des 2450 MHz ( $\lambda = 12,5$  cm) sont faciles à manipuler du fait de leurs dimensions. Elles ont été largement utilisées pour la production d'espèces excitées dans les sources lumineuses et pour la formation de radicaux chimiquement réactifs.

Parmi les cavités les plus intéressantes on peut citer la lampe à décharge sans électrodes de M. ZELIKOFF et Coll (23), la cavité de L. BOVEY (24), celle de F. WORDEN et Coll (25). On retiendra plus spécialement la cavité de M. PEYRON (26) qui a été employée par de nombreux auteurs et dont nous donnons un schéma dans la figure 3-III. La cavité de M. PEYRON a une longueur totale de  $\lambda$ . Le conducteur intérieur creux permet le passage du tube à décharge. L'auteur a placé de chaque côté du montage des prolongements de longueur  $\lambda/4$  pour limiter l'évaporation énergétique. L'accord s'ajuste par un deuxième conducteur, dans le prolongement du premier, mobile comme un piston.

Le couplage s'effectue sur le conducteur intérieur à  $\lambda/4$  du fond de la cavité sur un ventre de tension (couplage dit "en tension"). La longueur de  $3\lambda/4$  n'est pas en contradiction avec la condition d'accord que nous avons spécifiée précédemment ( $\lambda/4$ ) puisque dans les deux cas le conducteur se termine du côté de sa partie libre sur un ventre de tension. Le domaine de fonctionnement de cet appareil est indiqué dans le tableau 2-III.

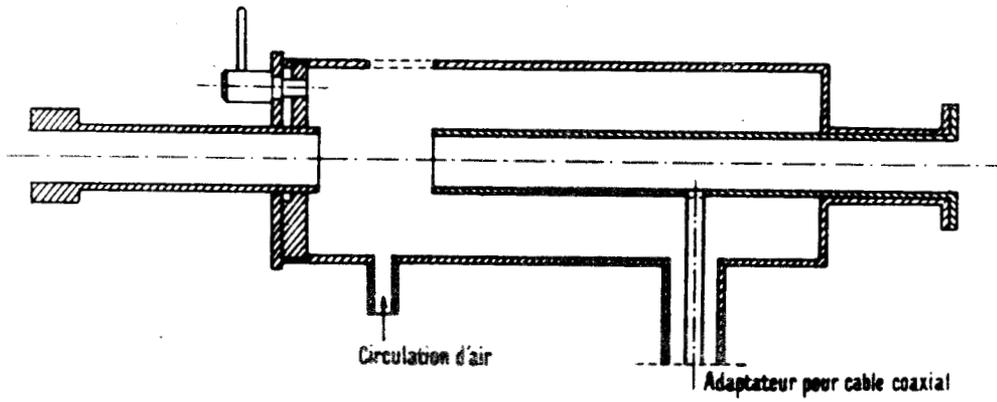


Figure 3-III. Cavité resonante de M. PEYRON (26).

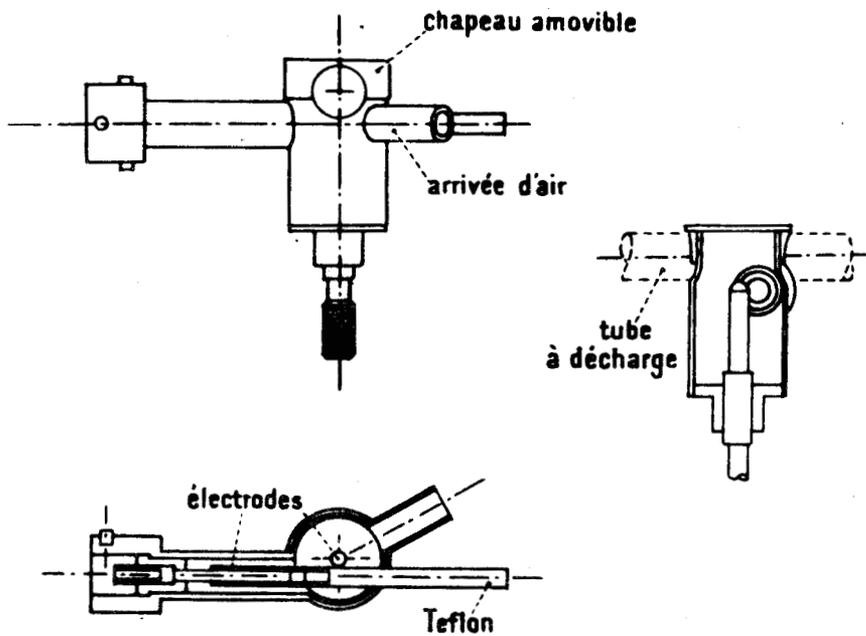


Figure 4-III. Cavité resonante n 5 de H.P. BROIDA (22)



La plupart des cavités existant actuellement ont été calculées par H.P. BROIDA (22) et construites d'après ses plans. La photographie de la figure 2-III les montre en état de fonctionnement. La cavité n° 1 est le "résonateur N.B.S." dont nous avons déjà parlé. Les cavités 2A et 2B sont d'une conception proche de celle de M. PEYRON (26) et de celle de M. ZELIKOFF (23). La cavité n° 3 utilise une boucle de couplage, la position du tube à décharge correspond à une position "empirique". Les cavités n° 4 et n° 5 présentent l'avantage d'avoir un chapeau amovible qui permet de les retirer des montages expérimentaux sans couper le vide. La cavité n° 5 qui peut être réglée par antenne et piston est vendue commercialement aux U.S.A. C'est sans doute grâce à cet appareil que l'emploi des micro-ondes pour produire des décharges dans les gaz a pu se généraliser. Cette cavité est représentée dans la figure 4-III.

La cavité n° 5 de H.P. BROIDA est constituée d'un corps cylindrique fixé perpendiculairement au coaxial de transmission. Le conducteur intérieur, ou piston, est rendu mobile par l'intermédiaire d'un pas de vis, ce qui permet de faire varier la longueur du "circuit" et de l'accorder sur la fréquence du générateur en fonction des conditions expérimentales : nature du gaz à exciter, pression, vitesse du flux, puissance délivrée par le magnétron et même conditions météorologiques... Le couplage entre le câble et la cavité s'effectue à l'aide d'une antenne réglable reliée à l'âme centrale du câble coaxial et située à  $\lambda/4$  du fond de la cavité.

Les performances de cet appareil sont indiquées dans le tableau 2-III.

Malgré son intérêt la cavité n° 5 de H.P. BROIDA présente un certain nombre d'inconvénients :

- Instabilité de la flamme au bout d'un certain nombre d'heures de fonctionnement continu. Cette instabilité provient d'un mauvais contact électrique entre le corps du piston et de la cavité.

- Quand le réglage est optimum des arcs se produisent entre l'antenne et le piston détériorant les surfaces métalliques. Il faut donc travailler avec un couplage légèrement différent de l'accord. Une partie de la puissance est ainsi perdue.

- Instabilité du réglage de l'antenne.

- Des modifications de puissance ou des conditions d'écoulement du flux nécessitent un nouveau réglage très différent du précédent.

- Impossibilité d'étudier en régime dynamique un grand nombre de chimiluminescences au-delà d'une vingtaine de torr. A cette pression les radicaux sont rapidement éliminés par recombinaison dès qu'ils sont formés et ne peuvent réagir avec des espèces chimiques éventuellement injectées sur le parcours du gaz excité.

G.O. BRINK et Coll (27) ont proposé une cavité de grandes dimensions ( $3 \lambda/4$ ) qui ne présenterait pas d'échauffement. Il s'agit d'une modification de la cavité n° 2 de H.P. BROIDA sans piston de réglage et ouverte à une de ses extrémités. Elle est prévue pour travailler sous vide et donner des faisceaux moléculaires. Les auteurs ne donnent pas de performances chiffrées pour leur appareil.

B.Mc CARROLL (28) a proposé des modifications qui permettent de réduire la puissance réfléchie donc les pertes dans le câble de transmission. Il en résulte un accord plus facile de la cavité n° 5 de H.P. BROIDA. Les modifications consistent en deux tubes d'extension ( $\lambda/2$ ) fixés de part et d'autre de l'appareil autour du tube à décharge pour éviter l'évaporation énergétique. L'auteur argente les faces internes de la cavité pour augmenter la conductibilité de la surface. Il dépose ensuite une pellicule d'or sur l'argent pour diminuer l'oxydation. Cet auteur n'indique pas non plus le domaine de pression dans lequel fonctionne la cavité modifiée.

Les améliorations apportées par B.Mc CARROLL éliminent quelques inconvénients de la cavité de H.P. BROIDA mais compliquent la réalisation technique de l'appareil par le placage de métaux précieux.

Pour ces diverses raisons nous avons été amenés à entreprendre l'étude expérimentale d'une série de cavités présentant une plus grande efficacité d'excitation afin de pouvoir étudier les chimiluminescences dans les plages de pressions inaccessibles avec les appareils couramment utilisés.

IV)- REALISATION DE CAVITES HYPERFREQUENCE PRESENTANT  
UNE GRANDE EFFICACITE D'EXCITATION.

Les cavités que nous décrivons fonctionnent toutes dans la bande légale des 2450 MHz. Le magnétron utilisé est celui d'un appareil de diathermie médicale.

A) CAVITE N° I (5) :

Dans cette première cavité le gaz est introduit dans le volume excitateur directement à travers le piston d'accord. La géométrie du montage est ainsi telle que le transfert d'énergie antenne-cavité peut être très efficace.

La cavité est du type coaxial. Sa fréquence de résonance est ajustée par un piston mobile creux. Le couplage est effectué au moyen d'une antenne de longueur variable située à  $\lambda/4$  du fond de la cavité (figure 5-III). Le réglage de l'antenne est commandé de l'extérieur par une tige de téflon solidaire de la partie métallique mobile et creuse de cette antenne. La partie mobile se visse plus ou moins sur la partie fixe du système de couplage.

L'ensemble est prévu pour être traversé par des tubes de quartz de 12mm de diamètre externe, environ, dans lesquels circulent les gaz subissant la décharge. Le refroidissement de cette dernière est effectué par une arrivée d'air comprimé au niveau de l'antenne et perpendiculairement à celle-ci.



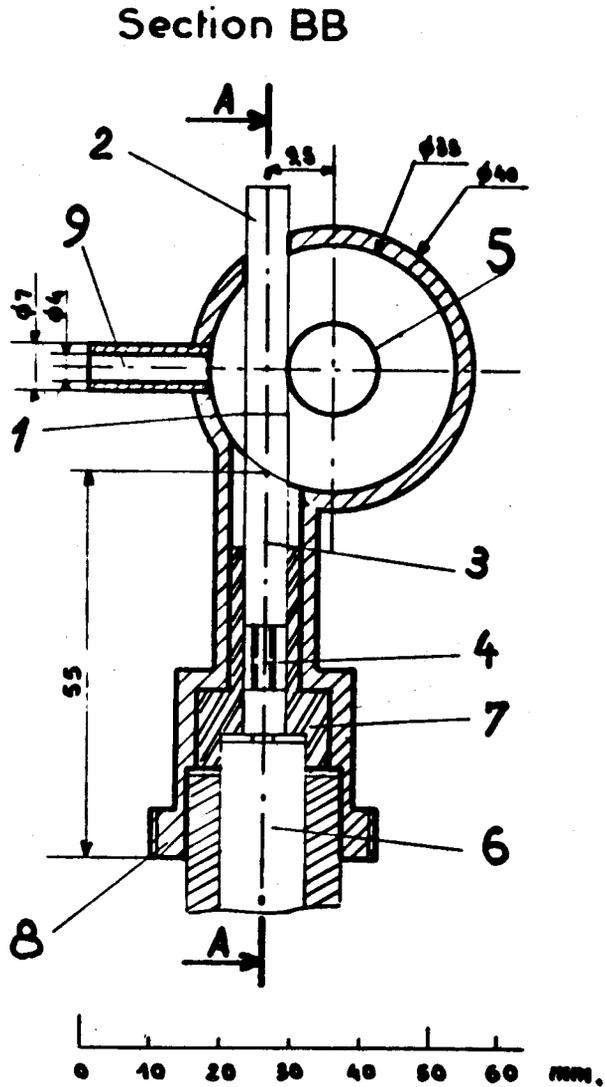


Figure 5-III      b) section BB

(1) antenne; (2) partie de l'antenne en téflon; (3) partie mobile en laiton; (4) partie fixe soudée à l'âme du câble coaxial (5) piston; (6) câble coaxial; (7) bague de téflon; (8) filetage de fixation; (9) arrivée d'air.



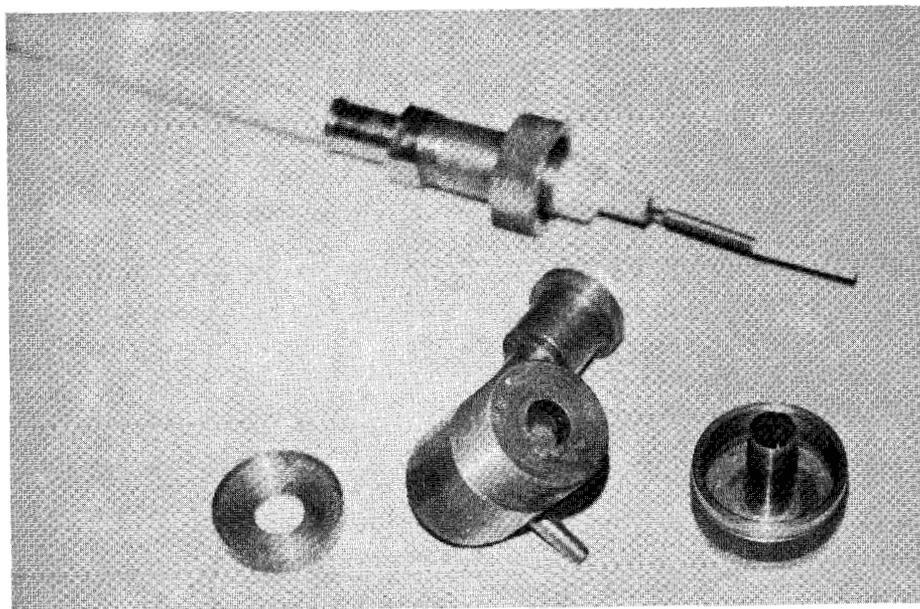


Figure 6-III. Cavité n<sup>o</sup> I démontée.

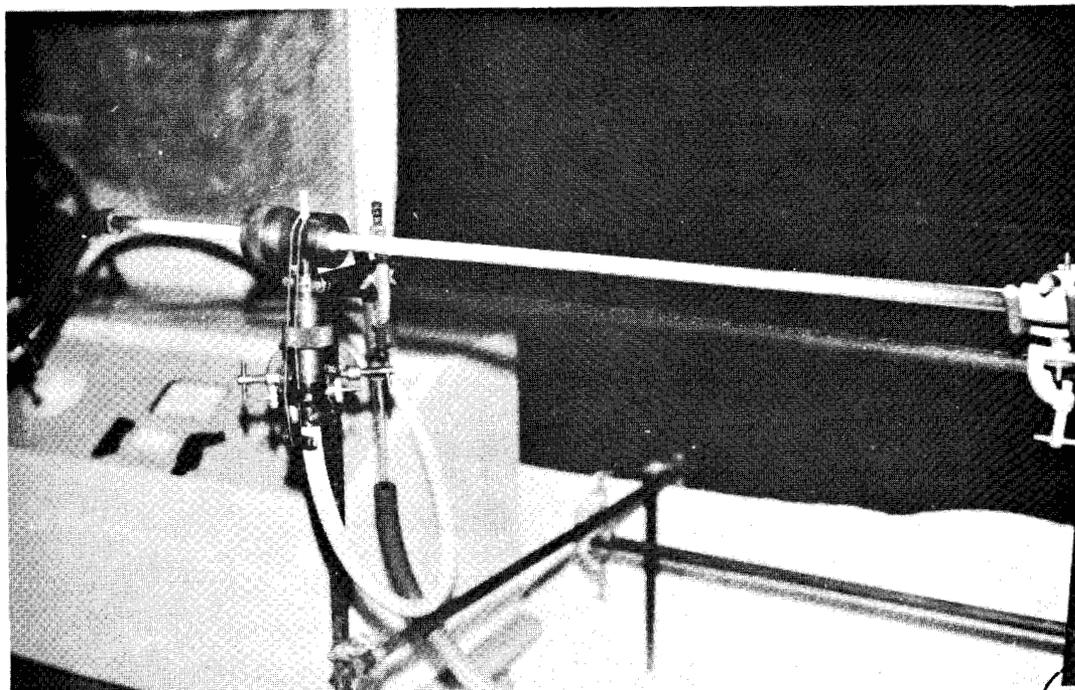


Figure 7-III. Cavité résonnante n<sup>o</sup> I en état de fonctionnement.  
Décharge dans H<sub>2</sub> à 0,5-0,8 torrs (180 watts).

Une bague de téflon dans l'espace de liaison câble-cavité assure un bon isolement des différents conducteurs.

L'âme centrale du câble coaxial est directement soudée à la partie fixe de l'antenne.

L'ensemble de la cavité est construit en laiton rigide.

Un bon contact doit être maintenu autour du piston si l'on veut éviter des microfusions par étincelles qui nuiraient au bon rendement de l'ensemble. Pour améliorer la qualité du contact nous avons déposé par chauffage une pellicule d'un alliage à base d'argent (soudaline) à l'intérieur du trou de passage du piston ; ce dernier a été vissé sur la face extérieure de la cavité. Le dépôt, d'une réalisation très facile à l'aide d'un chalumeau ordinaire, doit permettre un contact mécaniquement "gras". Il faut pour cela le faire légèrement trop épais, forcer ensuite le passage du piston jusqu'à ce que celui-ci ait fait sa place et coulisse plus librement.

Le décharge produite par cet appareil est très stable, l'accord facile à obtenir. Le réglage de l'antenne ne peut être perturbé en cours de manipulation du fait que celle-ci se visse. Nous n'avons jamais constaté d'échauffement intempestif de la cavité ou du câble de transmission.

L'appareil a été testé avec les trois gaz  $H_2$ ,  $N_2$ , Ar de  $3.10^{-5}$  torr jusqu'à plus d'une atmosphère dans le cas de l'argon (tableau 2-III). Dans le domaine des basses pressions nous avons été limités à  $3.10^{-5}$  torr par les caractéristiques du système de pompage ; même à cette pression les décharges conservent toute leur stabilité et leur luminosité. Au-dessus de 230 torr d'azote un arc se produit entre le piston et l'antenne. Pour l'hydrogène la limite vers les hautes pressions provient du fait que le refroidissement utilisé ne permet pas d'empêcher la fusion du tube de quartz. Pour mesurer le domaine de fonctionnement nous avons établi la décharge à quelques torr et ensuite fait croître, ou décroître, lentement

TABLEAU 2-III

DOMAINE DE FONCTIONNEMENT (EN TORR) POUR LES CAVITES DE H.P BROIDA (22), M. PEYRON (26) ET CELLES CALCULEES DANS CE TRAVAIL

Cavités	Gaz rare		Hydrogène		azote	
	basse pression	haute pression	basse pression	haute pression	basse pression	haute pression
H. P BROIDA N° 1	$7 \cdot 10^{-2}$	600 (He)	$4 \cdot 10^{-2}$	28	:	:
N° 2 A	$1 \cdot 10^{-2}$	> 700 "	$3 \cdot 10^{-2}$	240	:	:
B	$1 \cdot 10^{-2}$	> 700 "	$2 \cdot 10^{-2}$	400	:	NON TESTÉES
N° 3	$< 1 \cdot 10^{-3}$	> 700 "	$1 \cdot 10^{-2}$	210	:	:
N° 4	$< 1 \cdot 10^{-3}$	> 700 "	$1 \cdot 10^{-2}$	250	:	:
N° 5	$< 1 \cdot 10^{-3}$	> 700 "	$< 1 \cdot 10^{-3}$	> 450	:	:
M. PEYRON	NON TESTÉE	NON TESTÉE	NON TESTÉE		$1 \cdot 10^{-1}$	40
Ce travail N° I	$< 3 \cdot 10^{-5}$	> 990 (Ar)	$< 3 \cdot 10^{-5}$	> 640	$< 3 \cdot 10^{-5}$	230
N° II	$< 3 \cdot 10^{-5}$	> 1500 "	$< 3 \cdot 10^{-5}$	760	$< 3 \cdot 10^{-5}$	500
N° III	NON TESTÉE	NON TESTÉE	NON TESTÉE	NON TESTÉE		NON TESTÉE
N° IV	NON TESTÉE	NON TESTÉE	NON TESTÉE	NON TESTÉE		NON TESTÉE



la pression jusqu'à ce que la décharge disparaisse. Comme les conditions de l'opération changent avec la pression, le réglage de la cavité doit être légèrement réajusté chaque fois que la flamme a tendance à disparaître.

La figure 6-III montre la cavité démontée, tandis que la figure 7-III présente l'appareil en état de fonctionnement en train de produire une décharge dans l'hydrogène à 0,5-0,8 torr ; la puissance utilisée est de 180 watts.

Nous nous sommes fréquemment servis de cet appareil pendant plusieurs années et avons pu tester sa robustesse au cours de longues heures de fonctionnement continu : il a montré sa supériorité sur les autres cavités de ce type tant du point de vue luminosité que domaine de fonctionnement. Nous avons pu étudier un certain nombre de chimiluminescences (notamment la cinétique de  $H + BCl_3$ ) jusqu'à plus de 50 torr alors que les autres appareils utilisés dans les mêmes conditions ne permettaient pas de dépasser 20 torr.

L'accord du piston sur la fréquence du magnétron est beaucoup moins aigu, beaucoup moins critique, que dans le cas de la cavité n° 5 de H.P. BROIDA. La position du piston peut largement varier autour de la position idéale sans qu'il y ait extinction de la décharge alors qu'un très petit déplacement suffit pour la cavité n° 5 (H.P.B). Un accord plus lâche est le signe d'un coefficient de surtension plus faible donc d'un meilleur transfert énergétique à la décharge.

#### B) CAVITE N° II (16) :

Cette cavité a des performances complémentaires de celles de la cavité n° I. Elle présente un grand avantage vers les hautes pressions pour les trois gaz étudiés mais elle est peu lumineuse aux basses pressions.

La symétrie est augmentée par rapport à celle de la cavité n° I afin d'obtenir une distribution plus uniforme de l'énergie à l'inté-



rieur du volume excitateur. Il est fait en sorte que ce volume efficace d'excitation soit le plus grand possible et que la densité de radiation y soit maxima, pour bénéficier ainsi d'un meilleur transfert d'énergie. Dans ce but l'injection s'effectue selon un diamètre du cylindre, afin que piston et antenne soient situés sur des axes géométriques préférentiels. Le volume d'excitation efficace est en gros contenu entre ces deux conducteurs (figure 8-III).

Afin de pouvoir ménager l'espace nécessaire au tube de quartz, nous avons été amenés à ne pas respecter la distance  $\lambda/4$  entre l'antenne et le fond de la cavité, distance en principe nécessaire pour l'accord.

Dans la plupart des types d'appareils déjà étudiés (26) (22) et notamment pour celui de H.P. BROIDA, le meilleur rendement est effectivement obtenu avec un couplage en un point situé à  $\lambda/4$  du fond. Néanmoins, bien qu'une telle distance soit préférable, l'expérience nous a montré que l'on pouvait s'en écarter sans nuire beaucoup au bon fonctionnement de l'ensemble à condition que le transfert d'énergie soit déjà suffisamment efficace.

Les spécifications techniques portant sur la construction de l'antenne et sur les moyens d'assurer un bon contact électrique entre les différents conducteurs sont les mêmes que pour le premier appareil. Bien que le piston ne doive pas être traversé par le tube à décharge, il est bon qu'il soit creux, bouché à l'extrémité pénétrant dans la cavité, avec une paroi aussi mince que possible de manière à bénéficier de l'élasticité du cylindre pour améliorer le contact.

On trouvera dans le tableau 2-III le domaine de fonctionnement de l'appareil dans le cas des gaz  $H_2$ ,  $N_2$  et Ar.

La cavité n°II, comme la cavité n° I, produit après accord, sauf aux hautes pressions, une décharge spontanément, même à  $3.10^{-5}$  torr et cela pour des puissances injectées inférieures à 10 watts.

Pour obtenir le maximum de luminosité il faut parfois augmenter la distance antenne-fond de cavité en faisant glisser les deux parties de l'appareillage l'une sur l'autre avant de déterminer l'accord.

La luminosité des décharges du montage n° II décroît très vite en dessous de  $10^{-3}$  torr. Une luminescence rouge provenant de la paroi du tube de quartz apparaît aux très basses pressions sans que la température augmente. A  $3.10^{-5}$  torr la luminosité de la décharge est extrêmement faible.

Dans le tableau ci-dessous (I-III) on comparera les luminosités des cavités I et II

TABLEAU I-III

Luminosités comparées des cavités I et II (ce travail)						
gaz	basses pressions		moyennes p.		hautes p.	
	I	II	I	II	I	II
H <sub>2</sub>	>>	>>	>	>	<	<
N <sub>2</sub>	>>	>>	<	<	<	<
Ar	>>	>>	#	#	<	<

Les performances varient légèrement d'un exemplaire à un autre exemplaire de la même cavité. Nous avons toutefois constaté que la pression moyenne maxima obtenue avec les trois gaz étudiés reste constante.

La cavité n° II peut s'ouvrir, contrairement à la cavité n° I, ce qui permet de la retirer d'un ensemble expérimental sans avoir à la démonter, par contre, son réglage est beaucoup plus délicat et la luminosité maximum plus difficile à obtenir. Dans nos expériences nous avons préféré pour sa facilité d'utilisation la cavité n° I à la cavité n° II.

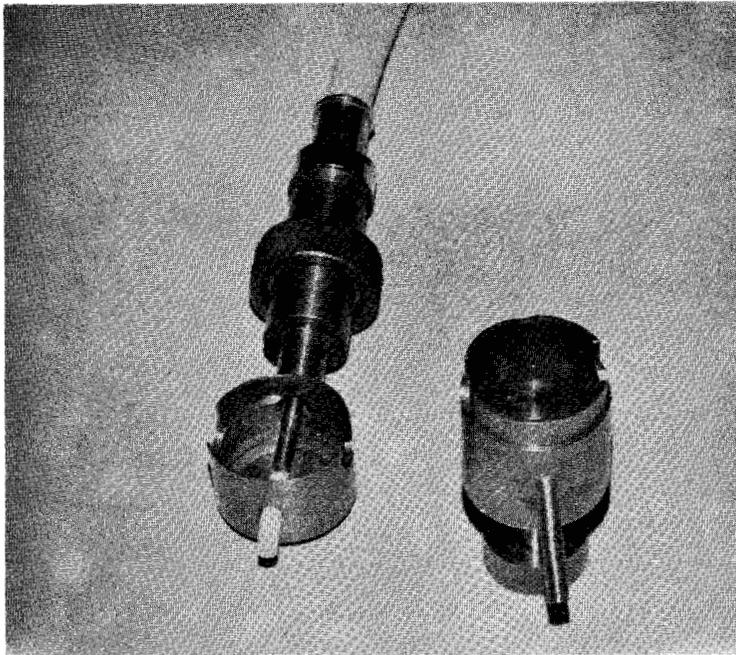


Figure 8-III. b) photographie de la cavité n<sup>o</sup> II.

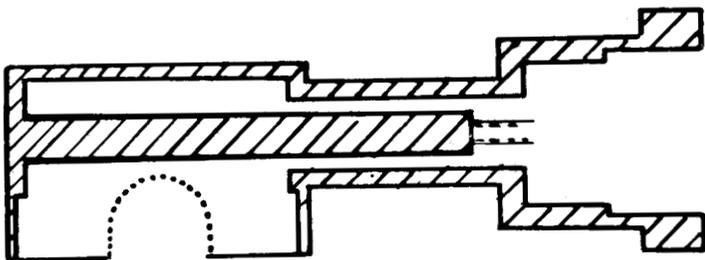


Figure 9-III.  
Cavité résonnante n<sup>o</sup> III. (couplage dit "en bouton de porte").

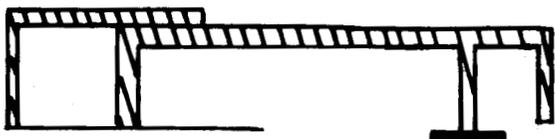
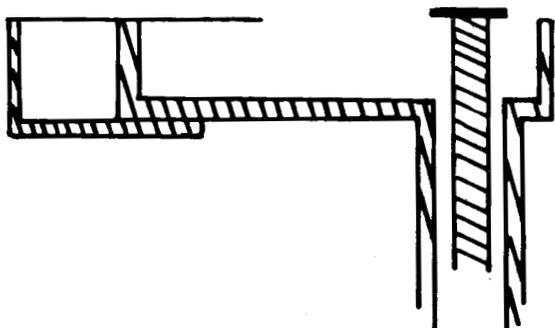


Figure 10-III.  
Cavité résonnante n<sup>o</sup> IV.



C) CAVITE N° III et IV.

L'appareil n° III est une variante du n° II. Il en diffère seulement par le type de couplage mis en jeu. Nous avons voulu, en effet, étudier un autre mode de couplage générateur-cavité en effectuant une transition du type "bouton de porte". Nous avons allongé l'antenne pour venir la fixer sur la paroi opposée de la cavité (figure 9-III). La puissance transmise n'est donc pas réglable. Malgré son intérêt (intensité lumineuse notable) nous n'avons pas étudié les performances de ce mode de couplage car il présente l'inconvénient expérimental de nécessiter un accord très "pointu" du piston.

De même, la cavité n° IV est analogue à la cavité n° I (figure 10-III) mais avec une antenne dans l'axe, comme pour l'appareil n° III. L'antenne entoure dans ce cas le tube à décharge.

Nous n'avons pas fait pour ces deux cavités d'essais systématiques d'amélioration.

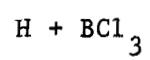
Tous les appareils que nous avons étudiés jusqu'à présent ont une impédance caractéristique de  $50 \Omega$  environ, d'où le rapport choisi entre les rayons du conducteur intérieur et extérieur.

## CONCLUSION

Parmi les cavités que nous avons conçues deux donnent de très bons résultats. Les cavités n° I et n° II ont des performances, tant du point de vue luminosité que domaine de pression, supérieures aux appareils existants. Leur grande efficacité d'excitation permet de les faire travailler dans des conditions expérimentales difficiles. La stabilité de leur décharge en fait des sources très intéressantes de radicaux libres pour des études cinétiques.

III<sup>ème</sup> PARTIE

ETUDE DE LA REACTION CHIMILUMINESCENTE



## / CHAPITRE IV /

### CHIMILUMINESCENCES DANS LES REACTIONS DE L'HYDROGENE ATOMIQUE SUR LES HALOGENURES DE BORE. ATTRIBUTION D'EMISSIONS INCONNUES AUX RADICAUX $\text{BCl}_2$

ET  $\text{B}_3$ . (29)

Les réactions des halogénures de bore, notamment celles du trichlorure, avec l'hydrogène ont fait l'objet, ces dernières années d'un grand nombre de travaux. Ces études se justifient par l'intérêt que présente la réaction de réduction du chlorure dans le domaine métallurgique, en vue du dépôt superficiel de bore sur certains métaux pour en accroître les qualités mécaniques. Substance légère d'une extrême dureté, le bore permet d'obtenir des fibres de densité faible exceptionnellement résistantes (30). Bien que présentant un grand intérêt pour l'interprétation des mécanismes élémentaires les réactions de l'hydrogène sur les halogénures de bore n'ont donné lieu, jusqu'à présent, qu'à un nombre restreint d'études spectroscopiques.

#### I) - TRAVAUX ANTERIEURS.

L'abstraction d'atomes de chlore d'un composé boré tel que  $\text{BCl}_3$  est facile à cause de la grande affinité de l'hydrogène pour les éléments du groupe VII B. Cette affinité est illustrée par les chimiluminescences auxquelles ces éléments donnent lieu dans leurs réactions avec l'hydrogène atomique (31 à 35). Néanmoins, ce n'est que récemment que O. DESSAUX, P. GOUDMAND et G. PANNETIER (36) ont décelé plusieurs émissions lumineuses dans le processus réactionnel de l'hydrogène atomique  $\text{H} ({}^2\text{S})$  avec le trichlorure de bore. Ces auteurs ont observé :

- a) un dard jaune-verdâtre localisé à la zone de mélange combustible-comburant,
- b) une émission rouge orangée qui se développe au-delà du dard jaune.

Nous avons entrepris l'étude spectroscopique de ces émissions en collaboration avec O. DESSAUX et P. GOUDMAND.

## II)- DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.

L'hydrogène atomique est obtenu par décharge à travers la cavité n° 5 de H.P. BROIDA (22). Deux chambres à réaction sont utilisées suivant les zones d'observation :

a) une chambre en quartz à arrivées coaxiales (fig 4-II) permettant l'étude de l'émission lumineuse immédiatement après le mélange de  $\text{BCl}_3$  et de l'hydrogène activé,

b) une chambre cylindrique, décrite dans la figure I-II, conçue pour l'étude des chimiluminescences de longue durée. Le gaz à activer est introduit dans cette cellule perpendiculairement à l'axe d'observation et dans le prolongement du tube capillaire qui véhicule  $\text{BCl}_3$ . L'arrivée des réactifs se faisant de part et d'autre de la chambre, le mélange des gaz est très rapide.

Les observations spectroscopiques sont faites à l'aide d'un spectrographe Medium quartz pour la partie ultraviolette. Les plaques photographiques utilisées sont des plaques Kodak 103 a0. Les temps de pose varient de 1h à 2h pour des ouvertures de fente comprises entre 305mm et 0,1mm. La lumière émise dans le visible l'est dans la partie rouge du spectre, domaine où les spectrographes à prismes sont peu dispersifs et les plaques photographiques moins sensibles que dans le reste du visible. Nous avons donc utilisé

un spectromètre CODERG M.S.V et un photomultiplicateur E.M.I 9558A. L'enregistrement a été effectué sur un appareil SERVOGOR R.E. 511.

Après les expériences les parois des chambres se couvrent d'un film blanchâtre d'acide borique provenant de traces de  $\text{BCl}_3$  non évacuées. Ce film est très facilement soluble dans l'alcool.

Dans le piège se forme un composé spontanément inflammable à l'air dont aucune analyse a été faite. Toutefois, on peut penser qu'il s'agit d'un chloroborane. Les dérivés halogénés de substitution du diborane sont encore très mal connus. Dans l'effluve électrique où dans l'arc H.T. l'hydrogène réduit  $\text{BCl}_3$  avec mise en liberté de bore, un excès de chlorure conduit au chlorodiborane-gazeux dans les conditions ordinaires de température et de pression-spontanément inflammable à l'air (35).

### III)- OBSERVATIONS DES PHENOMENES LUMINEUX.

L'observation des phénomènes lumineux donne lieu aux remarques suivantes :

- le dard jaune-verdâtre apparaît quelles que soient les proportions respectives des espèces H et  $\text{BCl}_3$  tant que la pression totale dans l'enceinte réactionnelle reste voisine de 2 mmHg.

- lorsque l'hydrogène atomique est en excès par rapport à  $\text{BCl}_3$  et pour des pressions plus élevées que précédemment, de l'ordre de 7 à 50 mmHg environ, une chimiluminescence diffuse rouge orangée se développe au détriment de la précédente. Son aspect est celui d'une luminescence possédant une cinétique de longue durée analogue à la luminescence jaune de LEWIS-RAYLEIGH de l'azote activé ; elle envahit la chambre à réaction et se poursuit dans les canalisations du montage.

#### IV) - OBSERVATIONS SPECTROSCOPIQUES.

Aucun phénomène lumineux n'est observé lorsque  $\text{BF}_3$  est substitué à  $\text{BCl}_3$ . Par contre,  $\text{B Br}_3$  donne lieu aux mêmes observations générales que  $\text{BCl}_3$ . L'examen des spectres permet de faire les constatations suivantes.

##### A) SPECTRE DU DARD JAUNE-VERDATRE :

Le spectre du dard jaune-verdâtre apparaît être essentiellement composé de deux séries de bandes que nous avons consignées dans les tableaux 1-IV et 2-IV (figure 1-IV). Le premier groupe autour de  $3520 \text{ \AA}$  comprend des bandes bien définies ; le second groupe autour de  $3070 \text{ \AA}$  se compose de bandes très floues disparaissant vers les faibles longueurs d'onde pour se fondre en un fond continu qui persiste jusque vers  $2500 \text{ \AA}$ . Certaines d'entre elles semblent avoir une structure complexe. Le rapport d'intensité de ces deux groupes de bandes n'est pas reproductible d'une manipulation à l'autre, le deuxième groupe n'apparaît parfois que très faiblement alors que le premier est toujours présent sous une intensité notable.

En dehors de cette émission prédominante, on peut distinguer sur des spectres surexposés les seules bandes  $0,0$  des systèmes  ${}^1\Pi - {}^1\Sigma$  des radicaux  $\text{BH}$  et  $\text{BCl}$ . Les raies atomiques du bore n'apparaissent qu'accessoirement, celles du chlore n'ont jamais été observées. L'étude du spectre vers les grandes longueurs d'onde nécessite l'absence des émissions caractéristiques de l'hydrogène moléculaire, c'est-à-dire l'élimination totale de la luminescence provenant de la décharge et cette dernière est rendue difficile par les conditions d'observation du dard jaune qui se produit immédiatement à la sortie de la décharge.

##### B) SPECTRE DE LA CHIMILUMINESCENCE ROUGE :

L'observation spectrale de la chimiluminescence rouge-orangée souffre de la superposition du système de bandes observé à un fond continu

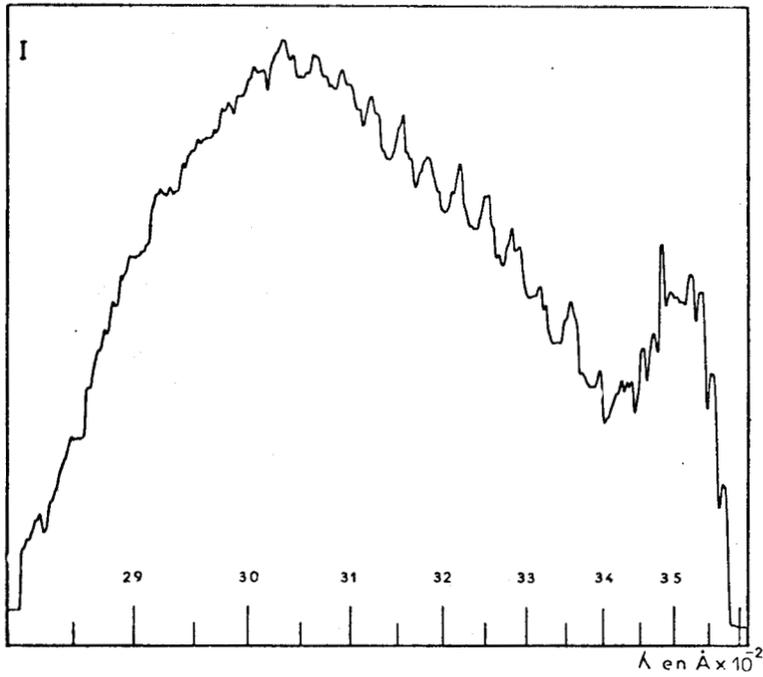


Figure 1-IV. Enregistrement du spectre de la chimiluminescence jaune-verdâtre observée dans la réaction de l'hydrogène atomique avec  $\text{BCl}_3$ .



TABLEAU 1-IV

$\lambda$ (Å)	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Vibrations mises en jeu	$\Delta\nu$ Théorique (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ calculé (cm <sup>-1</sup> )
3409 A	29 326			
3424 B	29 197			
3437	29 087	A - $\nu_2$	240	239
3451	28 969	B - $\nu_2$	240	228
3464	28 860	A - $\nu_1$	470	466
3481	28 719	B - $\nu_1$	470	478
3493	28 620	A - $\nu_1 - \nu_2$	710	706
3508	28 498	B - $\nu_1 - \nu_2$	710	699
3520	28 401	A - $2\nu_1$	940	925
3535	28 281	B - $2\nu_1$	940	916
3551	28 153	A - $2\nu_1 - \nu_2$	1180	1173
3570	28 003	B - $2\nu_1 - \nu_2$	1180	1194



TABLEAU 2-IV

$\lambda$ (Å)	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Vibrations mises en jeu	$\Delta\nu$ théorique (CM <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ calculé (cm <sup>-1</sup> )
2849 F	35 090			
2871	34 821	F - $\nu_2$	240	269
2900 E	34 473			
2922	34 213	E - $\nu_2$	240	260
2951	33 877	F - $\nu_2 - \nu_3$	1 230	1 213
2975	33 604	F - $\nu_1 - \nu_3$	1 460	1 486
2995	33 379	F - $\nu_1 - \nu_2 - \nu_3$	1 700	1 711
3008	33 235	E - $\nu_2 - \nu_3$	1 230	1 238
3026	33 037	E - $\nu_1 - \nu_3$	1 460	1 436
3035	32 939	F - $2\nu_1 - \nu_2 - \nu_3$	2 170	2 151
3048	32 799	E - $\nu_1 - \nu_2 - \nu_3$	1 700	1 674
3062	32 649	F - $\nu_1 - 2\nu_3$	2 450	2 441
3092	32 332	E - $2\nu_1 - \nu_2 - \nu_3$	2 170	2 141
3123	32 011	E - $\nu_1 - 2\nu_3$	2 450	2 462
3155	31 687	F - $\nu_1 - 3\nu_3$	3 440	3 403
3185	31 388	F - $\nu_1 - \nu_2 - 3\nu_3$	3 680	3 702
3225	30 999	E - $\nu_1 - 3\nu_3$	3 440	3 474
3249	30 770	E - $\nu_1 - \nu_2 - 3\nu_3$	3 680	3 703
3284	30 442	F - $\nu_1 - \nu_2 - 4\nu_3$	4 670	4 648
3313	30 175	F - $2\nu_1 - 4\nu_3$	4 900	4 915
3357	29 780	E - $\nu_1 - \nu_2 - 4\nu_3$	4 670	4 693
3384	29 542	E - $2\nu_1 - 4\nu_3$	4 900	4 931



intense. Les bandes sont élargies et la précision dans le repérage de leur maximum en est affectée. L'émission de lumière s'étend sur un domaine qui va de 5000 Å à 8000 Å (figure 2-IV) (tableaux 3-IV et 4-IV). Le système U.V précédemment signalé n'apparaît pas lorsqu'on observe cette luminescence dans des conditions d'intensité maxima.

Chacune de ces deux émissions possède des caractéristiques propres qui nécessitent une étude séparée.

#### V)- ETUDE DU SYSTEME ULTRAVIOLET. OBSERVATION D'UNE NOUVELLE MOLECULE $BCl_2$ .

L'apparition des systèmes de bandes de NO, lorsqu'on fait réagir l'hydrogène atomique avec le tribromure de bore, gêne les observations spectroscopiques et aucune conclusion ne peut être tirée.

La chimiluminescence observée à partir du mélange  $H_2 + D_2$  (50%) montre qu'il n'y a aucun déplacement isotopique ou variation relative d'intensité.

#### ATTRIBUTION DU SYSTEME ULTRAVIOLET A $BCl_2$ .

La dernière expérience décrite avec le mélange  $H_2 + D_2$  permet d'affirmer que l'émetteur responsable ne contient pas d'hydrogène. D'autre part l'absence de spectres ayant pour origine les impuretés (en particulier l'oxygène) indique que l'émetteur contient les seuls éléments B et Cl. Si l'émission est due à une molécule diatomique, les seules possibilités d'attribution concernent  $Cl_2$ ,  $B_2$ , et BCl. Envisageons successivement ces différentes hypothèses.

#### $B_2$

Le seul système connu de  $B_2$  est du à la transition  $3\Sigma_u^- - 3\Sigma_g^-$  s'étendant entre 3176 Å et 3300 Å. Mis en évidence par A.E. DOUGLAS et G. HERZBERG (37) dans une décharge à travers de l'hélium contenant des

traces de  $\text{BCl}_3$ , il est constitué de bandes dégradées vers le rouge à têtes nettement marquées. Dans ces conditions, il ne semble pas que l'émission observée puisse être attribuée à  $\text{B}_2$ .

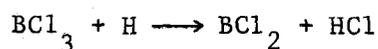
### $\text{Cl}_2$

Les bandes de  $\text{Cl}_2$  caractéristiques des recombinaisons des atomes de chlore sont absentes (38). Les transitions de l'état supérieur  $^3\Sigma_u^+$  vers les états inférieurs instables provenant de la recombinaison des atomes de chlore dans leur état fondamental se caractérisent par un fond continu présentant des fluctuations d'intensité, et mettent en jeu une énergie  $> 32640 \text{ cm}^{-1}$  (39). L'émetteur  $\text{Cl}_2$  ne peut donc être responsable de l'émission observée. L'absence d'émission caractéristique de  $\text{Cl}_2$  était d'ailleurs prévisible, la flamme hydrogène atomique - chlore ne donnant lieu elle-même à aucune émission dans le domaine visible.

### $\text{BCl}$

Comme il a été signalé précédemment, la bande 0,0 du système  $^1\Pi - ^1\Sigma$  de  $\text{BCl}$  n'apparaît que très faiblement. L'hypothèse d'attribution à  $\text{BCl}$  du système observé est à rejeter.

La structure floue de l'émission incite à attribuer ces bandes à une transition électronique d'une molécule polyatomique. Parmi les molécules triatomiques,  $\text{BH}_2$  et  $\text{BH Cl}$  sont à éliminer, l'émetteur ne pouvant contenir d'hydrogène. Les seules molécules possibles sont alors :  $\text{B}_3$ ,  $\text{Cl}_3$ ,  $\text{B}_2\text{Cl}$  et  $\text{BCl}_2$ . Les spectres d'aucune de ces molécules ne sont connus, mais des considérations d'ordre chimique rendent très probable l'attribution à  $\text{BCl}_2$ . La flamme jaune caractérisée par le spectre considéré se produit immédiatement au voisinage de l'arrivée de  $\text{BCl}_3$  dans la chambre réactionnelle et est attribuable par conséquent à un produit formé dans l'acte primaire de cette réaction. Or la formation de  $\text{BCl}_2$  semble très probable comme produit initial de la réaction chimique :



alors que celle de  $\text{B}_3$ ,  $\text{Cl}_3$ ,  $\text{B}_2\text{Cl}$  semble difficile à admettre.

L'étude du spectre d'une molécule polyatomique est complexe et le repérage des têtes de bandes parfois délicat. Parmi les molécules ayant le même nombre d'électrons externes que  $\text{BCl}_2$ , seul  $\text{NO}_2$  a un spectre connu. Etudié en émission par fluorescence (40) ce dernier est caractérisé par six bandes étroites et relativement intenses et deux bandes indistinctes dont la longueur d'onde n'a pu être mesurée. Les bandes étroites ont été interprétées en terme de fréquences de l'état normal. Les bandes visibles de  $\text{NO}_2$  ont également été observées en émission dans la réaction chimiluminescente de recombinaison de  $\text{NO}$  et de l'oxygène atomique (41). Les auteurs attribuent l'émetteur à  $\text{NO}_2$  par comparaison avec le spectre d'absorption de cette même molécule. Ce dernier, très complexe, s'étend de 9000 Å à l'U.V. lointain, seules quelques régions ont pu jusqu'à présent être analysées en détail.

Les principales méthodes d'étude utilisées sont :

- à partir des prévisions théoriques déduites des diagrammes de A.D. WALSH (42) établissant des corrélations entre les orbitales moléculaires des molécules  $\text{AB}_2$ , les énergies de liaison des orbitales étant portées en fonction de l'angle  $\text{BAB}$ , il est possible de prédire la configuration électronique fondamentale, les premières configurations électroniques excitées, le sens de variation de la valeur de l'angle  $\text{BAB}$  dans les états excités par rapport à sa valeur dans l'état fondamental. A l'aide de ces données, A.E. DOUGLAS et K.P. HUBER (43) ont effectué l'analyse d'une progression de bandes d'absorption dans le visible ;

- R.W RITCHIE, A.D. WALSH (44) ayant montré que l'absorption U.V. correspond à une transition vers un état excité dans lequel la molécule se rapproche très fortement d'un rotateur symétrique et étant donné que c'est également le cas de l'état normal de  $\text{NO}_2$ , il a été possible de construire des spectres synthétiques et par variation systématique des paramètres, de les comparer aux spectres observés. On peut déduire de cette étude l'angle au sommet et la distance  $\text{N} - \text{O}$  dans l'état excité mis en jeu dans la transition considérée.

Etant donné le peu de données théoriques et expérimentales relatives à  $\text{BCl}_2$  dont nous disposons, il ne nous est pas possible de proposer une analyse du spectre observé et de tenter une attribution de la transition mise en jeu.

L'attribution à  $\text{BCl}_2$  semble la plus probable pour les raisons indiquées précédemment. Cette hypothèse est renforcée par la mise en évidence dans le spectre observé des fréquences de vibration de  $\text{BCl}_2$  déduites de celles de la molécule  $\text{BCl}_3$  par .D.R. STULL et coll. (45). Ces auteurs proposent les fréquences suivantes :

$\nu_1 = 470 \text{ cm}^{-1}$  : fréquence de vibration symétrique

$\nu_2 = 240 \text{ cm}^{-1}$  : fréquence de vibration de valence

$\nu_3 = 990 \text{ cm}^{-1}$  : fréquence de vibration antisymétrique.

Les pointés étant effectués en moyenne à  $\pm 2 \text{ \AA}$ , ce qui correspond à une imprécision sur  $\nu$  d'environ  $20 \text{ cm}^{-1}$ , on ne peut distinguer dans ces conditions entre les attributions  $2\nu_2$  et  $\nu_1$  et pour les bandes à têtes mal définies il peut également y avoir confusion entre les attributions  $2\nu_1$  et  $\nu_3$ .

Les attributions vibrationnelles proposées pour les bandes observées se trouvent consignées dans les Tableaux 1-IV et 2-IV. La lecture de ces derniers laisse apparaître que les deux groupes de bandes définissent deux systèmes admettant pour état inférieur l'état fondamental, le premier ne faisant intervenir que les seules fréquences  $\nu_1$  et  $\nu_2$  et leurs combinaisons alors que le deuxième met également en jeu la vibration  $\nu_3$ . Dans ce deuxième système, les bandes disparaissant en un fond continu vers les faibles longueurs d'onde (figure 1-IV), les pointés n'ont pu être effectués pour  $\lambda < 2850 \text{ \AA}$ , aussi les bandes dénommées E et F sont-elles des origines arbitraires et ne doivent pas être considérées comme correspondant à la transition électronique pure. Les dédoublements des "origines" en A et B pour le premier système et en E et F pour le deuxième peuvent s'expliquer par l'interaction spin-orbite de  $\text{BCl}_2$  dans les états doublets

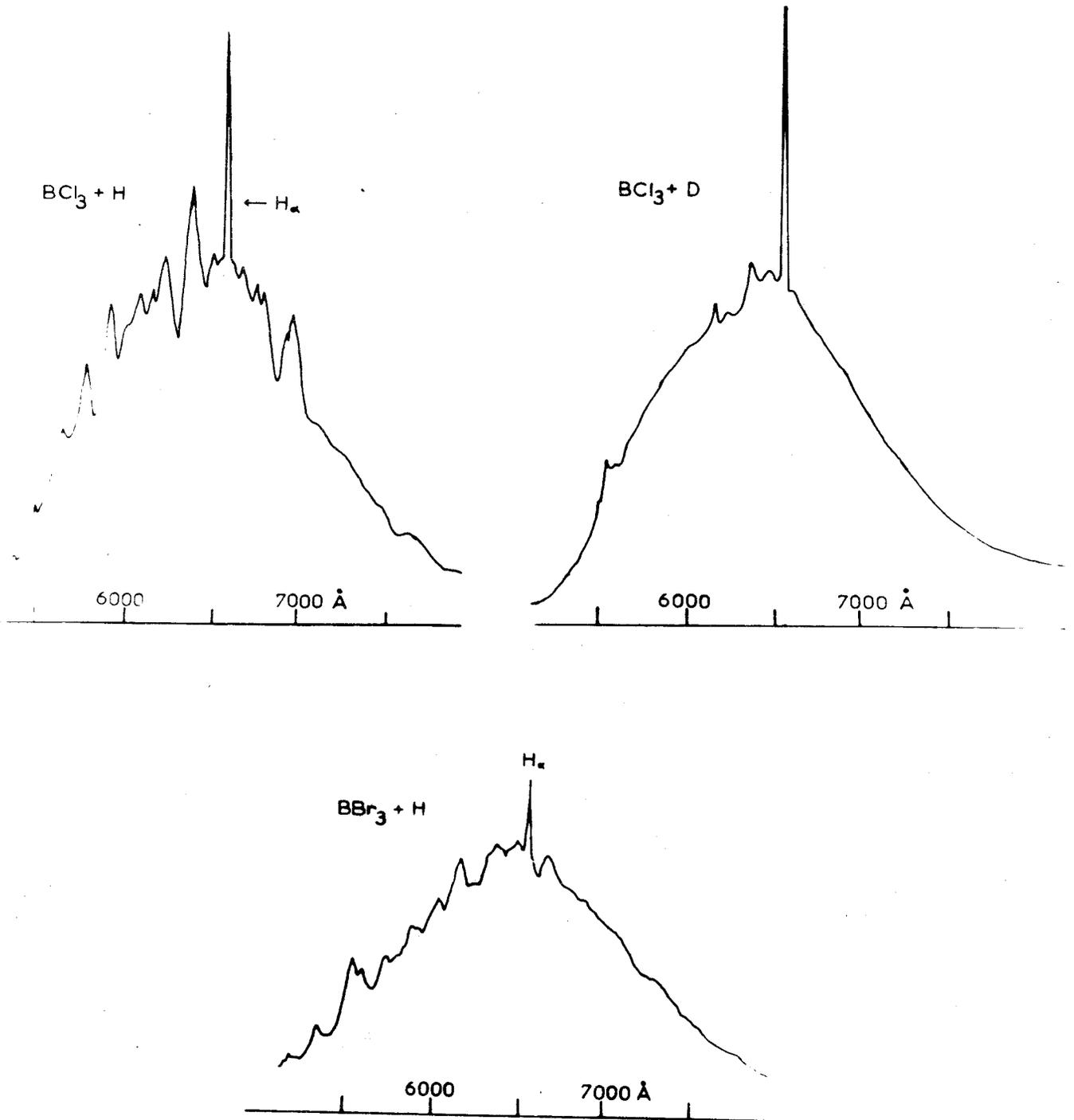


Figure 2 -IV. Spectres de la chimiluminescence rouge-orangée observée dans la réaction de l'hydrogène atomique sur  $\text{BCl}_3$ .

excités et fondamental.

Les tableaux 1-IV et 2-IV présentent l'intérêt de mettre en évidence les fréquences de vibration fondamentale de  $\text{BCl}_2$  mais ne constituent en aucun cas un classement vibrationnel définitif, d'autant plus qu'ignorant les transitions mises en jeu et, par conséquent, les fréquences de vibration des états supérieurs il ne nous est pas possible de prendre ces dernières en considération dans les attributions proposées.

#### VI)- ETUDE DU SYSTEME EMIS DANS LE VISIBLE. ANALYSE VIBRATIONNELLE.

Trente bandes peuvent être enregistrées pour l'ensemble des émissions obtenues à partir de  $\text{BCl}_3$  et  $\text{B Br}_3$ . On peut souligner :

a) les flammes de  $\text{BCl}_3$  et  $\text{B Br}_3$  entraînent des émissions de bandes de fluctuations qui diffèrent d'un spectre à un autre, mais se classent dans le même schéma vibrationnel.

b) la substitution du deutérium à l'hydrogène comme comburant n'implique aucun déplacement isotopique ; le spectre, par contre, présente alors un aspect continu. Seules quatre bandes apparaissent, situées vers 6495, 6375, 6200 et 5595 Å.

c) les fréquences des maxima d'intensité de quinze bandes, pour le spectre obtenu à partir de  $\text{BCl}_3$  et de 10 bandes pour celui obtenu à partir de  $\text{B Br}_3$ , ont pu être mesurées avec une reproductibilité moyenne de  $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ . Pour les autres les maxima étant peu marqués, les mesures sont beaucoup moins précises. Il s'agit de bandes situées vers 7885, 7465, 7240 et 7100 Å provenant de la réaction de  $\text{BCl}_3$  sur  $\text{H} (^2\text{S})$ .

Nous allons analyser plus en détail les possibilités de classement vibrationnel et le déplacement isotopique.

On peut examiner deux cas. Nous envisageons successivement l'éventualité d'une espèce diatomique, ensuite celle d'un émetteur plus complexe.

A) CAS D'UN EMETTEUR DIATOMIQUE :

Les nombres d'onde des bandes semblent en première approximation s'ordonner selon une progression. Dans le classement du tableau 4-IV nous sommes arbitrairement partis des fréquences faibles pour bénéficier d'une meilleure précision sur le pointé des bandes plus intenses situées dans ce domaine spectral.

On pourrait en déduire les fréquences de  $219 \text{ cm}^{-1}$  et  $213 \text{ cm}^{-1}$  pour les vibrateurs harmoniques de  $\text{H} + \text{B Br}_3$  et  $\text{H} + \text{BCl}_3$ . Ces fréquences sont celles qui permettent d'obtenir le plus petit écart absolu moyen.

Un tel classement est peu satisfaisant pour diverses raisons.

L'écart absolu moyen est élevé ; il correspond difficilement à une attribution vibrationnelle correcte, surtout si l'on considère la faible valeur de la fréquence de vibration. Dans le cas de  $\text{H} + \text{B Br}_3$   $\Delta\bar{\nu} = 36 \text{ cm}^{-1}$ . Les spectres ne pouvant se classer avec suffisamment de précision selon un schéma de DESLANDRES, l'émetteur n'est certainement pas diatomique.

D'autres considérations sur la nature des émetteurs possibles permettent de lever toute ambiguïté et d'éliminer cette hypothèse :

1) cas d'une espèce halogénée :  $\text{BX}_2$ ,  $\text{X}_2$ - $\text{HX}$ .

Dans l'hypothèse où les émetteurs des deux spectres contiennent des halogènes la fréquence de la molécule bromée, plus lourde, doit être inférieure à celle de la molécule chlorée. En effet la fréquence de vibration pour l'état  $X^1\Sigma$  de  $\text{BCl}$ , déterminée expérimentalement, est de  $839 \text{ cm}^{-1}$ ;

TABLEAU 3-IV

ESSAI DE CLASSEMENT VIBRATIONNEL  
POUR UN EMETTEUR SUPPOSE DIATOMIQUE (PROGRESSION).

Spectre H + B Br<sub>3</sub>

fréquence moyenne : 219 cm<sup>-1</sup>

attribution	fréquence observée	$\Delta v$ exp	$\Delta v$ calc	$\Delta\Delta v$	fréquence moyenne entre deux bandes
$v_0 + 0 v$	14985	0	0	0	
$+ 3$	15686	701	657	44	234
4	15798	813	876	63	112
7	16538	1553	1533	20	247
9	16987	2002	1971	31	225
11	17429	2444	2409	35	221
13	17874	2889	2847	42	223
17	18697	3712	3723	11	206
20	19289	4304	4380	76	197
écart absolu moyen :				36	

Spectre H + BCl<sub>3</sub>

fréquence moyenne : 213 cm<sup>-1</sup>

$v'_0 + 0 v'$	14354	0	0	0	
2	14821	467	426	41	234
3	15033	679	639	40	212
5	15397	1043	1065	22	182
6	15670	1316	1278	38	273
8	16127	1773	1704	69	228
9	16269	1915	1917	02	142
10	16470	2116	2130	14	201
12	16913	2559	2556	03	221
14	17332	2978	2982	04	210
16	17713	3359	3408	49	191
18	18222	3868	3834	34	254
20	18593	4239	4260	21	186
22	19083	4729	4686	33	245
écart absolu moyen :				26	

celle pour l'état  $A^1\Pi$  de  $849\text{ cm}^{-1}$  (46) alors qu'aux mêmes états de la molécule BBr correspondent les fréquences  $684$  et  $638\text{ cm}^{-1}$  (47). Il en est de même pour les molécules  $\text{Cl}_2$  et  $\text{Br}_2$  dont les fréquences pour l'état  $X^1\Sigma$  sont respectivement de  $560\text{ cm}^{-1}$  et  $323\text{ cm}^{-1}$  (48). Les valeurs relatives à l'état fondamental de HCl et HBr sont respectivement de  $2990$  et  $2649\text{ cm}^{-1}$  (48). Ces comparaisons montrent bien que la fréquence de vibration mise en jeu dans le spectre  $\text{H} + \text{BBr}_3$  devrait être très inférieure à celle obtenue pour  $\text{H} + \text{BCl}_3$  s'il y avait un halogène dans l'émetteur. Ce n'est pas le cas. Cela nous conduit à considérer que la même espèce est responsable des deux spectres et que la différence entre les fréquences est fortuite. Un classement unique de toutes les bandes avec  $216\text{ cm}^{-1}$  augmente alors notablement l'écart absolu moyen qui passe à  $46\text{ cm}^{-1}$ .

Cette attribution vibrationnelle ne pourrait se justifier que si les niveaux étaient fortement perturbés les uns par rapport aux autres. Il semble qu'on puisse la rejeter. Examinons néanmoins le cas de quelques radicaux ne contenant pas d'atomes halogènes.

#### 2) cas de la molécule hydrogénée BH.

Une molécule hydrogénée telle que BH (ou même HCl et HBr) du fait de son faible poids a des fréquences très élevées, dix fois plus élevées que les valeurs observées dans ce travail. On relève la valeur de  $2366\text{ cm}^{-1}$  pour l'état fondamental (48).

#### 3) cas de la molécule $\text{B}_2$ .

Une espèce contenant uniquement des atomes de bore telle que le radical  $\text{B}_2$  est encore trop légère pour avoir une fréquence de vibration aussi basse. On connaît en effet les valeurs de  $1051$  et  $937\text{ cm}^{-1}$  pour les états  $X^3\Sigma$  et  $A^3\Sigma$  (37).

#### 4) éventualité d'une impureté.

Les impuretés oxygénées du bore se produisent très facilement dans les chimiluminescences. La seule émission observée dans l'action

de l'azote activé sur le trichlorure de bore est, en effet, attribuée à BO (49) ; cette émission est très intense, elle n'est due qu'à des traces d'oxygène ou de dérivés oxygénés contenus dans l'azote.

Les diverses impuretés possibles ne peuvent être que BO ou BN, mais, outre que de nombreuses bandes de divers systèmes sont connues, ces radicaux sont composés d'atomes trop légers pour être impliqués dans l'émission. Les fréquences de BO et BN dans leurs états fondamentaux sont, en effet, de 1885 et 1515  $\text{cm}^{-1}$  respectivement (50) (51) (48).

Une fréquence de l'ordre de 200  $\text{cm}^{-1}$  serait une fréquence d'élongation exceptionnellement basse qui ne conviendrait qu'à des molécules lourdes. Seules, du fait de leur poids,  $\text{Cl}_2$  et  $\text{Br}_2$  pourraient convenir mais elles ont déjà été éliminées.

#### B) CAS D'UN EMETTEUR POLYATOMIQUE :

Le classement vibrationnel obtenu en fonction de trois fréquences correspond beaucoup mieux aux données expérimentales comme l'on en jugera par la comparaison des tableaux 3-IV et 4-IV.

Les bandes observées avec le composé chloré et avec le composé bromé obéissent au même classement vibrationnel mettant en jeu les fréquences :

$$\nu_a = 467, \nu_b = 211, \nu_c = 839 \text{ cm}^{-1}$$

Cette attribution indique qu'il s'agit dans les deux cas du même émetteur polyatomique dans le même état électronique mais excité vibrationnellement de manière différente. Le classement proposé élimine donc, en principe, les espèces halogénées comme émetteurs possibles. Examinons néanmoins ce cas ainsi que celui des espèces contenant des atomes d'hydrogène.

TABLEAU 4-IV

CLASSEMENT EN FONCTION DE TROIS FREQUENCES.

$$\nu_a = 467, \nu_b = 211 \text{ et } \nu_c = 839 \text{ cm}^{-1}$$

$\lambda \text{ \AA}$	$\nu \text{ cm}^{-1}$ corrigé	attribution	$\Delta\nu \text{ exp cm}^{-1}$	$\Delta\nu \text{ calc}$	$\Delta\Delta\nu$
6965	14354	$\nu_o$	0	0	0
6745	14821	$\nu_o + \nu_a$	467	467	0
6671*	14985	$\nu_o + 3\nu_b$	631	633	2
6650	15033	$\nu_o + \nu_a + \nu_b$	679	678	1
6493	15397	$\nu_o + \nu_b + \nu_c$	1043	1050	7
6380	15670	$\nu_o + \nu_a + \nu_c$	1316	1306	10
6373*	15686	$\nu_o + \nu_a + 4\nu_b$	1332	1311	21
6328*	15798	$\nu_o + 3\nu_b + \nu_c$	1444	1472	28
6199	16127	$\nu_o + 2\nu_a + \nu_c$	1773	1773	0
6145	16269	$\nu_o + \nu_b + 2\nu_c$	1915	1889	26
6070	16470	$\nu_o + 2\nu_b + 2\nu_c$	2116	2100	16
6045*	16538	$\nu_o + 2\nu_a + 2\nu_b + \nu_c$	2184	2195	11
5911	16913	$\nu_o + \nu_a + 2\nu_b + 2\nu_c$	2559	2567	8
5883*	16987	$\nu_o + 2\nu_a + 4\nu_b + \nu_c$	2633	2617	16
5768	17332	$\nu_o + \nu_a + 4\nu_b + 2\nu_c$	2978	2989	11
5736*	17429	$\nu_o + 3\nu_a + 4\nu_b + \nu_c$	3075	3084	9
5644	17713	$\nu_o + 4\nu_b + 3\nu_c$	3359	3361	2
5593*	17874	$\nu_o + 3\nu_a + 5\nu_b + \nu_c$	3520	3506	14
5486	18222	$\nu_o + 2\nu_a + \nu_b + 2\nu_c$	3868	3878	10
5377	18593	$\nu_o + \nu_a + 6\nu_b + 3\nu_c$	4239	4250	11
5347*	18697	$\nu_o + 3\nu_a + 6\nu_b + 2\nu_c$	4343	4345	2
5239	19083	$\nu_o + 2\nu_a + 6\nu_b + 3\nu_c$	4729	4717	12
5183*	19289	$\nu_o + 2\nu_a + 3\nu_b + 4\nu_c$	4935	4923	12

les bandes marquées d'un astérisque sont obtenues uniquement dans le spectre de la réaction de  $BBr_3$  sur  $H_2(^2S)$



1) cas des molécules halogénées.

Il convient de remarquer que l'une des fréquences mises en jeu  $\nu_a = 467 \text{ cm}^{-1}$  est proche de l'une de celles observées pour  $\text{BCl}_2$  ( $470 \text{ cm}^{-1}$ ) et que  $\nu_c$  est identique à la fréquence d'oscillation de  $\text{BCl}$  dans son état fondamental. Ceci pourrait impliquer la présence de deux émetteurs halogénés responsables des bandes. Diverses considérations permettent d'éliminer cette hypothèse.

- On doit conserver  $\nu_a = 467 \text{ cm}^{-1}$  pour faire le classement du spectre obtenu avec  $\text{H} + \text{B Br}_3$ , ce ne peut donc être une fréquence de  $\text{BCl}_2$ .

- Si la fréquence de  $839 \text{ cm}^{-1}$  appartient à  $\text{BCl}$  il doit lui correspondre une valeur proche de 684 pour  $\text{B Br}$ . Une telle fréquence peut effectivement se retrouver dans le classement vibrationnel de  $\text{H} + \text{B Br}_3$  mais uniquement à l'état de combinaison puisque  $\nu_a + \nu_b = 678 \text{ cm}^{-1}$ ; si l'on veut utiliser cette fréquence dans le classement on est néanmoins obligé de conserver celle de  $839 \text{ cm}^{-1}$ . On peut donc en conclure qu'il n'y a pas d'halogène dans l'émetteur.

- L'examen du classement vibrationnel montre que les trois fréquences ne peuvent appartenir à des émetteurs ou à des systèmes différents. Elles ne peuvent être utilisées indépendamment les unes des autres : le passage d'une bande à la suivante nécessite pour la plupart une combinaison de ces trois fréquences ou de deux d'entr'elles.. Même lorsqu'une seule intervient elle met en jeu deux émissions qui appartiendraient aussi aux autres espèces.

La valeur de  $211 \text{ cm}^{-1}$  est beaucoup trop faible pour que  $\nu_b$  corresponde à une élongation. On peut sans ambiguïté affirmer que c'est une fréquence de déformation. Par contre  $\nu_a$  et  $\nu_c$  ont un ordre de grandeur qui leur permet de correspondre à une vibration d'élongation.

2) cas des molécules hydrogénées.

L'émetteur ne contenant pas d'halogènes ne peut être composé

que des éléments B et H ; il pourrait s'agir alors d'une espèce du type  $B_n H_m$  mais les fréquences expérimentales ne correspondent pas à celles d'une molécule contenant de l'hydrogène. Cet élément de par son faible poids donne lieu à des vibrations de fréquences très élevées. Ceci est illustré dans le tableau 5-IV. Nous y avons consigné les fréquences de vibration de quelques molécules triatomiques appartenant à la première et à la deuxième période.

La fréquence  $\nu_2$  est la fréquence de déformation. Les valeurs relevées sont celles des états fondamentaux. Quand ce n'est pas le cas l'état est spécifié.

On peut déduire de l'examen de ce tableau que, si les bandes étaient émises par des espèces légères comme  $BH_2$  ou  $B_2H$ , les fréquences d'élongation ne seraient pas inférieures à  $1500 \text{ cm}^{-1}$ , la fréquence de déformation aurait une valeur au moins trois fois plus élevée que celle que nous observons.

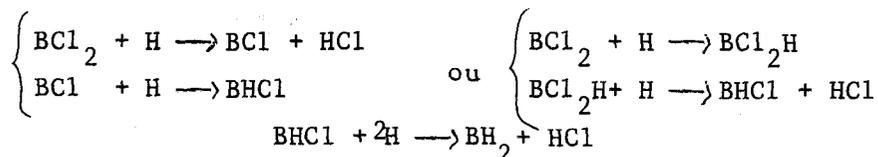
TABLEAU 5-IV

	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	
$BH_2$		$1030 \text{ cm}^{-1}$		(52)
$CH_2$	$3000 \text{ cm}^{-1}$	557		(53) $b^1 B_1$
$NH_2$		1497		(53)
$OH_2$	3657	1595	$3756 \text{ cm}^{-1}$	(53)
	3170	1422	3224	$C^1 B_1$
	3268	1636	3335	$D^1 A_1$
$PH_2$		1102		(53)
$SH_2$	2615	1183	2628	(54)
HCN	3311	713	2096	(53)
HCO	2700	1083	1820	(53)
HNO	3596	1562	1110	(53)

BORANES ETUDIÉS SPECTROSCOPIQUEMENT.

La molécule  $BH_3$ , vu son intérêt théorique, a fait l'objet de nombreuses recherches pour sa mise en évidence spectroscopique. Elle n'a jamais pu être observée malgré les efforts de J.W.C JOHNS et G. HERZBERG (52). Sa présence en tant qu'émetteur est donc peu probable dans le milieu réactionnel.

Parmi les autres composés on doit examiner plus particulièrement le cas de  $BH_2$  que des considérations chimiques rendent possible comme produit des réactions :



De nombreux autres mécanismes permettent aussi d'aboutir à ce radical.

J.W.C JOHNS et G. HERZBERG (52) ont observé  $BH_2$  en absorption par flash photolyse du composé  $H_3BCO$ . Le spectre obtenu consiste en une seule progression de bandes séparées d'environ  $940 \text{ cm}^{-1}$  qui va de  $6400$  à  $8700 \text{ \AA}$ . L'amplitude de la séparation entre les bandes correspond à une vibration de déformation. La fréquence mise en jeu est de  $955 \text{ cm}^{-1}$ . Cette fréquence provient de l'état excité, celle relative à l'état fondamental est de  $1030 \text{ cm}^{-1}$  environ. L'origine du système de bandes se trouve dans l'infrarouge à  $4300 \text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur est peu précise car elle a été obtenue par les auteurs à l'aide d'une extrapolation lointaine. Le déplacement isotopique obtenu par substitution isotopique de D à H est très grand de l'ordre de  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , puisque les bandes observées sont loin de l'origine et que le déplacement augmente avec la distance. La molécule est pratiquement linéaire dans son état excité et proche de  $130^\circ$  dans l'état fondamental.

Aucune des fréquences que nous avons observées dans ce travail ne correspond à la fréquence de déformation relevée par J.W.C JOHNS et G. HERZBERG pour  $BH_2$ . Il s'en suit que si le spectre obtenu provient de ce

radical , ou bien nous n'observons pas une transition entre les mêmes états, ou bien ce sont des fréquences d'élongation qui sont en jeu. Dans la première hypothèse la bande origine serait située encore plus loin puisque le niveau électronique excité serait plus élevé énergétiquement, il s'en suit que le déplacement isotopique devrait être encore plus marqué.

Nous avons tenu à vérifier au moyen d'une étude de l'effet isotopique les résultats apportés par l'analyse vibrationnelle.

#### VII)- ETUDE DE L'EFFET ISOTOPIQUE DU SYSTEME EMIS DANS LE VISIBLE.

La substitution isotopique d'un élément pour permettre l'identification de la molécule responsable d'un spectre nouveau est une technique relativement facile à mettre en oeuvre et conduit en général, dans le cas surtout des molécules diatomiques, à des résultats sans ambiguïté. L'effet est sensiblement plus compliqué pour les molécules polyatomiques et la méthode ne donne pas toujours des résultats satisfaisants.

Le fait que dans les chimiluminescences que nous étudions le spectre soit modifié lorsqu'on substitue D à H (figure 2-IV) incite à penser soit que l'hydrogène fait partie de l'émetteur soit qu'il intervient à un stade intermédiaire dans la formation de l'espèce excitée.

La présence d'un continuum dans le cas de D ( $^2S$ ) ne permet pas un examen facile du déplacement isotopique.

Nous devons examiner successivement le cas d'une molécule diatomique et celui d'une espèce polyatomique pour voir de quelle manière se traduit spectralement la substitution afin de pouvoir éventuellement la déceler dans notre cas.

#### A) CALCUL DU DEPLACEMENT ISOTOPIQUE :

La forme des courbes de potentiel, les positions relatives de ces courbes dans les différents états électroniques sont les mêmes pour les deux molécules. La différence de masse affecte seulement les énergies vibrationnelles et rotationnelles. Nous nous intéresserons ici uniquement à l'énergie de vibration.

Pour une vibration harmonique  $\nu_{osc} = (1/2\pi)\sqrt{k/\mu}$  il s'en suit que  $\nu_{osc}^i / \nu_{osc} = \sqrt{\mu/\mu_i} = \rho$ .

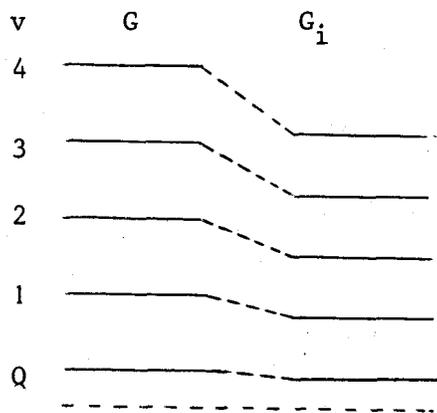
Plus l'isotope est lourd plus la fréquence d'oscillation est faible. Ainsi pour  $H^1Cl^{35}$  et  $H^2Cl^{35}$  :  $\rho = 0,717$ .

Les termes vibrationnels sont donnés dans l'approximation du vibreur harmonique par

$$G = \omega (v + 1/2) \quad \text{et} \quad G^i = \rho\omega (v + 1/2).$$

On en tire  $G - G^i = \omega (v + 1/2) (1-\rho)$  qui est la différence d'une molécule à l'autre entre les niveaux vibrationnels de même numérotation. Comme  $\rho < 1$  en considérant que l'indice  $i$  est attribué à l'espèce la plus lourde, on a obligatoirement  $G > G^i$ . Les niveaux de la molécule la plus légère sont les plus élevés et la différence  $G - G^i$  croît linéairement quand  $v$  augmente (figure 3-IV).

Figure 3-IV. Niveaux vibrationnels de deux molécules isotopiques. A gauche l'isotope le plus léger, à droite le plus lourd.  $\rho = 0,8$ .



Si l'on déduit des G ci-dessus les systèmes de bandes des deux molécules isotopiques on obtient :

$$v = v_e + \omega' (v' + 1/2) - \omega'' (v'' + 1/2) \text{ et}$$

$$v^i = v_e + \rho\omega' (v' + 1/2) - \rho\omega'' (v'' + 1/2)$$

en d'autres termes  $v = v_e + v_v$  et  $v^i = v_e + \rho v_v$ .

Le terme  $v_e$  est identique dans les deux cas puisque c'est la différence d'énergie entre les minima des courbes potentielles des deux états électroniques impliqués et que cette différence est la même pour les deux molécules.

On voit donc que le système de bandes de la molécule isotopique, du fait du rapprochement de ses niveaux vibrationnels, est contracté, par rapport à celui de la plus légère, d'un facteur constant approximativement égal à  $\rho = \sqrt{\mu/\mu_i} < 1$ .

Le cas des molécules polyatomiques est plus complexe. Quand une seule vibration normale d'une espèce donnée existe :

$$v_i = \rho v$$

C'est, par exemple, le cas de chacune des vibrations des molécules linéaires  $XY_2$ . S'il y a plusieurs vibrations  $v_1, v_2, \dots, v_f$  d'une espèce donnée c'est seulement pour le produit des fréquences qu'une relation simple existe :

$$v_1^i \quad v_2^i \quad \dots \quad v_f^i = v_1 \quad v_2 \quad \dots \quad v_f \cdot \rho$$

Le calcul de  $\rho$  devient alors plus difficile. Néanmoins on doit pouvoir observer dans la plupart des cas et pour les molécules les plus simples une contraction du système même si cette contraction est difficilement chiffrable.

#### B) CALCUL DU FACTEUR DE DEPLACEMENT POUR QUELQUES ESPECES :

Nous donnons ci-dessous les résultats du calcul des facteurs  $\rho_n^i = v_n^i / v_n$  pour les espèces les plus probables (isotopes H et D). Les molécules sont supposées linéaires (ou planes pour  $BH_3$ ).

$$\begin{array}{lll} BH_2 & \rho_1 = 0,71 & \rho_2 = 0,76 & \rho_3 = 0,76 \\ BHB & \rho_1 = 1 & \rho_2 = 0,71 & \rho_3 = 0,71 \end{array}$$

BBH - Le problème est plus difficile pour cette molécule. Le calcul de  $\rho_2$  est fait en estimant les longueurs des liaisons  $BH = 1,23 \text{ \AA}$  et  $BB = 1,59 \text{ \AA}$ .

$$\rho_2 = 0,79 \text{ et } \rho_1 \cdot \rho_3 = 0,71$$

$BH_3$   $\rho_1 = 0,71$   $\rho_2 = 0,78$   $\rho_3$  et  $\rho_4$  ne peuvent être calculés sans connaître les constantes de forces.

$$HBBH \quad \rho_1 \cdot \rho_2 = 0,71 \quad \rho_3 = 0,73 \quad \rho_5 = 0,73.$$

### C) DISCUSSION DES DONNEES EXPERIMENTALES :

L'examen des valeurs ci-dessus montre que la substitution isotopique doit amener un déplacement considérable des bandes vers la bande origine. Le domaine spectral doit, de plus, être réduit de 25 % environ en  $\text{cm}^{-1}$ . Expérimentalement il n'y a ni rétrécissement du domaine de l'émission, ni déplacement du massif. Si, par exemple, l'on place arbitrairement l'origine du système à une extrémité du spectre à  $19083 \text{ cm}^{-1}$  une bande située à proximité du maximum de l'émission, à  $15670 \text{ cm}^{-1}$ , sera déplacée de  $842 \text{ cm}^{-1}$  vers l'origine si l'on suppose que l'on a à faire à la molécule BHB, encore plus s'il s'agit de  $BH_2$ . De même une bande située à  $14354 \text{ cm}^{-1}$ , à l'extrémité opposée du spectre subira un déplacement de  $1100 \text{ cm}^{-1}$ . Inversement si l'on situe l'origine à l'une puis à l'autre de ces deux bandes examinées le déplacement de la bande précédemment considérée comme origine serait de  $850$  et de  $1100 \text{ cm}^{-1}$ .

L'origine du système n'est pas forcément observée dans

l'émission, son éloignement augmente d'autant le déplacement isotopique possible.

Ces constatations permettent de penser qu'il n'y a pas d'atomes d'hydrogène dans l'espèce qui émet.

Une des difficultés de cette étude provient de ce que l'émission obtenue avec  $\text{BCl}_3 + \text{D}$  est composée d'un continuum alors que celle de  $\text{BCl}_3 + \text{H}$  est en partie résolue. Ceci d'ailleurs ne signifie pas que l'émetteur principal soit hydrogéné. Les spectres des espèces deutériées sont en principe mieux résolus que ceux de leurs homologues hydrogénés.

Pour comparer efficacement les deux émissions il faut pouvoir ramener le spectre émis par  $\text{H} + \text{BCl}_3$  à l'état d'un continuum. Ceci est réalisable graphiquement et de manière approchée après avoir éliminé les pics parasites tels que  $\text{H}\alpha$ . On élimine aussi  $\text{D}\alpha$  dans le cas de  $\text{BCl}_3 + \text{D}$ . On remarque que les deux maxima d'intensité sont, à la précision de la méthode, au même endroit.

On peut déceler un autre point de repère identique et significatif dans les deux spectres et voir s'il subit une translation. Le point qui semble le plus significatif et le plus facile à déterminer est celui qui correspond à  $\lambda_m$  longueur d'onde moyenne qui partage le domaine d'émission en deux parties égales telles que la surface graphique du continuum soit la même pour  $\lambda < \lambda_m$  et  $\lambda > \lambda_m$ . Les résultats que nous avons obtenus par application de cette méthode sont les suivants :

$$(\lambda_m)_H = 6474 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad (\lambda_m)_D = 6470 \text{ \AA}$$

Compte tenu du caractère approché de la méthode et des modifications sensibles que doit faire subir à un spectre la substitution isotopique de D à H on peut en conclure que cet élément est absent de l'émetteur.

### émissions parasites

Malgré l'absence d'hydrogène dans l'émetteur principal on peut constater que le spectre est modifié quand on substitue D à H. Les deux continuums ne sont pas parfaitement identiques. Dans le cas du deutérium, au delà de 8000 Å, l'enregistrement ne rejoint pas la ligne de base aussi vite qu'avec l'hydrogène. Un léger fond continu se poursuit assez loin vers l'infrarouge. Cette émission est très faible si on la compare à celle de l'émetteur principal ; elle ne peut être due qu'à une espèce hydrogénée qui émet peu ou existe en faible quantité. Cette espèce subit un fort déplacement isotopique. Le fait que l'on n'observe pas de déplacement quand on substitue Br à Cl alors que les masses Br/Cl et D/H sont dans des rapports semblables permet de penser qu'une telle molécule n'est pas halogénée. Parmi les molécules possibles les radicaux BH et BH<sub>2</sub> sont les plus probables. Il ne s'agit sans doute pas de BH car les émissions des différents systèmes de cette espèce sont comprises entre 23000 et 32300 cm<sup>-1</sup>, le déplacement devrait s'effectuer vers les courtes longueurs d'onde. Il s'agit plutôt de BH<sub>2</sub> si l'on considère l'importance du déplacement isotopique ; cette molécule a été observée en absorption dans ce domaine de longueur d'onde et l'origine du système est situé dans l'infrarouge.

Le spectre est suffisamment perturbé pour supposer qu'il existe d'autres espèces hydrogénées qui émettent dans le continuum sans que l'on puisse attribuer ces émissions à l'émetteur principal.

### VIII)- IDENTIFICATION DE L'EMETTEUR DU SYSTEME VISIBLE.

#### ATTRIBUTION DE L'EMISSION AU RADICAL TRIATOMIQUE B<sub>3</sub>.

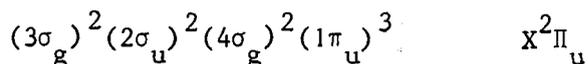
Du fait que les bandes obtenues avec B Br<sub>3</sub> et BCl<sub>3</sub> obéissent au même classement vibrationnel et qu'aucun déplacement isotopique n'intervienne avec l'élément H, on peut en conclure que l'émetteur ne contient ni halogène ni hydrogène. Le seul élément constituant possible est le bore. L'émetteur serait donc du type B<sub>n</sub>.

Plus de deux degrés de vibration sont mis en jeu, ceci nous incite à penser que l'émetteur responsable contient plus de deux atomes de bore. Il s'agit probablement de la molécule  $B_3$ .

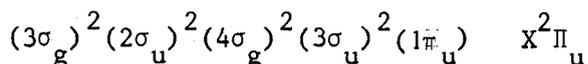
A) GEOMETRIE ET CONFIGURATION ELECTRONIQUE DE  $B_3$  :

D'après la théorie semi empirique de WALSH (42)(55) cette molécule  $B_3$  contenant moins de 16 électrons de valence est linéaire tant dans son état fondamental que dans son premier état excité. Essayons de déterminer la configuration électronique de l'émetteur.

Dans le tableau 6-IV nous avons relevé l'état fondamental et le premier état excité des molécules linéaires  $XY_2$  de la première période (53). On notera qu'entre  $C_3$  et  $BO_2$ , quand on passe de 14 à 15 électrons de valence, il y a une inversion dans l'ordre des orbitales  $1\pi_u$  et  $3\sigma_u$ . Cette inversion est un fait expérimental, puisque le premier état excité de  $C_3$  est  $1^1\Pi_u$  alors que pour  $BO_2$  et  $CO_2^+$  l'état excité  $2^1\Pi_u$  est inférieur à  $2^1\Sigma_u^+$ . Ainsi pour les premiers éléments de la période l'orbitale  $1\pi_u$  se remplit avant  $3\sigma_u$ . La molécule  $B_3$  ayant 9 électrons de valence aura donc la configuration suivante dans son état fondamental :

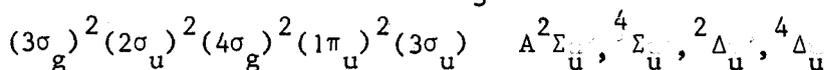


alors que si l'ordre n'avait pas été inversé on aurait eu :



Cette configuration aurait aussi conduit à une géométrie linéaire puisque la courbe de corrélation  $1\pi_u - 1b_u$  (figure 4-IV) du diagramme de WALSH est pratiquement horizontale.

Si l'on tient compte de cette inversion dans l'ordre des orbitales la première configuration excitée de  $B_3$  sera :



et la deuxième configuration excitée,

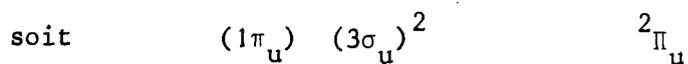


TABLEAU 6-IV

DONNEES RELATIVES AUX ETATS FONDAMENTAUX DE QUELQUES MOLECULES LINEAIRES TRIATOMIQUES DE LA PREMIERE PERIODE

molécules	nombre d'électrons de valence	configuration	état fondamental	nombre d'électrons dans l'orbitale $1\pi_g$	fréquence de déformation en $\text{cm}^{-1}$
$\text{C}_3$	12	$3\sigma_g^2 2\sigma_u^2 4\sigma_g^2 1\pi_u^4 3\sigma_u^2$	$1\Sigma_g^+$	0	67
CNC	13	..... $1\pi_g$	$2\Pi_g$	1	321
(CCN)	13	$3\sigma^2 2\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^2 1\pi$	$2\Pi$	1	325
NCN	14	$3\sigma_g^2 2\sigma_u^2 4\sigma_g^2 1\pi_u^4 3\sigma_u^2 1\pi_g^2$	$3\Sigma_g^-$	2	423
$\text{BO}_2$	15	..... $3\sigma_u^2 1\pi_u^4 1\pi_g^3$	$2\Pi_g$	3	464
(NCO)	15	$3\sigma^2 2\sigma^2 4\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 1\pi^3$	$2\Pi$	3	539
( $\text{N}_2\text{O}^+$ )	15	.....	$2\Pi$	3	461
( $\text{N}_2\text{O}$ )	16	..... $1\pi^4$	$1\Sigma^+$	4	589
$\text{CO}_2$	16	$3\sigma_g^2 2\sigma_u^2 4\sigma_g^2 3\sigma_u^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4$	$1\Sigma_g^+$	4	667



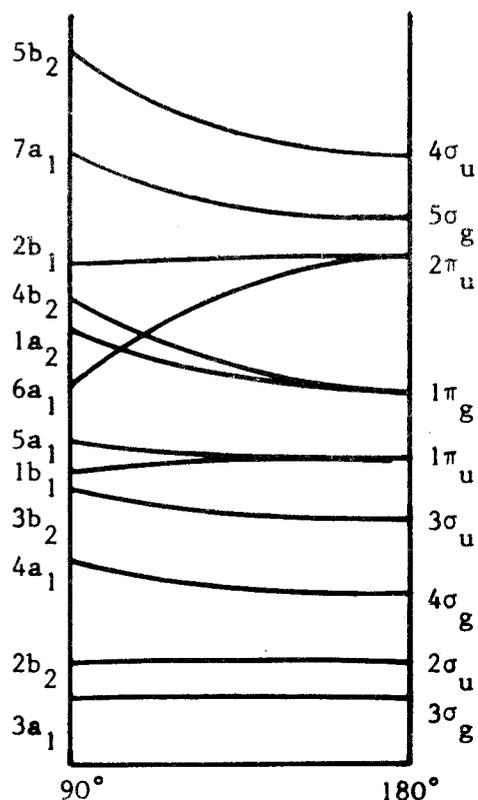
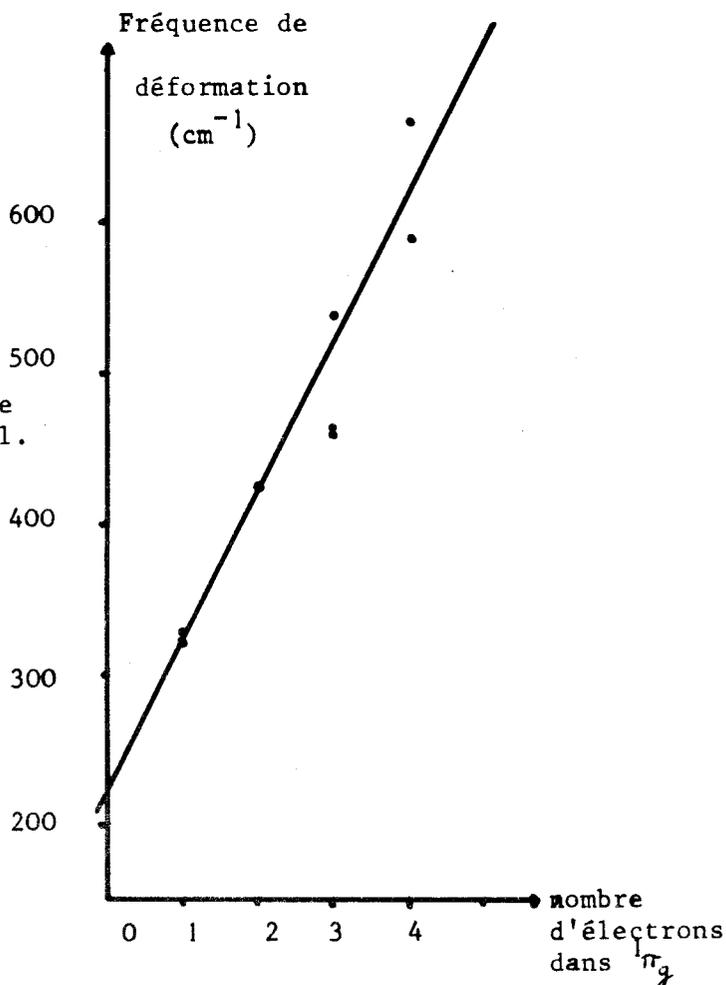


Fig. 4-IV

Diagramme de WALSH pour les molécules  $XY_2$ .

Fig. 5-IV. Fréquences de déformation de quelques molécules triatomiques linéaires de la première période. Etat fondamental.



La transition  $A^2\Sigma_u - X^2\Pi_u$  est interdite pour des raisons de parité u-g. La lumière que nous observons semble donc vraisemblablement être due à une transition  $^2\Pi_g - X^2\Pi_u$ .

B) CALCUL DE LA FREQUENCE DE DEFORMATION  $\nu_2$  de  $B_3$  :

Les fréquences de déformation  $\nu_2$  des états fondamentaux des molécules linéaires de la première période (53) croissent quand le nombre d'électrons de valence augmente de 12 à 16. Cette fréquence passe d'une valeur faible ( $C_3$  :  $63 \text{ cm}^{-1}$ ) à une valeur dix fois plus grande ( $CO_2$  :  $664 \text{ cm}^{-1}$ ). Le nombre d'électrons qui se trouvent dans l'orbitale  $1\pi_g$  détermine la stabilité par rapport à la déformation en accord avec le diagramme de WALSH (figure 4-IV). On remarque en effet que les courbes de corrélation  $1a_2 - 1\pi_g$  et  $4b_2 - 1\pi_g$  sont très fortement stabilisantes pour une géométrie linéaire. Les molécules qui possèdent 12, 13 ... 16 électrons de valence ont 0, 1, 2, 3 et 4 électrons dans cette orbitale. Dans tous les états faiblement excités, la fréquence de déformation est plus grande que dans l'état fondamental puisqu'un nombre plus élevé d'électrons  $1\pi_g$  est présent. Nous avons porté dans le tableau 6-IV les valeurs de  $\nu_2$  pour l'état fondamental de quelques molécules triatomiques linéaires de la première période. La figure 5-IV permet de se représenter la variation linéaire des fréquences.

On remarque d'abord que la fréquence de déformation obtenue dans ce travail ( $211 \text{ cm}^{-1}$ ) est proche de celles des molécules les plus légères de la période ( $C_3$  :  $63 \text{ cm}^{-1}$  ;  $CNC$  :  $321 \text{ cm}^{-1}$  ;  $NCN$  :  $423 \text{ cm}^{-1}$ ). Le graphique permet par extrapolation, de déterminer grossièrement la fréquence de déformation d'une molécule qui n'a aucun électron dans l'orbitale  $1\pi_g$ . On obtient environ  $225 \text{ cm}^{-1}$  ce qui concorde parfaitement avec la valeur expérimentale de  $211 \text{ cm}^{-1}$  compte tenu du caractère approché de la détermination. On peut même calculer la fréquence  $\nu_2$  de l'état excité  $^2\Pi_{g-1}$  de  $B_3$  qui a un électron dans l'orbitale  $1\pi_g$ . Cette fréquence est de  $320 \text{ cm}^{-1}$  environ. Il s'en suit que la fréquence de  $211 \text{ cm}^{-1}$  correspond à l'état fondamental. Remarquons que la valeur expérimentale de  $C_3$  est anormalement basse pour l'état fondamental alors qu'elle est normale pour l'état excité ( $308 \text{ cm}^{-1}$ ).

C) RELATIONS ENTRE LES FREQUENCES D'ELONGATION DES MOLECULES  $XY_2$  LINEAIRES.  
APPLICATION A  $B_3$ .

Nous avons aussi essayé de déterminer si les fréquences d'élongations expérimentales correspondaient à des valeurs cohérentes. Pour cela il convient de rappeler qu'une molécule linéaire  $XY_2$  a des fréquences d'élongation  $\nu_1$  et  $\nu_3$  déterminées par les relations suivantes :

$$\nu_1 = (1/2\pi) [k_1/m_Y]^{1/2} \quad \text{et} \quad \nu_3 = (1/2\pi) \left[ 1 + 2 \frac{m_Y}{m_X} \right]^{1/2} (k_1/m_Y)^{1/2}$$



Le rapport  $\nu_3/\nu_1 = (1 + 2 \frac{m_Y}{m_X})^{1/2}$  prend la valeur  $\nu_3/\nu_1 = \sqrt{3} = 1,73$

dans le cas particulier que nous avons ici avec trois atomes identiques. Pour avoir un ordre de grandeur de la validité de ce résultat nous avons fait le rapport des fréquences  $\nu_3/\nu_1$  pour l'état fondamental de  $C_3$  molécule linéaire. Nous avons obtenu  $2040/1230 = 1,65$ . La molécule  $O_3$  qui fait un angle de  $117^\circ$  dans l'état fondamental n'obéit pas à cette relation puisque le rapport des fréquences 1042 et 1110 vaut 0,93. Nous avons donc le moyen de vérifier si les fréquences d'élongation expérimentales correspondent à une molécule linéaire composée de trois atomes identiques. On constate facilement que le rapport  $\nu_c/\nu_a$  des fréquences d'élongation antisymétrique et symétrique est égal à 1,79. L'accord est excellent dans la mesure où l'on sait que ces formules sont approchées.

Les fréquences de la molécule  $B_3$  peuvent paraître faibles comparées à celles de  $C_3$  molécule plus lourde. Il faut en fait considérer que la molécule diatomique  $C_2$  a une fréquence  $1641 \text{ cm}^{-1}$  à l'état fondamental alors que  $B_2$  a une valeur plus faible :  $1051 \text{ cm}^{-1}$ . La constante de force d'une liaison BB est moins élevée que celle d'une liaison CC, il est donc normal que les fréquences d'élongation de  $B_3$  soient moins élevées que celles de  $C_3$ .

D) CALCUL DE L'ORDRE DE GRANDEUR DES FREQUENCES D'ELONGATION :

On peut essayer d'estimer grossièrement l'ordre de grandeur

de fréquence  $\nu_3$  de  $B_3$ , en faisant l'approximation que l'on a à faire à une molécule quasi-diatomique, et en utilisant la relation simple  $\nu = (1/2\pi) (k/\mu)^{1/2}$ . Pour avoir une idée de la validité de cette méthode nous l'avons appliquée aux fréquences d'élongation antisymétrique de l'état fondamental de quelques molécules linéaires symétriques appartenant à la première période. Nous avons considéré la molécule  $C_3$  comme une espèce  $C_2 - C$ ,  $CO_2$  comme  $CO - O$ ,  $BO_2$  comme  $BO - O$  et  $NCN$  comme  $NC-N$ , les constantes de force sont celles de l'espèce diatomique correspondante. Les résultats ont été trop faibles pour  $C_3$  de 30 %, pour  $CO_2$  de 25 %, ils ont été trop élevés pour  $NCN$  de 18 % et pour  $BO_2$  de 14 %. Le calcul donne pour  $B_3$  une valeur de  $910 \text{ cm}^{-1}$  et, compte tenu de la relation qui lie  $\nu_3$  et  $\nu_1$ ,  $530 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\nu_1$ . Si l'on prend une erreur maxima de 30 % on doit avoir des valeurs expérimentales comprises entre

$$1200 \text{ et } 650 \text{ cm}^{-1} \text{ pour } \nu_3$$

et

$$700 \text{ et } 360 \text{ cm}^{-1} \text{ pour } \nu_1$$

Les grandeurs que nous avons obtenues sont bien situées entre ces limites.

Les espèces du type  $B_n$  n'ont jamais été observées si l'on excepte l'homologue  $B_2$  qui a été mis en évidence dès 1940 par A.E. DOUGLAS et G. HERZBERG (37).  $B_2$  s'observe dans une décharge appliquée à un mélange constitué d'hélium et de traces de trichlorure de bore. Les auteurs signalent la gêne apportée par un fond continu provenant en partie de  $BO$  (conséquence du chlore atomique qui arrache de l'oxygène des parois en verre) et en partie de  $BCl_3$ . Il y a en effet toujours un continuum quand  $BCl_3$  est présent dans une décharge.

#### IX) - MECANISME DE LA CHIMILUMINESCENCE

La formation dans l'étape initiale de la molécule  $BCl_2$  implique l'arrachement d'un atome de chlore à la molécule  $BCl_3$  par un atome d'hydrogène. Cette étape est vraisemblablement rapide.

Le fait que le spectre émis dans le visible ait son aspect modifié par la substitution de Br à Cl et de D à H alors que ces éléments ne font pas partie de l'émetteur conduit à penser qu'ils interviennent dans une étape transitoire. On peut envisager divers types de mécanismes conduisant à la formation de  $B_3$ .

Outre qu'ils doivent conduire à  $B_3$ , ces mécanismes doivent rendre compte de la cinétique lente que présente l'émission lumineuse. A ce stade de notre étude, nous ne pourrions émettre que des hypothèses. Une étude cinétique peut éventuellement nous permettre de distinguer un processus particulier dans la formation de l'espèce excitée. C'est le but du chapitre suivant.

## CHAPITRE V

### ETUDE CINÉTIQUE DE LA CHIMILUMINESCENCE ROUGE DE LONGUE DURÉE OBTENUE PAR ACTION DE H(<sup>2</sup>S) SUR BCl<sub>3</sub> (56) (57)

L'étude cinétique de l'émission lumineuse rouge orangée obtenue par réaction de H (<sup>2</sup>S) sur BCl<sub>3</sub> présente un vif intérêt dans le cadre de ce travail. Nous pouvons accéder par elle à des renseignements précieux sur le mécanisme de la réduction, dans une atmosphère riche en atomes d'hydrogène, du trichlorure de bore. Outre cet aspect particulier elle a une portée beaucoup plus vaste. Son véritable intérêt provient de ce qu'il existe très peu de chimiluminescences présentant une longue durée de vie. On connaît actuellement la réaction des atomes d'oxygène avec NO ou SO ainsi que la postluminescence jaune de LEWIS-RAYLEIGH due à l'émission visible du système  $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$  de l'azote. On admet que ce rayonnement provient de la recombinaison, par l'intermédiaire d'un mécanisme de préassociation des atomes d'azote à leur état fondamental <sup>4</sup>S (3).

La réaction qui a pour siège le dard lumineux jaune-verdâtre conduit à la formation du radical BCl<sub>2</sub> ; une succession d'étapes ultérieures donne lieu à l'émission rouge de la molécule B<sub>3</sub>. Il convient de justifier le passage d'une espèce à l'autre.

Pour étudier cette réaction d'un point de vue cinétique, il est nécessaire de connaître la vitesse de recombinaison de l'hydrogène atomique dans le domaine de pression utilisé ; nous avons été conduits à mettre au point une méthode de dosage des atomes d'hydrogène.

#### 1)- DOSAGE DES ATOMES D'HYDROGENE.

Il existe différentes méthodes qui peuvent être utilisées

pour déterminer la concentration des atomes d'hydrogène dans une phase gazeuse. Nous allons les examiner successivement pour voir si elles permettent une précision analytique suffisante et conduisent à des dosages significatifs.

A) METHODES DE DOSAGE DECRITES DANS LA LITTERATURE :

1/ Méthodes calorimétriques (58) (59)

La calorimétrie est la méthode la plus classique pour déterminer la concentration en atomes à condition de connaître la chaleur et la probabilité de recombinaison.

Le calorimètre est un simple fil, de surface connue, immergé dans le flux gazeux. Dans sa forme "isotherme" le fil est chauffé électriquement en l'absence d'atomes à une température donnée. La diminution du courant de chauffage, en présence d'atomes, pour maintenir la même température, est reliée à leur concentration. On utilise pour l'hydrogène des fils de platine ou de tungstène. Une variante consiste à employer deux thermocouples dont l'un est catalytiquement actif l'autre inerte, ceci permet de tenir compte de la température du milieu et de corriger le thermocouple actif.

Ces méthodes présentent toutefois de très gros inconvénients:

a) elles ne sont pas sélectives : tous les atomes, radicaux ou espèces excitées produisent l'échauffement des fils ou du thermocouple actif.

b) le résultat de la mesure dépend du taux de recombinaison estimé sur la surface catalytique et la surface non catalytique. L'efficacité de ces surfaces n'est pas aussi satisfaisante qu'on l'a souvent pensé. B.J. WOOD et H. WISE (59) affirment que le platine, qu'on a longtemps supposé donner des recombinaisons d'atomes d'hydrogène à chaque collision, n'a qu'une efficacité de 10 %. J.C. GREAVES et J.W. LINNETT (60) ont montré que la silice, bien que relativement peu efficace, avait un coefficient de

recombinaison encore trop élevé.

c) les surfaces ne sont pas reproductibles.

## 2/ Etudes par spectroscopie optique

La réalisation d'une lampe à cathode creuse, destinée à émettre la raie  $\alpha$  de LYMAN avec une largeur suffisamment fine pour atteindre une précision analytique, n'est pas très difficile par elle-même. La raie de résonance  $\alpha$  est loin dans l'ultraviolet et ce fait est un gros handicap pour mettre au point un spectrographe d'absorption atomique.

## 3/ Effusion à travers un trou capillaire : jauge de WREDE-HARTECK (51)

Une telle méthode est basée sur la différence des vitesses de diffusion à travers un trou capillaire entre les espèces moléculaires et les atomes. Elle est élégante et théoriquement simple : il s'agit d'opérer deux mesures de pression, l'une dans le milieu réactionnel, l'autre derrière l'orifice d'effusion. Elle est néanmoins très délicate à mettre en oeuvre car l'orifice doit être de l'ordre de quelques dizaines de microns. Sa réalisation nécessite l'emploi de microforges avec travail sous microscope.

Cette méthode a été peu utilisée.

## 4/ Méthodes nécessitant un appareillage "lourd" : R.P.E et spectrographie de masse

## 5/ Méthodes chimiques

a) photométrie de flamme (62 à 66)

La photométrie de flamme consiste à additionner des traces d'un métal alcalin, ou d'un de ses sels, à la flamme. Le métal entre en équilibre avec les atomes d'hydrogène, sa concentration décroît. La lumière émise par l'alcalin diminue en proportion. D'autres espèces sont parfois utilisées.

Avec le cuivre (65) on examine une bande de la molécule  $\text{CuH.NO}$  donne lieu à un continuum rouge émis par  $\text{HNO}$  (64) (66).

La connaissance du comportement thermodynamique de la réaction (constantes d'équilibre, de vitesse, etc...) permet d'en déduire des concentrations. Diverses considérations limitent l'emploi de la méthode :

- les équilibres doivent s'établir rapidement si on les compare aux processus étudiés,
- le dosage des atomes nécessite une connaissance de la réaction que l'on cherche en principe à acquérir,
- la plupart des espèces utilisables émettent leur lumière dans un domaine confondu avec celui de la chimiluminescence que nous étudions.

b) utilisation de "traceurs" (67 à 70)

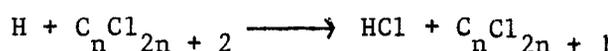
Ce procédé est voisin du précédent. On ajoute un composé qui réagit avec les atomes d'hydrogène (par exemple  $\text{N}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{N}_2$ ) et conduit à la formation d'un corps stable ( $\text{N}_2$ ) dont on mesure la quantité. Ce procédé est tout aussi dangereux que le précédent car il perturbe profondément le déroulement cinétique.

c) méthode par échantillonnage (71)

Une telle méthode est plus satisfaisante. Le principe en a été décrit par R.M. FRISTROM (71).

La méthode par échantillonnage consiste à prélever une faible partie de la phase gazeuse à analyser et à la faire réagir avec un composé en excès. L'isolement de la réaction qui sert de mesure, hors du processus cinétique, élimine au maximum les perturbations possibles.

Le produit utilisé par R.M. FRISTROM pour réagir avec les atomes d'hydrogène est une huile  $\text{C}_n\text{Cl}_{2n+2}$  (huile convachlor). La réaction mise en jeu est la suivante :



L'auteur utilise l'huile convachlor comme fluide dans une pompe à diffusion et dose l'acide chlorhydrique formé dans l'huile. Ce système a l'inconvénient d'être lent puisqu'il nécessite l'arrêt de la manipulation et un dosage pour chaque point. Le fait qu'il faille utiliser des orifices suffisamment petits pour permettre une détente adiabatique et "geler" les espèces prélevées augmente le temps de la mesure.

Nous avons essayé de mettre en oeuvre plusieurs des méthodes que nous venons d'exposer, notamment celle des jauges de WREDE-HARTECK et celle d'absorption atomique. Nous nous sommes heurtés à des difficultés de réalisation.

Compte tenu des imperfections des autres méthodes, nous avons préféré dans le cadre particulier de ce travail, utiliser une variante originale de la technique des échantillonnages.

#### B) METHODE DE DOSAGE MISE AU POINT ET UTILISEE DANS CE TRAVAIL :

Le dispositif expérimental utilisé pour le dosage des atomes d'hydrogène est décrit au chapitre II figure 6-II.

Notre méthode consiste à faire réagir un flux dérivé du flux principal, de l'ordre de quelques %, sur de l'iode à l'état solide et à nous affranchir des contraintes imposées par une détente adiabatique. Il s'en suit que l'iode doit être immédiatement situé derrière l'orifice de prélèvement. La réaction  $H + I_2 \longrightarrow HI + I$  a été signalée par R.M. FRISTROM (72) comme pouvant se prêter à un dosage par échantillonnage. La manipulation facile de l'iode, sa tension de vapeur nous ont conduit au choix de cette réaction.

La technique de prélèvement que nous avons mise au point diffère de celle utilisée pour les sondes adiabatiques par le fait que nous travaillons sur des échantillons beaucoup plus importants. En effet, la détente adiabatique consiste à faire subir à l'échantillon prélevé une baisse

de pression à travers un orifice étroit de quelques dizaines de microns telle que la réaction soit arrêtée. Ce procédé n'est guère applicable qu'à des réactions s'effectuant à des pressions élevées, de l'ordre de l'atmosphère, pour que l'échantillon ait quelque importance après son prélèvement. A des pressions de quelques torr, un  $\Delta P$  efficace pour le gel du processus chimique, ne permet pas l'obtention de quantités suffisantes pour être mesurées par des procédés physiques simples, ou être traitées par des méthodes chimiques macroscopiques.

L'orifice de prélèvement utilisé dans notre cas est d'environ deux à trois dixièmes de mm de diamètre. Le débit obtenu dans le circuit dérivé est de l'ordre d'une dizaine de Nl/h pour des débits principaux de plusieurs centaines de Nl/h. Le  $\Delta P$  subit par l'échantillon n'est pas très élevé puisque pour des pressions de l'ordre de 25 torr dans le circuit principal, on obtient encore quelques torr dans le circuit dérivé. La réaction n'étant pas complètement arrêtée, il convient de placer l'iode au plus près de l'orifice de prélèvement. Ainsi la réaction des atomes d'hydrogène se fait à la fois avec la phase solide et la phase gazeuse d'iode.

Les produits de la réaction sont piégés dans de l'azote liquide ( $IH, I_2$  en excès) et le flux restant est mesuré.

La mesure du débit en présence de la décharge  $Q_d$ , et sans décharge  $Q$  ( $Q_d < Q$ ) permet la mesure de la concentration absolue en atomes d'hydrogène. La différence  $Q - Q_d$  donne le volume de  $H_2$  qui a disparu donc qui a réagi et a été piégé. La quantité  $(Q - Q_d)/Q$  donne la fraction de  $H_2$  qui a été dissociée. Si  $P_{H_2}$  est la pression dans le milieu de flamme en l'absence de décharge : la pression  $P_H$  d'atomes d'hydrogène en présence de la décharge est  $P_H = 2 P_{H_2} (Q - Q_d)/Q$ .

Le trou d'échantillonnage peut être aussi petit que l'on veut dans la mesure où le débit dérivé peut être mesuré avec précision.

Si l'iode n'est pas renouvelé il se forme sous l'influence

des atomes d'hydrogène une coque résistante qui n'autorise plus les mesures.

Un dosage est très rapide (4 à 5 minutes) puisqu'il consiste en la lecture de deux débits, ceci permet des contrôles systématiques et répétés.

Nous avons essayé d'autres dispositifs avant celui que nous venons de décrire. Nous n'en dirons que quelques mots.

Pour faire réagir rapidement les atomes d'hydrogène sur une grande quantité d'iode nous avons d'abord opéré par chauffage du solide. La géométrie du montage ne permet pas de disposer une réserve à moins de 2 cm de l'orifice ; ceci entraîne des erreurs. Un autre système consiste à canaliser les vapeurs jusqu'au trou d'échantillonnage. Là aussi, le mélange s'effectue mal.

Nous avons aussi essayé de piéger sélectivement l'iode en excès dans un serpentin maintenu à  $-20^{\circ}\text{C}$  environ, puis HI dans un piège à azote liquide. La mesure était faite après une dizaine de minutes de fonctionnement en isolant le piège à HI et en mesurant la pression de ce gaz à la température de la pièce. Nous ne sommes jamais parvenus par cette dernière méthode à faire des mesures significatives à cause des difficultés rencontrées pour piéger sélectivement les deux gaz.

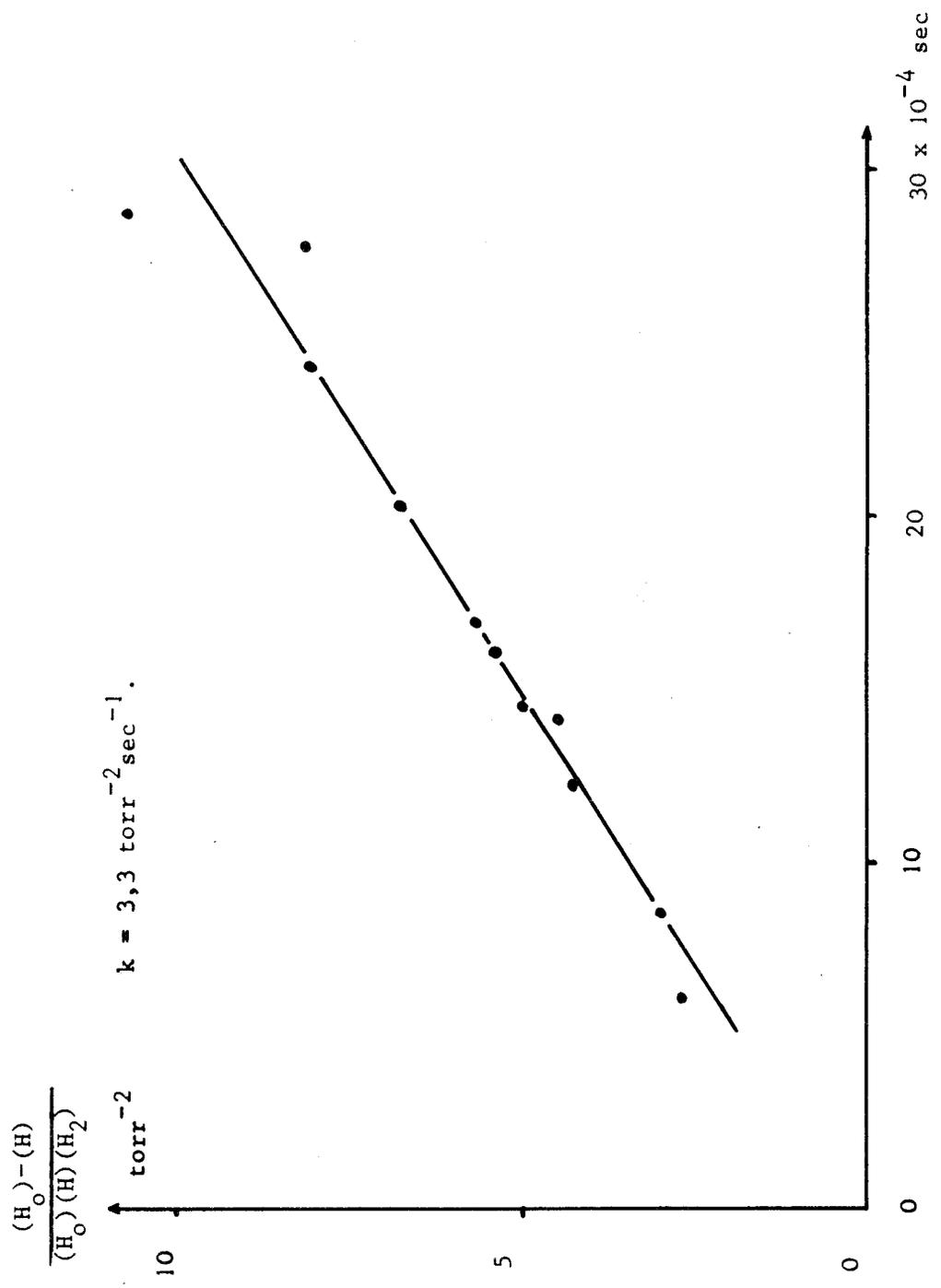
## II)- CINETIQUE DE RECOMBINAISON DES ATOMES D'HYDROGENE.

Les mesures que nous avons effectuées (entre 17 et 30 torr) conduisent à la valeur

$$k = 6 \text{ torr}^{-2} \text{ sec}^{-1}$$

à la température de la pièce pour la constante de vitesse de recombinaison des atomes d'hydrogène. Cette constante correspond à une recombinaison à trois corps. La figure 1-V représente un exemple de graphe cinétique.

Figure 1-V. Exemple de graphe cinétique correspondant à la recombinaison des atomes d'hydrogène.



Nous ne constatons pas de différence, à l'inverse de J.E. BENNETT (73) quand l'hydrogène passe sur une unité de Deoxo, suivie d'un piège rempli de laine de verre et plongeant dans l'azote liquide (montage destiné à faire disparaître les espèces oxygénées). Nous n'obtenons pas, non plus, de différence quand l'appareillage est lavé dans l'acide fluorhydrique.

Nous effectuons le nettoyage du tube par de longues décharges d'hydrogène à  $10^{-2}$  torr (80 cm à cette pression). Après ce premier traitement, nous opérons pendant quelques minutes à 30 torr.

Le domaine de mesure se limite à 17 torr vers les pressions inférieures pour pouvoir négliger la constante de vitesse de recombinaison sur les parois et les effets du coefficient de diffusion binaire (73). Nous pouvons aussi négliger, du fait d'un débit plus élevé et d'une plus grande vitesse à ces pressions supérieures, le temps mort que subit l'échantillon dans la sonde entre l'orifice de prélèvement et les cristaux d'iode.

Pour les taux élevés de dissociation vers 30 torr l'iode se consomme rapidement. Par suite le volume mort au début de la sonde s'accroît et les atomes d'hydrogène tendent à se recombinaisonner avant d'atteindre le réactif. Les premiers points de la cinétique situés à l'origine des temps correspondant à une plus grande concentration sont donc plus affectés que les derniers points. Il en résulte une valeur trop faible de la constante de vitesse. On peut éliminer en partie cet inconvénient en diminuant l'orifice d'admission du flux dérivé, afin d'utiliser des débits de prélèvement d'autant plus faibles que la concentration moyenne en atomes d'hydrogène dans la cinétique est plus élevée. Plus simplement on peut se limiter à des mesures qui n'excèdent pas une demi heure.

Les mesures de J.E. BENNETT (73) se répartissent aléatoirement entre 4,3 et 14 torr<sup>-2</sup> sec<sup>-1</sup>, les nôtres sont comprises dans une fourchette similaire de 3,3 et 10 torr<sup>-2</sup> sec<sup>-1</sup>.

### III)- CINETIQUE DE LA CHIMILUMINESCENCE ROUGE ORANGEE.

#### A) OBSERVATIONS EXPERIMENTALES :

Nous avons effectué 70 séries de mesures pour des pressions variant entre 10 et 45 torr avec la cellule décrite dans la figure 5-II. La cavité que nous avons utilisée pour l'initiation de la chimiluminescence est l'appareil n° I (chapître III) réalisé spécialement pour cette étude afin d'avoir une source d'atomes d'hydrogène parfaitement stable ; la concentration initiale de ce réactif ne doit pas fluctuer pendant la durée d'une expérience. L'utilisation de la cavité I a permis d'étendre le domaine d'observation cinétique jusqu'à 45 torr.

Les limites de pressions sont imposées par les conditions expérimentales, notamment les luminosités respectives de la décharge et de la flamme orange. La limite vers les faibles pressions ne provient pas des caractéristiques de la chimiluminescence ; l'émission de cette dernière, encore importante entre 7 et 10 torr, ne peut cependant être analysée d'un point de vue cinétique du fait des parasites apportés par la décharge. En effet, le volume et la luminosité du plasma d'hydrogène dans le tube exciteur augmentent quand la pression décroît. Vers cinquante torr le plasma occupe un espace plus restreint, il est moins lumineux et ne gêne pas l'observation. Néanmoins, à cette pression, la concentration en atomes H disponible à l'instant initial de la cinétique est faible car la recombinaison est rapide. Ceci tend à faire disparaître la chimiluminescence. On n'observe pratiquement plus cette dernière vers 60 - 70 torr. Les valeurs relevées correspondent à des pressions mesurées dans le tube de cinétique ; celles relatives au tube à décharge sont plus élevées du fait des diamètres respectifs des deux parties du montage (1 et 3,5 cm environ).

Un certain nombre de précautions expérimentales doivent être prises pendant le déroulement d'une cinétique. Des transferts défectueux du photomultiplicateur peuvent conduire à la mise en vibration du montage et provoquer des fluctuations d'intensité dues à un mauvais mélange des réactifs. Des pulsations de la chimiluminescence peuvent aussi être

occasionnées par la pompe d'entraînement. Dans ce dernier cas l'arrêt de la manipulation suivi d'un réglage différent des débits et des pressions élimine en général cet inconvénient. Pour rendre moins important les phénomènes de résonance nous avons placé entre la cellule et la pompe un ballon d'inertie de 10 litres.

B) RESULTATS CINETIQUES :

Deux courbes de décroissance de l'intensité lumineuse en fonction du temps sont reportées dans la figure 2-V. Les cinétiques ont été effectuées à quelques minutes d'intervalle sans qu'aucune condition expérimentale ait pu changer. La courbe a) a été obtenue par transfert du P.M. dans le sens du flux, la courbe b) par transfert en sens inverse du flux de manière à pouvoir obtenir la seconde sitôt la première finie. On remarque en début de cinétique (l'axe des intensités a été fixé à l'origine du mélange) une période non reproductible limitée aux trois premiers pics de référence. Cette zone est perturbée par la luminosité de la décharge. Elle est soumise à des fluctuations de concentrations et correspond à un temps de latence dû au mélange non instantané des réactifs.



Cette période de mélange dépend de la forme géométrique de la cellule au point de concours des tubulures d'admission. La cellule que nous avons retenue est celle qui permet le mélange le plus rapide.

Les points reportés sur les courbes  $\log I = f(t)$  correspondent aux autres pics de référence.

Nos mesures sont effectuées d'une manière générale sur la deuxième partie non perturbée de la courbe, située légèrement plus loin que le point d'inflexion. Dans cette partie l'intensité lumineuse décroît exponentiellement en fonction de la distance dans le tube donc en fonction du temps. Les figures 3-V et 4-V montrent qu'il s'agit d'une loi du premier ordre dans tout le domaine de pression étudié.

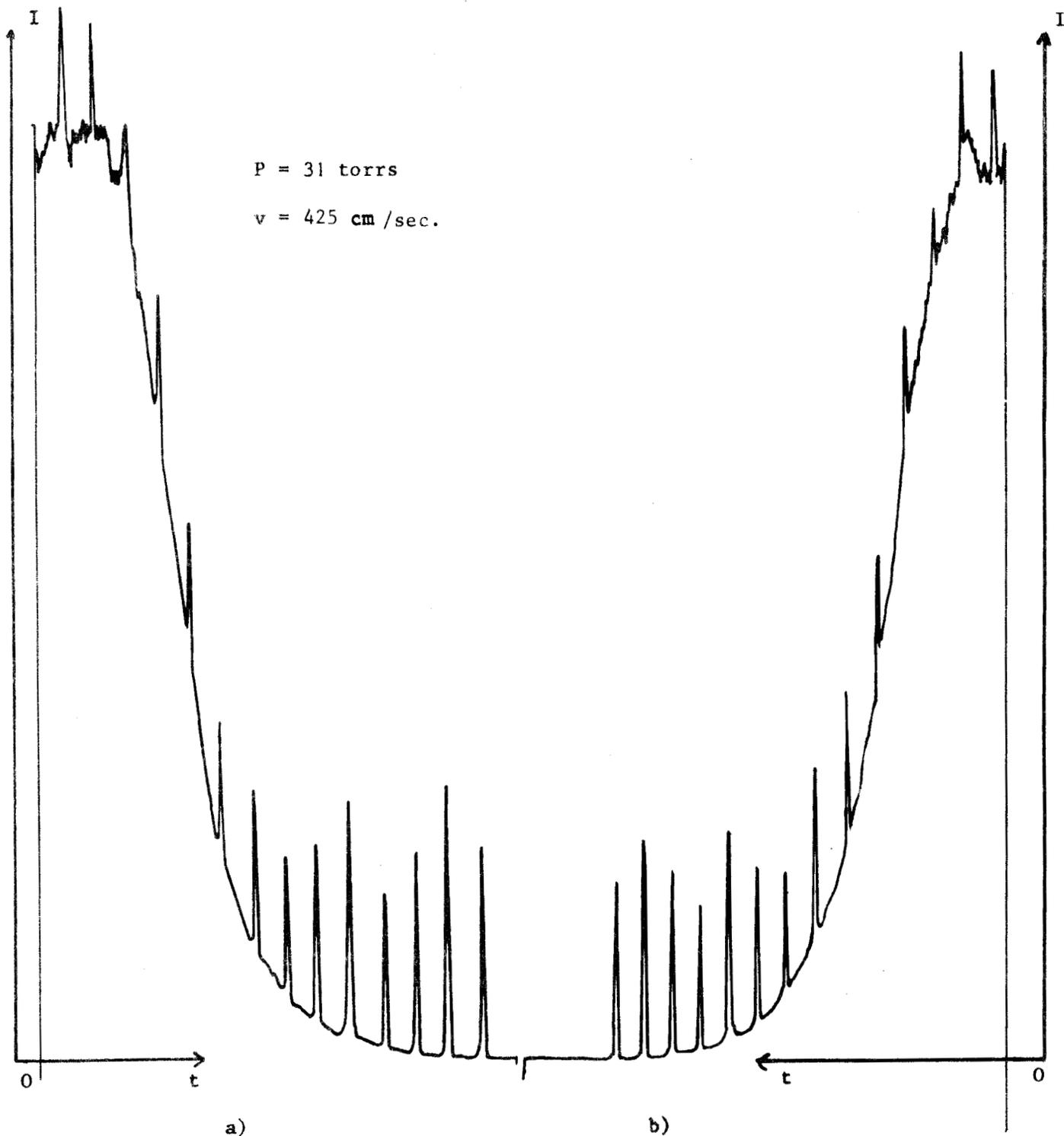
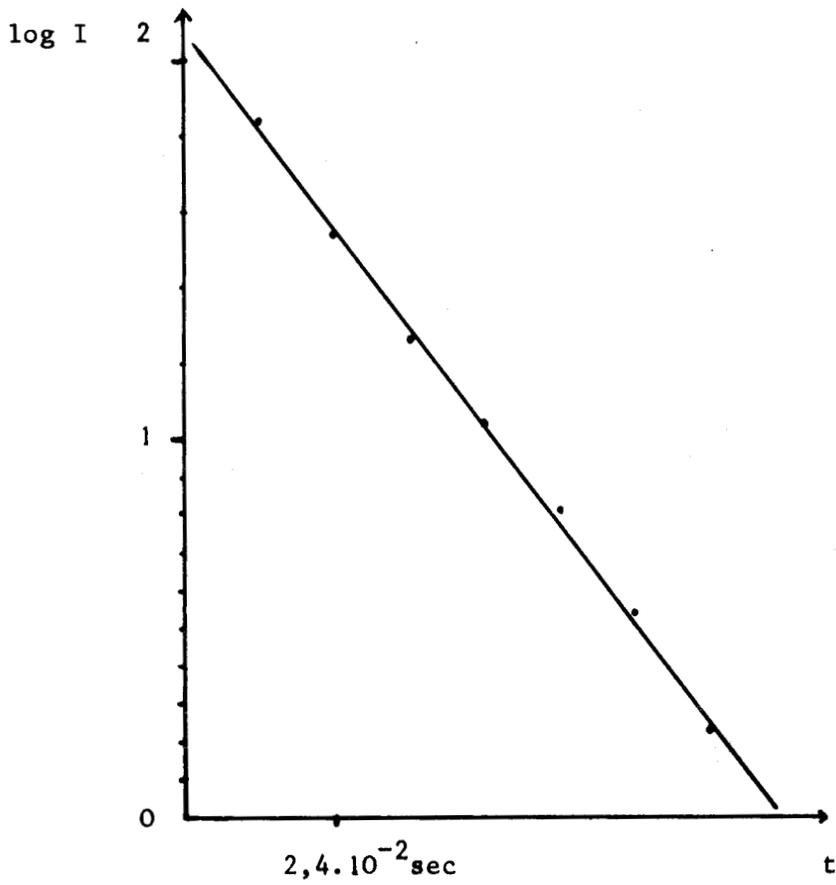


Figure 2 -V. A) courbes  $I = f(t)$  à 31 torr et 425 cm/sec.

La distance entre deux pics de référence correspond à un déplacement de 5 cm du P.M. La vitesse indiquée est celle du flux gazeux. Il y a  $1,18 \cdot 10^{-2}$  sec entre deux pics. Les deux courbes ont été obtenues dans les mêmes conditions expérimentales. On remarque une période non reproductible s'étendant sur les trois premiers pics de référence.



a/



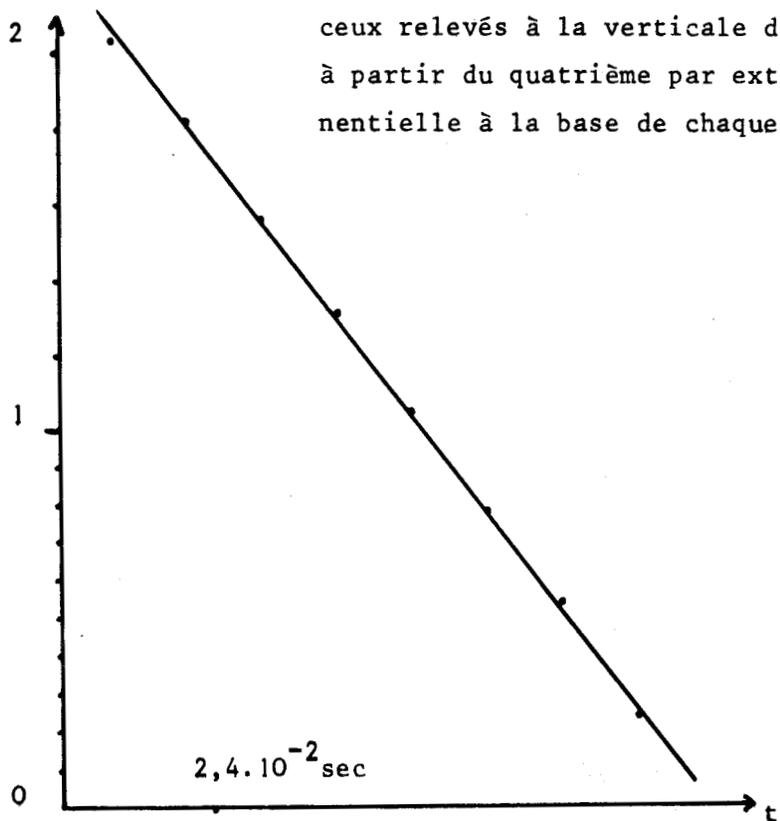
$k = 49 \text{ sec}^{-1}$

$\tau_{1/2} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ sec}$

Figure 2 -V. B) courbes  $\log I = f(t)$

à 31 torr et 425 cm/sec. Les points indiqués sont ceux relevés à la verticale des pics de référence à partir du quatrième par extrapolation de l'exponentielle à la base de chaque pic.

b/



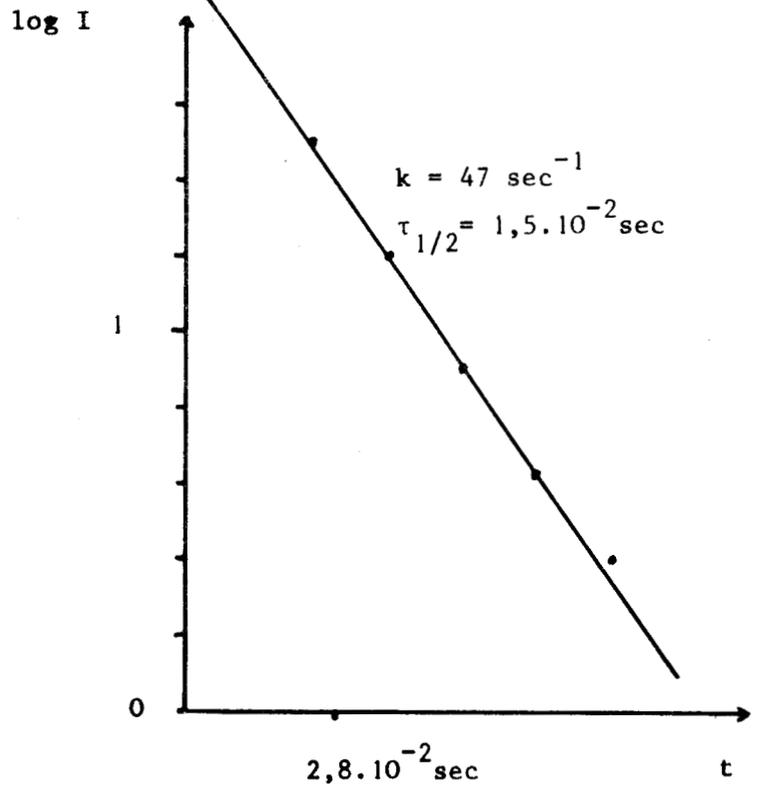
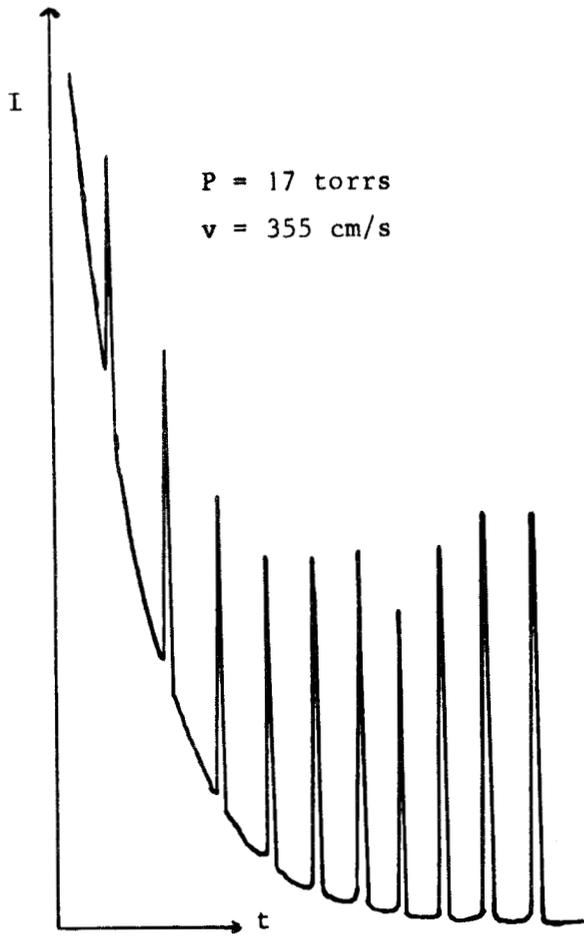


Figure 3 -V. Cinétique à 17 torr.

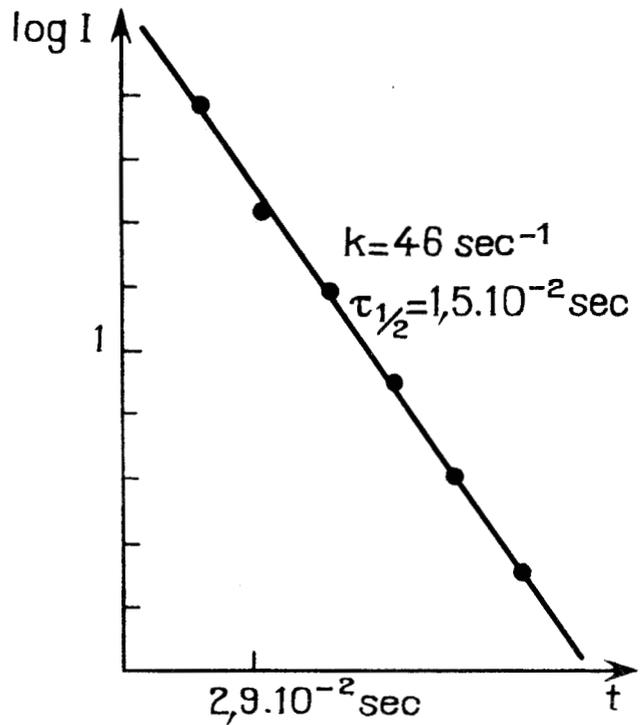
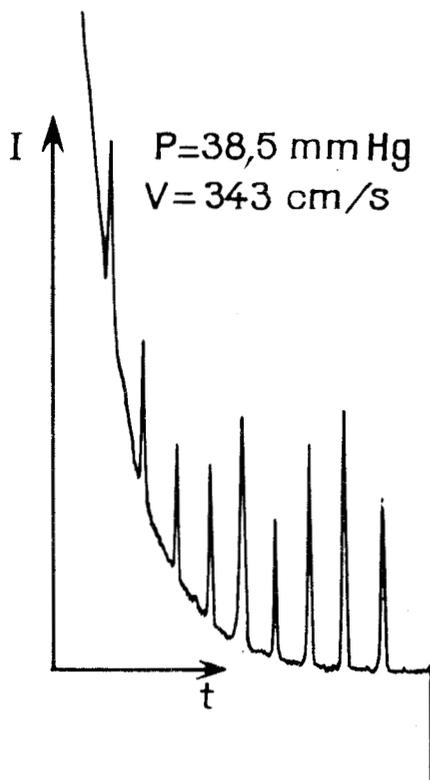


Figure 4 -V. Cinétique à 38,5 torr.



Les grandeurs cinétiques ne dépendent ni de la pression ni de la concentration initiale des réactifs.

Les mesures effectuées se répartissent dans un domaine de reproductibilité de  $\pm 20\%$  autour de la moyenne, domaine qui correspond à l'erreur que nous pouvons faire sur les diverses lectures de débit et de pression nécessitées par une cinétique. Cette reproductibilité est satisfaisante, elle est même meilleure que celle habituellement obtenue pour de telles études.

Il faut noter qu'en présence de parois non parfaitement propres la constante de vitesse a tendance à augmenter vers les faibles pressions.

Nous retiendrons les valeurs suivantes pour les constantes cinétiques :

$$\tau_{1/2} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sec } (\pm 0,3 \cdot 10^{-2} \text{ sec})$$

$$\text{soit } k = 46 \text{ sec}^{-1}$$

#### IV) - DISCUSSION DES RESULTATS.

La durée de vie d'une espèce portée dans un état électronique excité est approximativement de  $10^{-7}$  à  $10^{-8}$  s alors que le phénomène étudié dans ce travail est environ  $10^6$  fois plus lent.

L'étape déterminante de la vitesse qui impose une cinétique d'ordre 1 peut être due soit à :

- 1) une transition radiative interdite
- 2) une dissociation pseudomonomoléculaire dans un état fondamental
- 3) une réaction d'ordre 2 en présence d'un excès d'un des réactants ce qui entraîne une dégénérescence d'ordre
- 4) une transition non radiative (préassociation).

L'étape lente aboutirait dans les éventualités 2, 3 et 4 à une transition radiative permise.

La lenteur relative du processus de désactivation conduit à priori à exclure une transition électronique permise comme unique responsable des caractères cinétiques de la luminescence.

Examinons successivement chacune des hypothèses énumérées ci-dessus.

#### A) TRANSITION INTERDITE :

L'étape lente peut provenir de l'acte radiatif lui-même. Une espèce excitée met longtemps à perdre son énergie quand la transition entre les deux états électroniques est interdite par l'une ou l'autre des règles de sélection.

Parmi les systèmes qui dans certains cas peuvent violer les règles de sélection il convient surtout de signaler les systèmes d'intercombinaison du spin : la probabilité d'une transition entre états de multiplicités différentes est relativement faible ; les états supérieurs d'un système d'intercombinaison du spin sont d'autant moins probables que les atomes constituant la molécule envisagée sont plus légers.

Aucun exemple de transition doublet-quartet n'a jusqu'à présent été observé en phase gazeuse (74-a). Seule pourrait être envisagée une phosphorescence. Mais, du fait de leur caractère interdit, ces transitions ont une intensité très faible. Ainsi les bandes de CAMERON (74-b) relatives à la transition  $^3\Pi - ^1\Sigma$  de CO sont environ  $10^{-3}$  fois moins intenses que celles provenant de la transition permise correspondante  $^1\Pi - ^1\Sigma$ .

Ce n'est pas ce que nous observons dans ce travail.

Une transition interdite étant incompatible avec l'intensi-

té importante de l'émission le mécanisme de formation de l'émetteur admet donc son étape limitante dans une réaction obscure qui précède l'émission électronique.

Parmi les mécanismes qui peuvent être invoqués quant à cette étape limitante obscure, deux peuvent être éliminés.

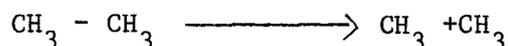
#### B) DISSOCIATION PSEUDOMONOMOLECULAIRE:

Une dissociation monomoléculaire est peu probable pour des molécules chlorées telles que celles susceptibles d'être présentes dans le milieu. Du fait d'un excès d'atomes d'hydrogène et de l'affinité de cet élément pour les composés halogénés, des réactions bimoléculaires d'abstraction de chlore par H sont plus probables que des réactions de rupture de liaison.

Une dissociation monomoléculaire voit son ordre apparent tendre vers deux quand la pression diminue. Il ne nous est pas possible de vérifier ce point car, à basse pression, la luminescence rouge ne se produit plus. Néanmoins, on peut constater que, dans le domaine des pressions accessibles à l'expérience, l'ordre est toujours égal à 1.

Il est toutefois possible de déterminer sans ambiguïté qu'il ne peut s'agir d'une réaction de dissociation.

L'énergie d'activation correspondant à une telle réaction est l'énergie que doit acquérir une espèce chimique au cours d'un choc pour entraîner la rupture d'une liaison. Cette énergie se distribue sur les différents degrés de liberté. La molécule ne se décomposera que s'il y a transfert énergétique au moins partiel avec localisation sur le degré de liberté précis qui doit entraîner la dissociation homolytique de la liaison impliquée dans le processus réactionnel. Il s'en suit que l'énergie d'activation des réactions monomoléculaires doit être égale ou supérieure à l'énergie nécessaire pour provoquer la rupture. On constate expérimentalement et d'une manière tout à fait générale qu'il en est bien ainsi. La réaction (75-a)



a une énergie d'activation de 84 Kcal/mole valeur identique à celle nécessitée par la dissociation. Si les molécules sont plus compliquées, il peut intervenir des effets annexes qui modifient ce schéma.

Calculons dans notre cas l'énergie d'activation en admettant que la transformation soit effectivement monomoléculaire.

On démontre que la constante de vitesse absolue  $A$  ( $k = Ae^{-E/R}$ ) d'une réaction de rupture doit être égale à la fréquence de la liaison qui se rompt. Les fréquences des vibrations au sein d'une molécule, et donc les constantes de vitesse absolues, sont habituellement de l'ordre de  $10^{12}$  à  $10^{14}$   $\text{sec}^{-1}$ .

Dans la réaction de l'hydrogène atomique sur  $\text{BCl}_3$  il y a trois espèces atomiques qui peuvent former des liaisons : B, H, Cl. Les différents types de liaisons sont B-B, B-H, B-Cl, H-H, H-Cl, Cl-Cl. Si l'on se contente de l'approximation diatomique comme base de travail, les fréquences de vibration de ces espèces sont comprises entre 240 et  $2400 \text{ cm}^{-1}$  (74-c) soit  $A$  compris entre  $7,2 \cdot 10^{12}$  et  $7,2 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ . Si ces liaisons font partie d'une espèce polyatomique les vibrations sont du même ordre de grandeur ce qui n'affecte pas le raisonnement.

Compte tenu de la relation qui lie la constante de vitesse de la réaction à la constante absolue et à l'énergie d'activation on obtient pour une fréquence de  $240 \text{ cm}^{-1}$   $E^\ddagger = 15,5 \text{ Kcal/mole}$  et pour  $2400 \text{ cm}^{-1}$   $E^\ddagger = 16,8 \text{ Kcal/mole}$  étant donné que  $k = 46 \text{ sec}^{-1}$ . Les calculs ont été effectués pour une température de  $300^\circ\text{K}$ , valeur approchée de la température de flamme, à 15 torr. Nous retiendrons la valeur moyenne de  $16,0 \text{ Kcal/mole}$  pour l'énergie d'activation si le processus est pseudomonomoléculaire.

Les énergies de dissociation (74-c) des liaisons éventuellement présentes dans le milieu sont consignées dans le tableau suivant :

BH	80 Kcal/mole
BCl	97

BB	83
ClCl	58
HCl	103
HH	103

nous y joindrons (75-b)

BH-H	101
BH <sub>2</sub> -H	100

On constate qu'une énergie d'activation de 16,0 Kcal/mole serait nettement inférieure à la valeur nécessaire pour provoquer la rupture de quelques liaisons que ce soit présentes dans le milieu. Il s'en suit que l'étape lente ne peut être un processus monomoléculaire.

On vérifierait par le calcul que la constante de vitesse d'une dissociation monomoléculaire pour les liaisons énumérées ci-dessus, serait si faible que la réaction ne peut se produire à la température considérée.

D'autres constatations sans être des preuves absolues sont en accord avec cette hypothèse.

Du fait de la thermostatisation pratiquement impossible d'une phase gazeuse luminescente en régime dynamique rapide, une énergie d'activation de 16 Kcal/mole serait telle que la moindre variation de température au sein du milieu réactionnel enlèverait toute reproductibilité à nos mesures, ce qui n'est pas le cas. Aucune différence significative n'apparaît quand on refroidit les parois du tube à réaction par rapport aux cinétiques où on laisse la cellule atteindre sa température d'équilibre. L'énergie dissipée dans la phase gazeuse au cours de la recombinaison des atomes d'hydrogène, et par suite la température du milieu réactionnel, est variable en fonction de la concentration initiale. Cette modification de température n'a pas d'influence sur les données cinétiques. De même la température évolue au cours du processus chimique, du fait de la disparition progressive de

l'espèce H sans que la linéarité de la loi de vitesse en soit affectée.

C) DEGENERESCENCE D'ORDRE :

Dans l'hypothèse d'une dégénérescence d'ordre, la constante de vitesse apparente doit changer avec la concentration d'un des deux réactifs de départ, puisque l'excès qui provoque la dégénérescence change, ce qui n'est pas le cas de nos observations. Nous avons tenu à vérifier ce fait d'une autre manière dans le cas de l'hydrogène. Ce dernier a une plus grande probabilité que  $\text{BCl}_3$  de provoquer une dégénérescence du fait des quantités respectives des réactants. Nous avons cherché à savoir si la concentration en atomes d'hydrogène varie ou non pendant la durée  $\tau_{1/2}$  de la période de la réaction chimiluminescente  $\text{H} + \text{BCl}_3$ . La dégénérescence ne peut se produire que si les modifications de concentrations peuvent être tenues pour négligeables afin que l'excès reste identique.

Les nombreuses mesures effectuées depuis 1930 concernant les données cinétiques de la réaction de recombinaison des atomes d'hydrogène



ne présentent aucune concordance selon les auteurs, soit du fait de méthodes inadéquates utilisées pour le dosage des atomes d'hydrogène, soit du fait de conditions expérimentales non rigoureuses. La constante de vitesse de cette réaction n'est bien connue que depuis les travaux de B.A. THRUSH (76) et surtout l'étude exhaustive et systématique de J.E. BENNETT (73). La loi cinétique de cette recombinaison serait :

$$\bar{v} \frac{d\text{H}}{dx} = k_1 (\text{H}) + k_2 (\text{H})^2 (\text{H}_2) + \frac{D'}{(\text{H}_2)} \frac{d^2 (\text{H})}{dx^2}$$

( $\bar{v}$  vitesse moyenne du flux, x distance)

où  $D'$  est le coefficient de diffusion binaire de H dans  $\text{H}_2$ . Le terme  $\frac{D'}{(\text{H}_2)} \frac{d^2 (\text{H})}{dx^2}$  n'atteint un ordre de grandeur comparable aux deux autres termes qu'à basse pression (vers 1 ou 2 torr) et pour de faibles vitesses de flux. Nous pouvons le négliger dans notre cas à cause du domaine de pression élevée et des régimes dynamiques au moins dix fois plus rapides que ceux utilisés par

J.E. BENNETT.  $k_1$  est une constante de vitesse de recombinaison sur les parois. L'auteur a montré que dans son domaine de travail  $k_1$  ne contribue que pour environ 6 % à la disparition des atomes d'hydrogène. Nous pourrions ultérieurement le négliger.

La constante de vitesse  $k_2$  pour la recombinaison  $H + H + H_2$  déterminée par J.E. BENNETT est de  $7,7 \text{ torr}^2 \text{ sec}^{-1}$  et celle obtenue par B.A. THRUSH de  $20 \text{ torr}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ , valeurs concordantes eu égard aux difficultés de la mesure et à la différence des moyens expérimentaux mis en oeuvre. Les déterminations de J.E. BENNETT proviennent d'une étude R.P.E. alors que B.A. THRUSH a utilisé des thermocouples catalytiquement actifs, technique qui tend parfois à sous-estimer de manière systématique la concentration en atomes H donc à donner éventuellement une valeur un peu élevée de  $k$ .

Les travaux de J.E. BENNETT ont été effectués à moins de 10 torr ceux de B.A. THRUSH à moins de 7 torr. Bien que ces auteurs aient constaté l'autocohérence de la loi cinétique, c'est-à-dire la constance de  $k$  en fonction de la pression, il nous a semblé opportun de faire des mesures dans notre domaine de travail aux environs de 20 à 30 torr. Nous avons obtenu :

$k_2 = 6. \text{ torr}^{-2} \text{ sec}^{-1}$  en négligeant  $k_1$  et  $D'$ , grandeurs dont nous avons souligné qu'elles n'intervenaient que très peu dans notre expérience. On pourra comparer ces différentes valeurs de  $k$  consignées dans le tableau ci-dessous :

	THRUSH	BENNETT	ce travail
k en			
$\text{torr}^{-2} \text{ sec}^{-1}$	20	7,7	6
Domaine de pression	<7 torr	<10	17< <30

Sur la base d'une valeur de  $6 \text{ torr}^{-2} \text{ sec}^{-1}$  et pour une fraction de dissociation d'hydrogène moléculaire de 0,10 à 20 torr la concentration en atomes d'hydrogène ne sera plus que le neuvième de la concentration initiale au bout d'un temps  $t$  égal à la période de l'émission lumineuse :  $\tau_{1/2} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sec}$ . Pour une fraction dissociée à 0,04 la concentration

ne sera plus que le quart. Or, nous avons travaillé avec des fractions dissociées comprises entre ces deux valeurs et plus proches de 0,10 que de 0,04. On ne peut donc parler de dégénérescence d'ordre puisque la concentration de H n'est pas constante.

L'hypothèse de la formation de l'émetteur par prédissociation inverse semble plus probable car elle permet de rendre compte à la fois de la longue durée de vie de l'émission et de l'intensité.

D) FORMATION DE L'EMETTEUR PAR TRANSITION NON RADIATIVE. EVENTUALITE D'UNE PREASSOCIATION.

Une préassociation, ou prédissociation inverse, est une résonance énergétique entre deux ensembles de niveaux excités, dont l'un peut être continu et l'autre discret. Lorsqu'une perturbation entre les deux ensembles est possible, la molécule formée dans l'un a une probabilité définie de passer vers l'autre avant de se désactiver ou de se dissocier. Ainsi dans la figure 5-V la transition de A vers B accompagnée d'une association des fragments X, Y en une molécule XY représente un cas de prédissociation inverse : une telle résonance peut se produire par exemple quand la courbe de potentiel d'un état instable ou métastable croise la courbe (ou la surface de potentiel) d'un état stable.

La réaction  $X + Y$  de deux atomes ou de fragments moléculaires conduit à une espèce métastable XY représentée sur le schéma par un léger creux de potentiel. Parmi les espèces XY certaines auront, provenant d'un reliquat réactionnel, l'énergie nécessaire pour passer dans le creux de potentiel stable en sautant la barrière créée par l'intersection des deux courbes ou en pénétrant cette barrière près de son sommet par effet tunnel. Un tel processus dont le point de départ est l'espèce métastable XY, est du premier ordre et l'acte cinétique unimoléculaire (74-d). La transition d'une courbe à l'autre peut constituer l'étape lente du déroulement réactionnel.

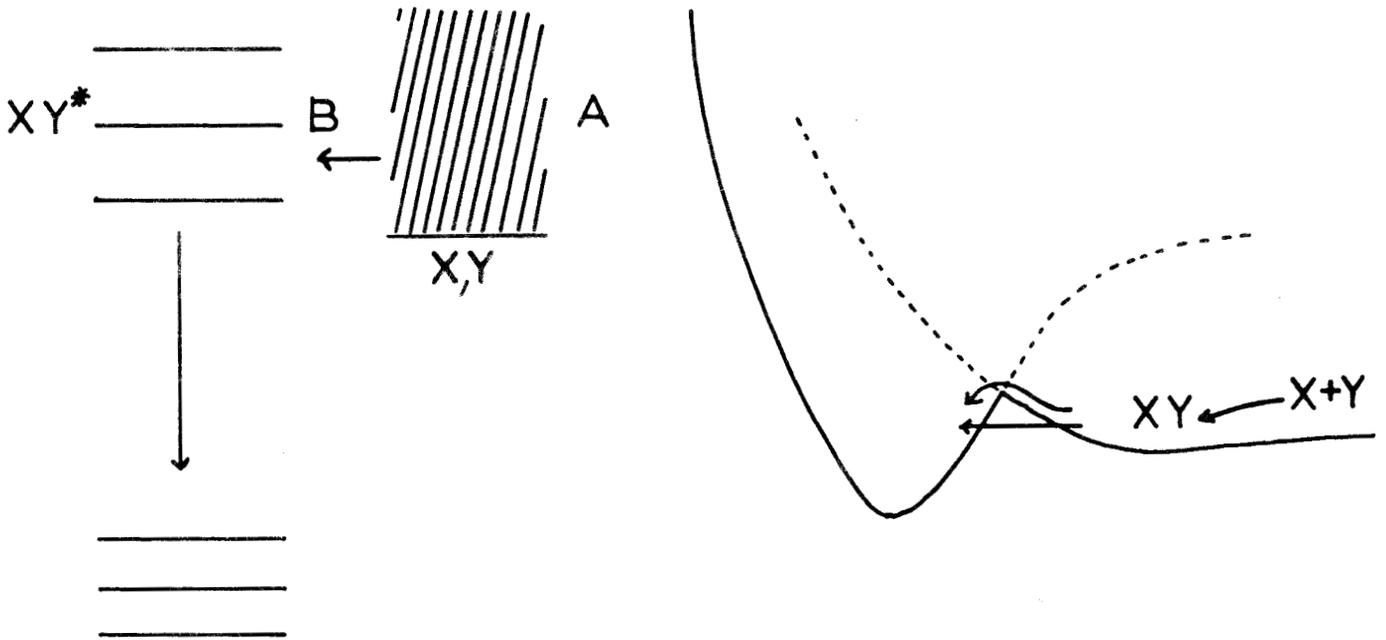


Figure 5 -V. Représentation d'un type de mécanisme de préassociation

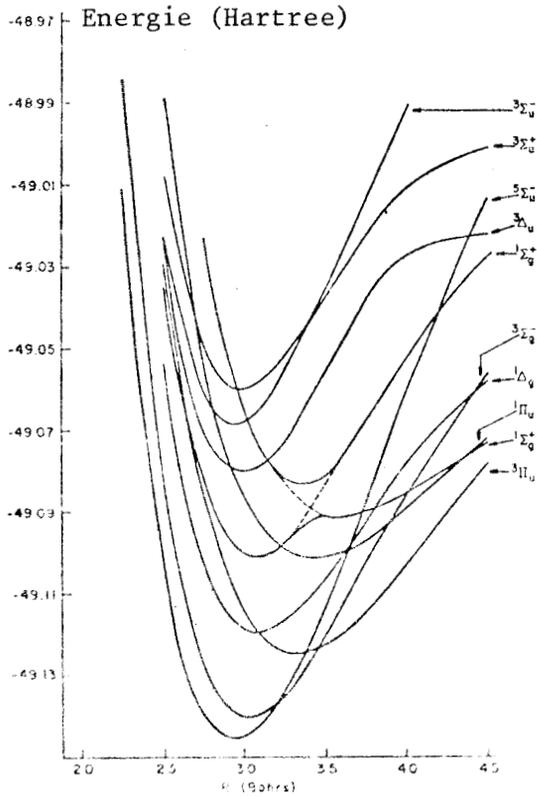


Figure 6 -V. Courbes de potentiel de la molécule  $B_2$  d'après (82)

La courbe induisant la préassociation peut avoir un creux de potentiel marqué. Si toute possibilité de transition vers un état inférieur est interdite à la molécule dans cet état elle peut subir une transition non radiative vers la courbe de potentiel qu'elle recoupe pourvu que les règles de sélection de KRONIG (77) soient, en principe, satisfaites. Si la transition s'effectue sous l'influence d'un choc le caractère cinétique de la réaction sera fortement influencé par la pression totale. Ce n'est pas le cas ici, dans la limite de nos erreurs expérimentales. Pour déterminer la probabilité de transition non radiative il faut tenir compte de l'exigence fondamentale du principe de FRANCK-CONDON se rapportant aux intégrales de recouvrement, notamment des fonctions propres de vibration. Cette probabilité peut être accrue par un effet tunnel surtout sensible pour les molécules légères. Le temps de passage à travers une barrière est évalué par la formule (74-d)

$$t = (t_0 / 2) \exp (4 \pi / h) \int \sqrt{2m(U-E)} \, dr$$

où  $t_0$  est la période d'oscillation et  $m$  la masse de l'oscillateur.  $U-E$  est la distance énergétique entre le point de passage à travers la barrière et le sommet. Plus petite est la surface de cette barrière plus grande est la probabilité de passage. La masse de l'oscillateur intervient aussi : l'effet sera négligeable pour les molécules lourdes. On connaît un effet tunnel pour  $S_2$  (78), mais il n'a été étudié en détail que pour la molécule  $AlH$  (79).

Aucun effet tunnel n'est à envisager dans le cas de la molécule  $N_2$  dont l'état  $B^3\Pi_g$  est obtenu par recombinaison des atomes d'azote sous l'influence du choc d'une troisième espèce. L'excitation de  $SO_2$  (80) procède par un mécanisme trimoléculaire analogue. La formation de  $NO_2$  ne fait vraisemblablement intervenir que les deux espèces  $NO$  et  $O$  à basse pression (7) (3 à  $20\mu$ ) alors qu'aux pressions plus élevées une troisième espèce est nécessaire (81)(66).

Si l'on assimile l'ensemble des deux courbes à l'état excité de la transition radiative, on peut calculer la durée de vie de cet état. On obtient  $\tau_{1/e} = 0,021$  sec.

Nous avons signalé que l'espèce  $\text{BCl}_2$  est produite vraisemblablement dans l'acte primaire de la réaction par le mécanisme :



On peut envisager des étapes ultérieures d'abstraction de chlore conduisant à la formation de  $\text{B}_2$  et de bore atomique.

Le radical  $\text{B}_3$  peut être formé dans la réaction  $\text{B}_2 + \text{B} \longrightarrow \text{B}_3$ . L'étape limitante peut alors intervenir soit au niveau  $\text{B} + \text{B} \longrightarrow \text{B}_2$  où elle est connue (82), soit au niveau  $\text{B}_2 + \text{B} \longrightarrow \text{B}_3$ .

Les courbes de potentiel de la molécule  $\text{B}_2$  correspondant aux dix états d'énergies les plus faibles sont représentées dans la figure 6-V, d'après les calculs théoriques de C.F. BENDER et E.R. DAVIDSON (82). On remarque la perturbation répulsive des deux états  $^1\Sigma_g^+$  conduisant à un maximum de potentiel dans la courbe du bas. Aucun calcul précis de probabilité de passage à travers la barrière de potentiel ne peut être fait, même si l'on suppose une barrière parabolique pour la facilité du calcul, car nous ne connaissons pas avec exactitude sa hauteur ni sa largeur. Nous ne possédons pas, non plus, la fréquence de vibration dans la partie droite de la courbe qui est nécessaire pour déterminer le nombre de niveaux vibrationnels pouvant être occupés et obtenir la distance énergétique réelle entre un état d'oscillation et le sommet de la barrière. Si un tel passage existe dans le cas présent il ne peut s'effectuer que lentement et près du sommet de la barrière compte tenu de la masse d'un atome de bore.

Toutefois une évaluation de l'ordre de grandeur de cette barrière conduit à 0,003 Hartree au maximum soit quelques centaines de  $\text{cm}^{-1}$ . Elle peut donc être franchie par simple activation thermique compte tenu de la vitesse expérimentale (une énergie d'activation de  $5.000 \text{ cm}^{-1}$  serait disponible à la température de travail si l'on considère une constante absolue de  $10^{13}$  sec). Il semble donc peu probable que l'étape limitante soit due à la réaction  $\text{B} + \text{B} \longrightarrow \text{B}_2$ , à moins que les règles de sélection de KRONIG soient violées (ce qui est le cas pour la préassociation de l'azote) et que

la transition se fasse entre d'autres courbes de potentiel que les courbes  $1\xi_g^+$ . La préassociation doit plutôt s'effectuer au niveau de la réaction  $B_2 + B \longrightarrow B_3$  sur laquelle nous ne disposons d'aucun renseignement.

Nous n'avons pas envisagé le cas d'une étape intermédiaire dont la courbe de potentiel serait metastable et aurait une énergie de dissociation de  $5.000 \text{ cm}^{-1}$  environ (dissociation monomoléculaire d'un état excité). Cette étape pourrait être l'étape lente et justifierait la valeur expérimentale de  $k$ . Néanmoins ce mécanisme ne peut se produire ici car nous obtiendrions une grande dépendance de la constante de vitesse en fonction de la température et de la concentration initiale en atomes d'hydrogène (réaction de recombinaison de H fortement exothermique).

Comme transition non radiative on peut aussi envisager la prédissociation d'une molécule dans une étape intermédiaire. Cette dissociation pourrait conduire, par une courbe de potentiel instable appartenant à la corrélation de dissociation de l'état fondamental, à la formation de bore libre non excité. Cette étape pourrait être l'étape lente d'ordre 1. Parmi les molécules diatomiques simples susceptibles d'être présentes dans le milieu et pouvant produire du bore on relève BCl et BH. Une prédissociation ne conduit pas à l'extinction totale du spectre d'émission, seules les raies ou les bandes au niveau desquelles s'effectue la transition non radiative sont sélectivement affectées. Or on n'observe que sur des spectres surexposés une émission de ces radicaux et encore ne s'agit-il que de la seule bande 0-0 de la transition  $^1\Pi - ^1\Sigma$ . Une prédissociation de molécule borée triatomique conduit à un de ces fragments moléculaires car il est peu probable que les deux liaisons se rompent simultanément. Par ailleurs, on peut remarquer qu'aucune des chimiluminescences de longue durée connues ne doit son étape lente à un mécanisme de prédissociation.

Une étude de l'intensité de l'émission lumineuse globale en fonction des concentrations des espèces pouvant induire une préassociation permettrait de déterminer si l'excitation se fait par un choc bimoléculaire ou trimoléculaire. Avant de faire une telle recherche il faut identifier les espèces présentes dans le milieu et pouvoir déterminer leurs concentrations

Une étude rapide en spectrographie de masse nous a permis d'évaluer la complexité du système réactionnel ; il existe un très grand nombre de boranes (ou chloroboranes) dans la phase gazeuse. La détermination de l'identité et de la concentration des diverses espèces présentes n'a pas été possible dans le cadre de ce travail.

Le mécanisme de préassociation nécessite la présence dans le milieu réactionnel d'atomes de bore à l'état libre. L'existence de cet élément a été vérifiée :

a) par certaines de ses raies d'émission que l'on obtient dans l'observation du système ultraviolet de  $\text{BCl}_2$ ,

b) par spectrographie de masse de la chimiluminescence rouge, mais en très faible quantité dans ce cas.

Cette dernière preuve n'est d'ailleurs pas absolue car le bore a pu se former dans l'appareil par dissociation de certains de ses composés.

On peut aussi constater que les différents procédés de réduction de  $\text{BCl}_3$  par l'hydrogène tels que l'effluve électrique, l'arc haute tension (35) conduisent à la mise en liberté de cet élément. Les procédés de réduction industriels permettent même le dépôt de bore cristallin de haute pureté sur des filaments chauffés en atmosphère d'hydrogène (83). Le radical  $\text{BCl}_2$  dont nous invoquons la formation dans l'acte primaire du mécanisme de la chimiluminescence, intervient aussi dans les premières étapes de la réduction sur filament (84).

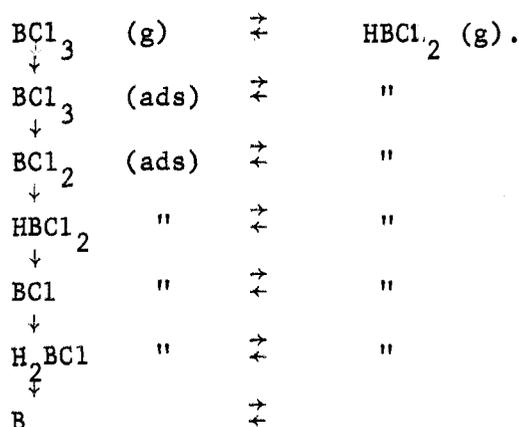
†

† †

La réaction qui fait l'objet de notre étude s'effectue à température ordinaire et en totalité dans la phase gazeuse, mises à part les perturbations dues aux parois, tandis que la plus grande partie de la phase réactionnelle active des méthodes industrielles a lieu en adsorption et à haute température. On ne peut comparer les deux types de réactions, néanmoins, il peut être intéressant d'examiner le mécanisme mis en jeu par

l'un de ces procédés industriels.

H.E. CARLTON et COLL (84) invoquent la succession d'étapes que nous rappelons ci-dessous dans les réactions de dépôt de bore sur filament. Dans ce mécanisme la vitesse de formation et de dépôt est limitée par une combinaison de considérations de diffusion et de cinétique de surface. L'étape limitante est la réduction à l'état adsorbé soit du trichloroborane  $\text{HBCl}_2$  soit du dichlorure de bore  $\text{BCl}_2$ .



Toutes les espèces sont en équilibre avec la molécule  $\text{HBCl}_2$  de la phase gazeuse.

Nous avons précédemment noté qu'il pouvait y avoir formation de chlorodiborane dans l'effluve électrique et que ce composé, gazeux dans les conditions ordinaires de température et de pression est spontanément inflammable à l'air (35). Dans notre piège de protection mis avant la pompe à palettes se forme un composé présentant des caractéristiques d'inflammabilité.

Bien que l'on rencontre donc généralement des chloroboranes dans les divers procédés de réduction de  $\text{BCl}_3$  par H et que la présence de ces composés soit établie dans la réaction qui fait l'objet de notre étude, nous n'avons enregistré aucune émission pouvant leur être attribuée. Toutefois les bandes de  $\text{B}_3$  s'étendent sur un grand domaine de longueurs d'onde et

peuvent les masquer. La complexité du système de bandes permet de penser qu'il y a en effet une émission dominante accompagnée de transitions électroniques plus faibles de composés hydrogénés et halogénés.

IV<sup>ème</sup> PARTIE

ETUDE DES REACTIONS CHIMILUMINESCENTES  
DE L'AZOTE  
SUR DES DERIVES HALOGENES DE S, Se, Te

De nombreuses analyses spectrales ont contribué à la connaissance de la molécule NO et permis d'en tracer un diagramme énergétique précis. Il n'en est pas de même pour les autres composés diatomiques de l'azote et des éléments du groupe 6B. Les données relatives à ces molécules sont d'autant moins abondantes qu'elles sont formées d'éléments lourds.

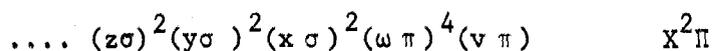
Si l'on dispose encore pour NS d'une littérature assez fournie, la molécule NSe, quant à elle, n'a été mise en évidence que depuis quelques années par G. PANNETIER, P. GOUDMAND et O. DESSAUX (85) (86) et relativement peu de travaux, à ce jour lui ont été consacrés. La molécule NTe, à notre connaissance, n'a fait l'objet d'aucune recherche.

Dans cette partie de notre travail nous nous sommes donc attachés à étudier l'action de l'azote actif sur des dérivés halogénés du tellure susceptibles de faire intervenir dans le déroulement réactionnel la molécule NTe, soit dans une étape obscure soit en tant qu'émetteur. Il nous a auparavant semblé opportun d'approfondir la connaissance des données spectrales concernant les molécules NS et NSe. Nous avons voulu aussi rechercher à partir de ces espèces qu'elle était la meilleure technique (cellule, produits de départ) pouvant amener la mise en évidence de la molécule NTe.

## /CHAPITRE VI /

### ETUDE DE QUELQUES ASPECTS SPECTROSCOPIQUES DES MOLECULES NS ET NSe. (87)(88)

Les molécules NS et NSe qui possèdent 11 électrons externes correspondent à la structure



pour la configuration fondamentale.

#### 1)- LE RADICAL NS.

##### A) RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS.

En 1932 A.FOWLER et C.J.BAKKER (89) mettent en évidence dans le spectre d'une décharge à travers un tube contenant du soufre et de l'azote, deux systèmes de bandes qu'ils attribuent à des transitions  $^2\Pi - X^2\Pi$  et  $^2\Sigma - X^2\Pi$  de NS. Par analogie avec les systèmes correspondants de la molécule NO, ces deux systèmes sont appelés  $\beta$  et  $\gamma$ .

P.B.ZEEMAN (90) et R.F.BARROW (91) confirment les résultats concernant le système  $\gamma$ . Par contre une analyse rotationnelle conduit ce dernier auteur à contester l'attribution du système  $\beta$  qui correspond à une transition  $A^2\Delta - X^2\Pi$ . Cet auteur réussit à classer quatre bandes découvertes par C.J.BAKKER (89) dans une progression qu'il attribue au système électronique  $^2\Pi - X^2\Pi$  de NS. M.M.PATEL étend ce système à trente trois nouvelles bandes.

N.A.NARASIMHAM et K.SRIKAMESWARAN (93) reprennent l'étude de cette progression et prouvent, grâce à des déplacements isotopiques effectués avec de l'azote  $^{15}$ , qu'il s'agit en fait d'un second système  $^2\Sigma - X^2\Pi$  pour un certain nombre de bandes.

K.C.JOSHI (94) étend son investigation vers l'ultra-violet du vide et observe quatre systèmes pour lesquels il propose des transitions

$D^2\Sigma-X^2\Pi$ ,  $F^2\Sigma-X^2\Pi$ ,  $^2\Delta$  ou  $E^2\Pi-X^2\Pi$ .

N.A.NARASIMHAM et T.K.B.SUBRAMANIAN (95) observent ensuite une nouvelle transition  $^2\Sigma-X^2\Pi$ .

Le seul mode d'excitation utilisé dans les travaux ci-dessus est la décharge électrique. Or, en 1962, G.PANNETIER, P.GOUDMAND et O.DESSAUX (3)(96)(97) observent dans une réaction chimiluminescente de l'azote activé sur  $H_2S$ , 16 bandes dégradées vers le rouge, qu'ils attribuent à une transition  $^2\Sigma-^2\Pi$ , ou bien  $^2\Pi-^2\Pi$ . Cette dernière solution est retenue dans la suite de leurs travaux (98).

Ultérieurement N.NARASIMHAM et K.SRIKAMESWARAN (99) (100) découvrent quatre niveaux vibrationnels de ce système donnant naissance à des bandes situées entre 2650 et 2850 Å. Une analyse rotationnelle de la bande 0 - 8 est effectuée. Le lien entre ces dernières émissions et celles situées dans le visible est établi par J.J.SMITH et B.MEYER (101) grâce à l'utilisation des isotopes  $^{15}N$  et  $^{34}S$  qui confirme l'attribution à une transition  $^2\Pi-^2\Pi$ .

En 1967 M.PEYRON et LAM THANH-MY (102) étudient la distribution d'intensité des bandes les plus intenses de ce système obtenu par une nouvelle méthode. Le procédé utilisé consiste à exciter un mélange d'azote et d'hexafluorure de soufre. L'observation s'effectue dans la postluminescence de LEWIS-RAYLEIGH.

A la même époque P.GOUDMAND et O.DESSAUX (103) par dissociation du chlorure de soufre sous l'action de la flamme atomique de l'azote, mettent simultanément en évidence un certain nombre de nouvelles bandes du système  $B^2\Pi-X^2\Pi$  et proposent un mécanisme de formation et d'excitation du radical NS. La mesure des facteurs de FRANCK-CONDON et la mesure des intensités par B.PETROPOULOS, O.DESSAUX, D.CHAFFIOL et P.GOUDMAND (104) confirme le classement qui a été fait des nouvelles bandes. Les facteurs de FRANCK-CONDON permettent, de plus, de connaître la population relative des niveaux vibrationnels

de l'état excité. D'après M. PEYRON (102) ces populations seraient différentes selon que l'on obtient NS par dissociation de  $SF_6$  dans la décharge ou bien par celle de  $SCl_2$  dans la flamme atomique.

En 1968 plus de trente nouvelles bandes sont observées par O. DESSAUX . Ces bandes se rapportent toujours au système  $B^2\Pi - X^2\Pi$  de NS (105).

Plus récemment N. A. NARASIMHAM et T. K. B. BALASUBRAMANIAN (106) observent un nouveau système  $2\Pi_i - X^2\Pi_r$ . Ils font l'analyse vibrationnelle et rotationnelle de quatre bandes se trouvant dans la région des 2550 et 2665 Å. Une étude des effets isotopiques confirme les diverses attributions proposées par ces auteurs.

#### B) DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

La technique de production de NS employée dans ce travail est celle décrite par M. PEYRON (102). La cellule utilisée est schématisée dans la figure 2-II. Toutes les canalisations sont en verre. L'arrivée de l'hexafluorure de soufre se fait par l'intermédiaire d'un tube capillaire destiné à limiter le rapport (toujours très faible) des concentrations  $SF_6/N_2$ .

Il est d'autre part nécessaire que les raccords entre les différents organes de l'appareil soient le plus étanches possible, l'entrée d'air provoquant la formation de NO dont la moindre trace apparaît sur les spectres ( systèmes  $\beta$  et  $\gamma$  ) ou de  $O_3$  (risques d'explosion).

L'enregistrement des spectres est effectué sur plaque ILFORD R 40 "Rapid process" à l'aide d'un spectrographe HILGER "medium quartz". Les temps d'exposition sont de l'ordre de 1h40.

#### C) OBSERVATION DE LA CHIMILUMINESCENCE.

Le débit d'azote et la pression de ce gaz sont réglés de manière telle que la postluminescence de LEWIS-RAYLEIGH soit maxima.

a) Une très faible quantité d'hexafluorure de soufre (inférieure à 0,01 %) provoque une augmentation de l'intensité de la chimiluminescence visible.

b) Lorsque la concentration en hexafluorure augmente la flamme passe du jaune au gris bleu: à l'émission du système positif de  $N_2$  se superpose alors celle du système  $B^2\Pi - X^2\Pi$  de NS.

c) L'intensité de la flamme due à NS passe par un maximum puis la couleur de la luminescence devient bleue lorsque  $SF_6$  est en excès (émission du système  $^3\Sigma_u - ^3\Sigma_g$  de  $S_2$ ).

#### D) RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Un certain nombre d'émissions parasites n'ont pu être évitées: en particulier vers 2500 Å nous avons observé quelques bandes appartenant au système  $\gamma$  de NO. Nous avons pu éviter le système  $\beta$ . La formation de NO provient vraisemblablement comme le pense M. PEYRON, vu les précautions prises quant à l'étanchéité de l'appareillage, du fait qu'un certain nombre de molécules d'oxygène peuvent être arrachées de la paroi de quartz par la décharge.

D'autres bandes de faible intensité, observées également dans certains travaux antérieurs, apparaissent sur les spectres. Elles résultent sans doute de l'émission d'une molécule polyatomique (peut être  $SF_2$ ) ou de l'azote.

Huit nouvelles bandes ont pu être observées et classées. Il s'agit des bandes doublets 13 - 0, 12 - 0, 12 - 1, 9 - 1 ( $v' - v''$ ) du système  $B^2\Pi - X^2\Pi$ . Seules six d'entre elles ont pu être repérées avec précision, les deux autres issues du niveau supérieur  $v' = 13$  n'ont pu être mesurées. La position et le classement de ces bandes sont consignés dans le tableau I-VI. L'excitation des niveaux  $v' = 12$  et  $v' = 13$  n'a jamais été observée avant ce travail. Nous avons différencié les deux sous-systèmes des états doublets par les lettres A et B; la lettre A se rapporte au sous système 1/2 et la lettre B au sous système 3/2.

TABLEAU 1 - VI

Bandes nouvellement observées dans ce travail.

---

sous système A :  ${}^2\Pi_{1/2} - X^2\Pi_{1/2}$   
 sous système B :  ${}^2\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{3/2}$

---

v'	v''	sous système	λ en Å	ν en cm <sup>-1</sup>
9	1	A	2797,6	35734
		B	2805,8	35629
12	1	A	2639,2	37878
		B	2647,0	37767
12	0	A	2557,5	39089
		B	2565,0	38974

---

Nous avons, de plus, estimé la position de 16 autres bandes déjà observées et classées par O. DESSAUX (105), mais non mesurées. Le pointé des longueurs d'onde n'a pu être fait de manière précise par suite du recouvrement de ces bandes avec d'autres émissions. Tableau 2-VI.

On vérifie l'exactitude du classement proposé pour les nouvelles bandes en traçant les droites de BIRGE-SPONER à l'intérieur d'une même progression :

$$\Delta G'(v + 1/2) = \omega'_e - 2x'_e \omega'_e (v' + 1)$$

La figure 1-VI représente les droites obtenues pour les nombres quantiques v'' = 0 et 1 dans les deux sous systèmes.

Les valeurs des constantes  $\omega'_e$  et  $\omega'_e x'_e$  de l'état supérieur  $B^2\Pi$  déduites de ce travail par mesure de la pente des droites de BIRGE-SPONER et extrapolation à l'origine confirment celles proposées dans des études précédentes (105) (99) (100), soient :

$$\omega'_e = 800 \text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad \omega'_e x'_e = 3,8 \text{ cm}^{-1}$$

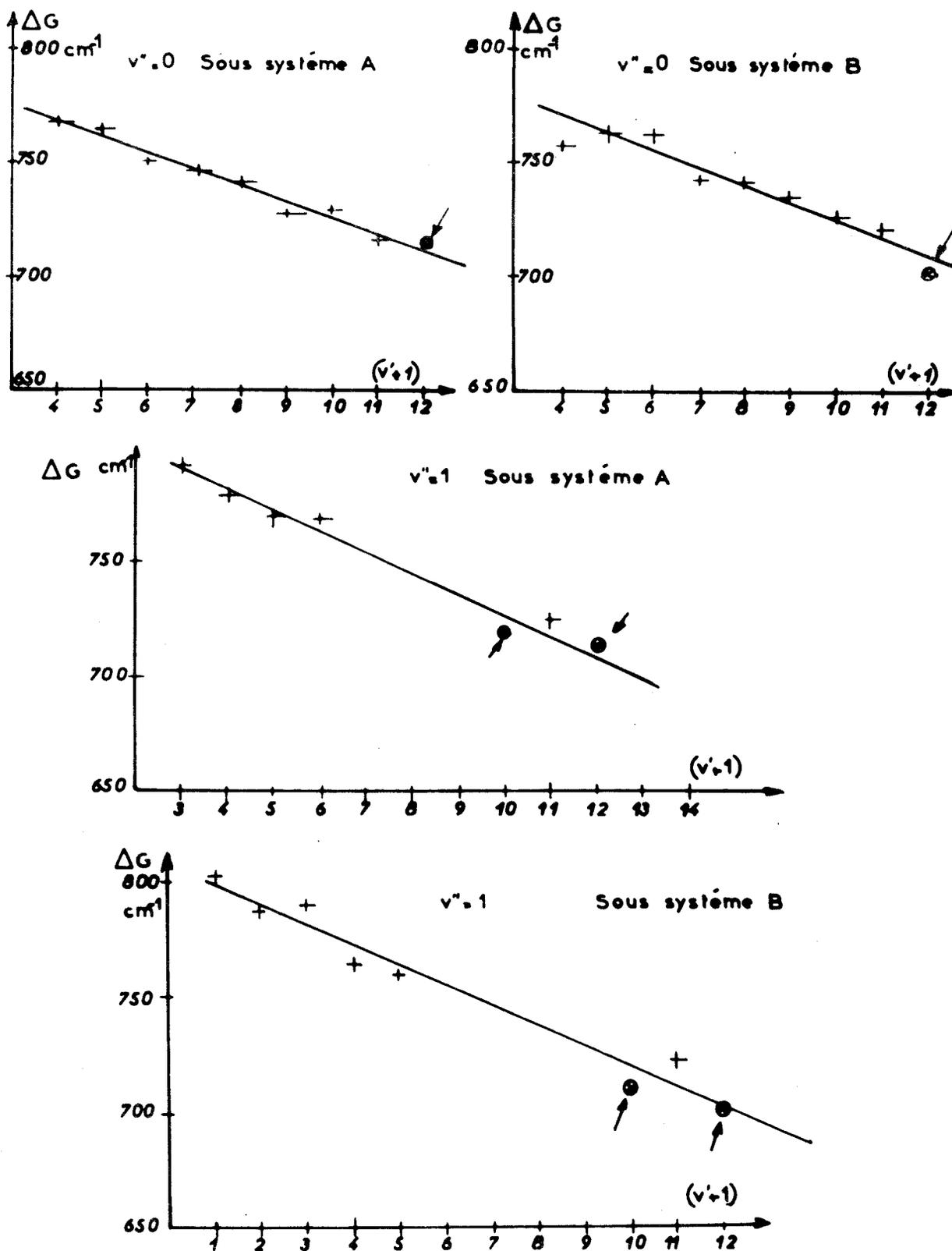


Figure 1 -VI. Droites de BIRGE-SPONER obtenues pour les nombres quantiques  $v'' = 0$  et  $1$  dans les deux sous systèmes A et B de la transition  $B^2\Pi - X^2\Pi$  de NS.



TABLEAU 2 - VI

Bandes du système  $B^2\Pi - X^2\Pi$  de NS dont la position a été estimée

$v'$	$v''$	sous système	$\lambda$ en Å
1	1	A	3369
6	2	"	3093
7	2	"	3022
9	2	"	2913
7	3	"	3133
5	11	"	4642
6	11	"	4485
7	12	"	4546
6	1	B	2994
8	2	"	2967
2	3	"	3575
10	3	"	2944
11	3	"	2883
9	5	"	3232
6	10	"	4309
8	11	"	4231

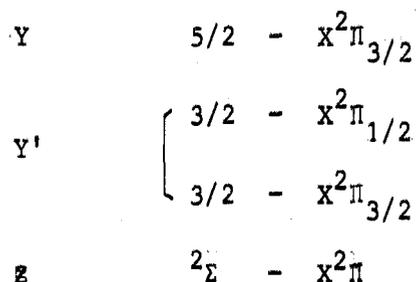


## II) - LE RADICAL NSe.

### A) RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS.

La molécule NSe n'a fait l'objet d'aucune étude jusqu'aux travaux récents, en 1965, de G.PANNETIER, P.GOUDMAND et O.DESSAUX (85)(86). Ces auteurs mettent en évidence la molécule NSe dans la réaction de l'azote activé sur certains dérivés halogénés du sélénium.

Les spectres observés couvrent la région comprise entre 3600 et 5600 Å. Soixante et dix bandes sont dénombrées. Certaines présentent une structure rotationnelle très apparente. Les auteurs précédents ont réussi à classer soixante d'entre elles en trois systèmes électroniques déterminés ci-dessous (103)(105)(108):



Ils ont pu déterminer les constantes vibrationnelles de certains états, notamment celles de l'état fondamental :  $\omega_e = 995 \text{ cm}^{-1}$  et  $\omega_e x_e = 6 \text{ cm}^{-1}$  et calculer des populations relatives aux niveaux supérieurs à l'aide des facteurs de Franck-Condon (107). B.PASCAT propose en 1969 l'analyse rotationnelle de plusieurs bandes d'un système A - X (109) tandis que K.V.SUBBARAM et D.RAMACHANDRA RAO (110) contestent l'attribution à la molécule NSe des spectres observés. Il nous a paru alors nécessaire de vérifier l'identité de l'émetteur avant toute étude visant à la mise en évidence du radical NTe. Dans ce but nous avons tenté l'analyse rotationnelle de deux bandes du système Y; il s'agit des bandes 0 - 5 et 0 - 6.

### B) DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Nous opérons dans les mêmes conditions expérimentales que O.DESSAUX et P.GOUDMAND (85)(86)(107)(108). La chambre à réaction est celle

décrite dans la figure 3-II. Elle permet l'étude des réactifs solides par chauffage et évaporation sur le trajet de l'azote actif.

L'arrivée d'un très faible débit de tétrachlorure de sélénium dans la chambre entraîne la formation d'une flamme bleue intense, caractéristique de l'émission des systèmes Y, Y' et Z de NSe. Il convient de toujours maintenir un léger excès d'azote activé au cours de la manipulation pour éviter le dépôt de tétrachlorure de sélénium ou même de sélénium sur les fenêtres d'observation. Le débit de composé sélénié se règle en agissant sur la température de chauffage : vers 80-100°C une tension de vapeur appréciable est obtenue. La température de chauffage dépend en fait de la forme de la cellule, du débit d'azote et de la pression de travail.

Les enregistrements sont effectués sous une dispersion de 4 Å/mm dans le deuxième ordre d'un réseau à 1180 traits/mm monté sur un appareil "JARREL ASH" modèle 78-493 Czerny-Turner de 0,75 m de focale (porté depuis à 2 m). Le temps de pose est de 3h. Les spectres observés couvrent les régions comprises entre 4565 Å et 4595 Å pour la bande 0 - 5 et 4760-4800 Å pour la bande 0 - 6.

### C) RESULTATS EXPERIMENTAUX.

La trop faible dispersion donnée par le réseau dont nous avons pu disposer ne nous a pas permis d'observer les raies près de la tête des bandes. Nous avons dû utiliser une machine "Programma Olivetti 101" pour déterminer à partir des raies expérimentales et à l'aide des paraboles de FORTRAT une approximation de celles situées près de la tête, tout ordre trois étant négligé. A partir de ces données nous avons utilisé la méthode décrite par G. HERZBERG (74-e) pour obtenir les constantes rotationnelles. Les valeurs  $B''_v$  sont calculées en mesurant la pente des droites

$$\Delta_2 F''(J) = R(J-1) - P(J+1) = 4 B''_v (J + 1/2)$$

tracées en fonction de J. Nous trouvons :

$$B''_5 = 0,442 \text{ cm}^{-1} \quad \text{pour la bande 0 - 5 Y}$$

$$B''_6 = 0,428 \text{ cm}^{-1} \quad \text{pour la bande 0 - 6 Y}$$

Les constantes rotationnelles  $B''_e$  et  $\alpha''_e$  sont tirées de l'équation  $B''_v = B''_e - \alpha''_e(v+1/2)$  soient :

$$B''_e = 0,519 \text{ cm}^{-1} \text{ et } \alpha''_e = 0,014 \text{ cm}^{-1} .$$

Compte tenu de la définition de la constante B il est possible connaissant la valeur  $B''_e$  et la masse réduite de la molécule supposée NSe de déterminer la distance internucléaire à l'équilibre pour l'état fondamental:

$$r''_e = 1,62 \text{ \AA} .$$

Il nous a semblé intéressant de comparer les résultats obtenus à ceux prévus par la loi de P.M.MORSE et C.H.D.CLARCK (111)(112):  $r_e^3 \omega_e \sqrt{n} = \text{Cste}$ , où n est le nombre d'électrons des couches non saturées. La constante caractérise les molécules ayant les mêmes couches saturées. La comparaison a été effectuée grâce aux données de la molécule AsO isoélectronique de NSe. La valeur de la constante vibrationnelle de l'état fondamental  $\omega''_e$  ayant été calculée par O.DESSAUX dans l'analyse des systèmes électroniques on peut en déduire une valeur approchée de  $r''_e$  et de là  $B''_e$ . Les valeurs obtenues sont 1,61 Å et 0,546  $\text{cm}^{-1}$  respectivement. Ces valeurs concordent avec nos données expérimentales et l'hypothèse d'un émetteur diatomique NSe.

Dans notre esprit cette étude constituait un travail préparatoire à l'analyse sous plus grande dispersion de la structure de diverses bandes, une analyse qui seule peut permettre une attribution définitive de l'émission à l'espèce NSe par l'étude du déplacement isotopique des raies. Les travaux déjà entrepris dans ce sens s'avérèrent inutiles car simultanément à notre étude paraissait un travail très complet, effectué sous une dispersion élevée permettant des relevés d'une grande précision (113)(114). Ce travail permettait à D.DAUMONT et coll de présenter une étude de certains systèmes et de confirmer les travaux de O.DESSAUX et P.GOUDMAND (85)(86)(107)(108) quant à l'attribution à la molécule NSe des émissions électroniques.

D.DAUMONT utilisait des moyens puissants conduisant à une dispersion de 0,9 Å/mm alors que nous ne pouvions disposer que de 4 Å/mm. Néanmoins l'analyse de cet auteur concorde avec les résultats obtenus dans notre travail et dans celui de O.DESSAUX:

a) la constante rotationnelle de l'état inférieur  $X^2\Pi_{3/2}$  qui a fait l'objet d'une détermination dans les deux études:

$$B_e'' = 0,5187 \text{ cm}^{-1} \text{ pour D.DAUMONT contre } 0,519 \text{ dans ce travail.}$$

b) la distance internucléaire de l'état fondamental:

$r_e'' = 1,64 \text{ \AA}$  valeur analogue à celle que nous avons proposée  $1,62\text{\AA}$  Toutefois D.DAUMONT trouve une valeur  $\alpha_e''$  vraisemblablement plus correcte étant donné la précision de ses mesures. Il propose  $0,004 \text{ cm}^{-1}$  contre  $0,014$ .

c) les constantes vibrationnelles  $\omega_e''$  et  $\omega_e''x_e''$  obtenues par O.DESSAUX (105):

$$\omega_e'' = 956,26 \text{ cm}^{-1} \text{ pour D.DAUMONT contre } 995 \text{ pour O.DESSAUX}$$

$$\omega_e''x_e'' = 5,83 \text{ cm}^{-1} \quad " \quad " \quad " \quad 6 \quad " \quad "$$

Depuis ces études d'autres travaux ont porté sur la molécule NSe. En 1970 A.JENOUVRIER, D.DAUMONT et B.PASCAT (115) mettent en évidence près de vingt nouvelles bandes de vibration localisées entre 2840 et 3180  $\text{\AA}$ . Quinze sont vibrationnellement classées en trois systèmes électroniques ayant pour état inférieur l'état fondamental:  $^2\Delta_{5/2} - X^2\Pi_{3/2}$ ,  $^2\Pi_{1/2} - X^2\Pi_{1/2}$  et  $^2\Sigma - X^2\Pi_{1/2}$ . En 1971 K.K.YEE et W.E.JONES (116) observent un certain nombre de ces nouvelles bandes, leur classement est identique à celui de A.JENOUVRIER et coll pour l'un des systèmes ( $^2\Sigma - X^2\Pi_{3/2}$ ) mais leur interprétation diffère sur les deux autres.

Dans un travail commun L.HARDING, W.E.JONES, K.K.YEE, A.JENOUVRIER, D.DAUMONT, B.PASCAT et H.GUENEBAUT (118) décrivent l'analyse vibrationnelle et rotationnelle des trois sous systèmes  $B^2\Sigma - X^2\Pi_{3/2}$ ,  $B^2\Sigma - X^2\Pi_{1/2}$  et  $C^2\Delta_{5/2} - X^2\Pi_{3/2}$  et calculent la constante de couplage de l'état fondamental  $X^2\Pi_{3/2}$ . Enfin dans une étude récente D.DAUMONT, A.JENOUVRIER, B.PASCAT et H.GUENEBAUT (118) dressent un bilan au point de vue classification des bandes, détermination des constantes, observation des perturbations et position énergétique d'un certain nombre de niveaux de vibration.

Entretemps K.V.SUBBARAM et D.RAMACHANDRA RAO (119) confirment l'attribution des émissions observées au radical NSe, attribution qu'ils avaient

tout d'abord mise en doute dans leurs premiers travaux sur cette molécule(110)

La présence du radical NSe dans la phase gazeuse est déterminée par l'ensemble des travaux ci-dessus. Il nous paraît intéressant, dans le but de mettre en évidence l'homologue supérieur NTe, d'examiner les différentes méthodes pouvant conduire, par analogie avec celles utilisées pour les molécules NS et NSe, à la formation de ce radical.

### III) - METHODES PERMETTANT LA MISE EN EVIDENCE DES ESPECES NS et NSe.

#### A) EXCITATION DU RADICAL NS.

Bien que la méthode la plus utilisée dans les premiers travaux dont cette molécule a fait l'objet soit la décharge électrique, des techniques plus souples ont été mises au point depuis une dizaine d'années.

P.GOUDMAND et O.DESSAUX (103) font réagir la postluminescence de l'azote, obtenue par décharge microondes, sur des vapeurs de dichlorure de soufre,  $\text{Cl}_2\text{S}$ , à l'intérieur d'une cellule analogue à celle décrite dans la figure 1 - II.

La méthode de M.PEYRON(102), qui est utilisée dans ce travail (traces de  $\text{SF}_6 + \text{N}_2$  activés par microondes) présente quelques inconvénients dus à la présence d'émissions parasites de la molécule NO. Néanmoins l'expérimentateur peut modifier de manière très progressive les conditions de la réaction du fait de la nature gazeuse des deux réactifs. Il convient toutefois d'utiliser une cellule qui intègre la lumière émise pendant un certain temps à la place de celle dont nous nous sommes servis pour NS.

#### B) EXCITATION DU RADICAL NSe.

La méthode utilisée dans notre étude pour la production de NSe a été mise au point par P.GOUDMAND et O.DESSAUX (85)(86)(107)(108). Elle consiste à faire réagir la postluminescence de l'azote sur des vapeurs de  $\text{SeCl}_4$  provenant d'une réserve chauffant le solide. Elle a été décrite ci-dessus.

Notons que le tétrachlorure de sélénium est très hydrolysable (il donne de l'oxychlorure et de l'acide sélénieux), il doit donc être manipulé en boîte à gants sous atmosphère d'azote en présence d'anhydride phosphorique.

D.RAMACHANDRA RAO et K.V.SUBBARAM (110) utilisent une méthode tout à fait différente: ils procèdent à la recombinaison directe de sélénium en poudre et d'azote dans des tubes à décharge scellés. Tous les tubes scellés ne donnent pas de spectre. Une quantité critique de sélénium et d'azote, qui varie avec la longueur du tube à décharge, est nécessaire pour que l'excitation se produise. La puissance microonde utilisée doit, elle aussi, avoir une valeur bien déterminée.

B.PASCAT et coll (109) font réagir de l'azote activé sur  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$  alors que K.K.YEE et coll (116) utilisent du sélénium. Dans un autre travail commun (117) ces auteurs produisent NSe soit:

a) en régime statique : par chauffage à  $300^\circ\text{C}$ , à l'aide d'un four, du sélénium en poudre dans une atmosphère d'azote. L'excitation est ensuite effectuée par un générateur de 27 MHz (radiofréquences) travaillant de 250 à 1000 watts. La décharge se produit sous l'action d'un couplage capacitif.

b) en régime dynamique : par décharge microondes dans l'azote avec du sélénium directement situé dans la cavité hyperfréquence.

Enfin dans leur récente étude (118) B.PASCAT et coll utilisent du protochlorure de sélénium  $\text{SeCl}_2$  entraîné par un courant d'hélium.  $\text{SeCl}_2$  réagit sur l'azote activé.

La méthode de D.RAMACHANDRA RAO (118) apparaît trop peu reproductible. Par contre la méthode de M.PEYRON avec  $\text{SF}_6$  et celle de O.DESSAUX avec  $\text{SeCl}_4$ , méthodes que nous avons testées dans notre étude sur NS et NSe nous ont paru aptes à la recherche systématique des conditions expérimentales pouvant permettre la mise en évidence du radical NTe. Ces deux techniques sont utilisées dans la suite de notre travail à partir des composés  $\text{TeCl}_4$  et  $\text{TeF}_6$ .

## CHAPITRE VII

### REACTION DE L'AZOTE ACTIVE SUR LE TETRACHLORURE DE TELLURE (120).

L'azote activé réagit sur les atomes de soufre et de sélénium en excitant sélectivement des états électroniques des molécules NS et NSe. De telles réactions sont caractérisées spectroscopiquement, comme nous l'avons exposé ci-dessus, par l'émission de systèmes de bandes. A notre connaissance aucun travail n'a encore été effectué sur la molécule NTe, ni, d'une façon plus générale, sur les réactions de l'azote actif avec les composés halogénés du tellure.

Il est intéressant d'étudier ce type de réaction pour voir s'il conduit à des observations spectroscopiques semblables à celles que l'on peut faire dans le cas des dérivés du soufre et du sélénium.

#### I)- RESULTATS EXPERIMENTAUX.

La même technique expérimentale que celle exposée dans le chapitre précédent est utilisée à partir d'hexafluorure et de tétrachlorure de tellure.

#### A) REACTION AVEC L'HEXAFLUORURE DE TELLURE.

Le mélange  $N_2 + TeF_6$  est réalisé préalablement à la décharge. Il comporte quelques % du composé halogéné. L'observation s'effectue dans la postluminescence de l'azote à l'aide d'une cellule analogue à celle utilisée pour  $SeCl_4$  mais ne comportant pas de réserve chauffante.

Parmi les transitions observées on peut relever certaines émissions atomiques du tellure. Quelques unes ont été consignées dans le tableau 1 - VII. Les raies observées peuvent provenir soit d'une chimiluminescence

soit d'une excitation du tellure dans la décharge après dissociation de  $\text{TeF}_6$ . L'étude de ce système réactionnel est rendue impossible par le fait qu'au bout de quelques minutes d'expérience les parois de la cellule se recouvrent d'une couche de tellure qui empêche toute observation. Le dépôt de tellure dans le tube à décharge modifie les caractéristiques électriques du milieu, la propagation des hyperfréquences s'effectue mal et la décharge perd toute stabilité.

Divers essais pour faire réagir  $\text{TeF}_6$ , non soumis à la décharge sur la chimiluminescence de l'azote activé avec la chambre réactionnelle décrite dans la figure 1 -II, n'ont conduit à aucune émission. Le domaine exploré dans cette manipulation correspond au visible et au proche ultra-violet jusqu'à 2100 Å.

Le système  $\text{N}_2 + \text{TeF}_6$  s'avérant d'une utilisation très délicate, nous avons préféré étudier l'action de l'azote sur le tétrachlorure de tellure qui ne présente pas ces inconvénients.

#### B) REACTION AVEC LE TETRACHLORURE DE TELLURE.

L'évaporation de  $\text{TeCl}_4$  sur le parcours de l'azote activé, méthode analogue à celle utilisée pour la production de  $\text{NSe}$ , conduit à des observations spectroscopiques, tant dans le visible que dans le proche ultraviolet.

Un léger excès d'azote activé est maintenu de façon à éviter un dépôt de  $\text{TeCl}_4$  sur les parois de la chambre, qui nuirait à l'observation.

A l'opposé des chimiluminescences ~~bleues-grises~~ de  $\text{NS}$  et ~~bleues-roi~~ de  $\text{NSe}$  le seul effet visible de la réaction est un renforcement très important de l'émission caractéristique de l'azote. Cette émission prend une couleur très pure jaune-citron. Une telle observation est surprenante dans la mesure où l'introduction d'un grand nombre de réactifs dans la postluminescence de l'azote provoque l'inhibition du système  $\text{B}^3\Pi_g - \text{A}^3\Sigma_u^+$ , responsable de l'émission observée dans le visible, en empêchant la formation des molécules d'azote dans leur état excité par préassociation à partir des atomes.

Dispositif d'observation:

L'étude spectroscopique a été faite au moyen d'un spectrographe "HILGER et WATTS" medium quartz. Les observations ont été effectuées sur des plaques KODAK 103-a0 dans les conditions suivantes:

visible	observation de N <sub>2</sub>	pose 4h
U.V	Te	3h

II)- OBSERVATIONS SPECTROSCOPIQUES.

Il est possible de mettre en relief les trois caractéristiques suivantes:

A) MOLECULE NTe.

Aucun système nouveau n'est émis contrairement à ce qui se passe dans le cas du soufre et du sélénium.

B) RAIES ATOMIQUES DU TELLURE.

L'optique de quartz permet d'observer six raies du tellure. Les nombres d'onde de ces raies sont regroupés dans le tableau I -VII. Ces raies sont connues et nous avons relevé les transitions correspondantes dans une table (121). Elles sont toutes issues des niveaux  $^5S_2$  et  $^3S_1$ . La figure I -VII représente un enregistrement microdensitométrique de ces raies à partir des plaques photographiques expérimentales.

Les transitions  $^3S_1 - ^3P_2$  et  $^3S_1 - ^1D_2$  sont de faible intensité sur les spectres et se trouvent de part et d'autre de l'enregistrement de la figure I -VII. Les deux raies du centre sont des transitions permises :  $^3S_1 - ^3P_1$  et  $^3S_1 - ^3P_0$ , les deux autres des transitions interdites du point de vue multiplicité :  $^5S_2 - ^3P_1$  et  $^5S_2 - ^3P_2$ ; elles apparaissent dans notre spectre avec une forte intensité alors que cette intensité est très faible dans le cas d'une excitation par une décharge électrique ou bien par un arc.

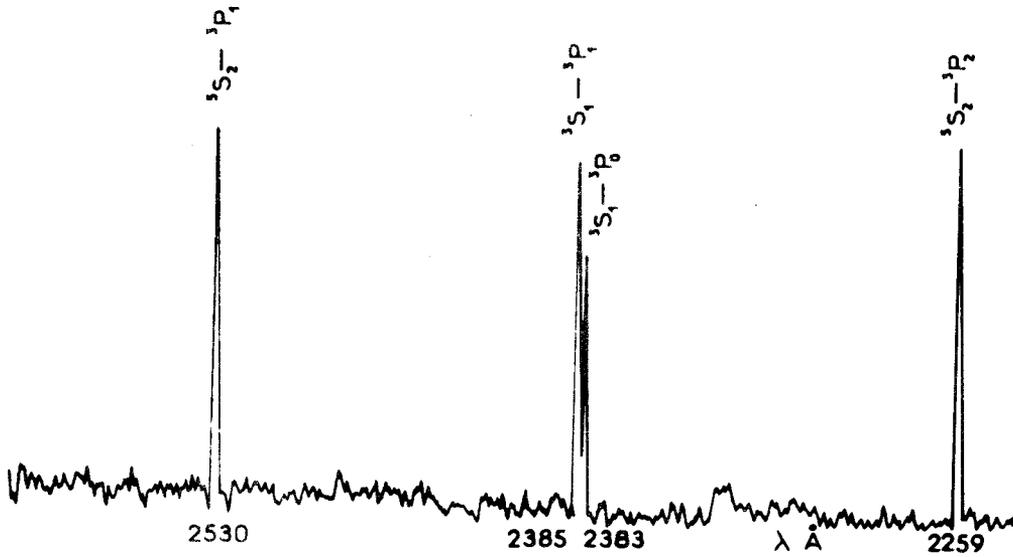
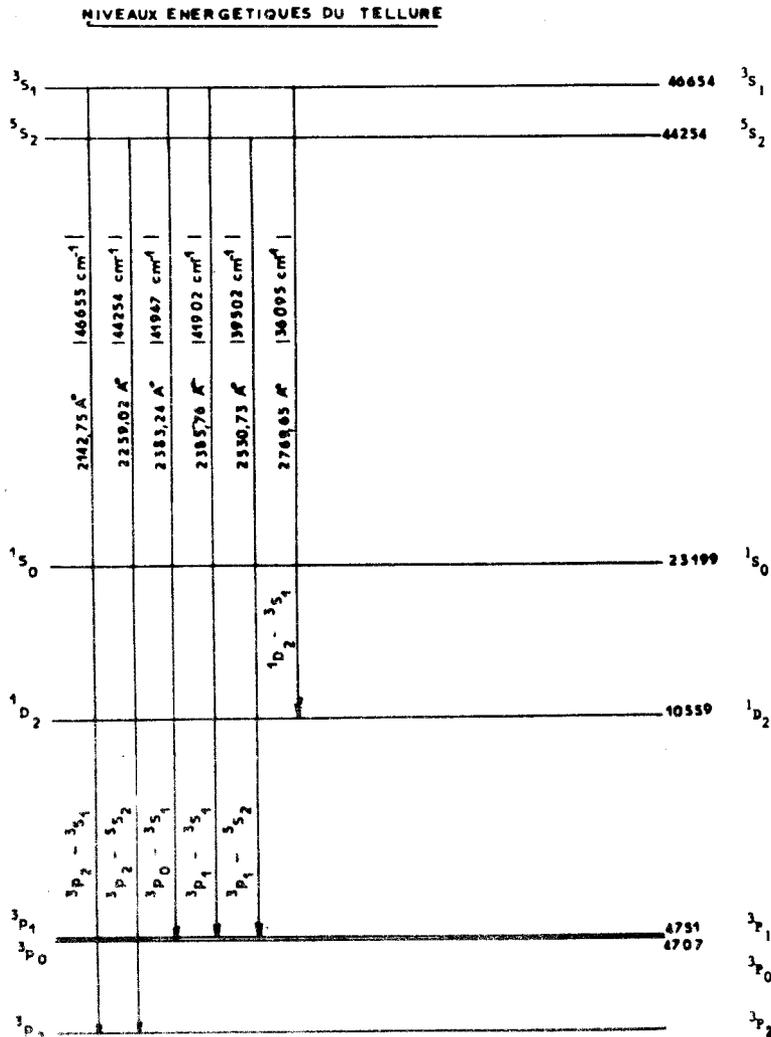


Figure 1 -VII Enregistrement des raies du tellure émises dans la réaction  $N_2^* + TeCl_4$ .

Figure 2 -VII :



La figure 2 -VII représente les transitions observées entre les différents niveaux énergétiques du tellure.

C) PREMIER SYSTEME POSITIF DE L'AZOTE.

L'observation dans le visible a permis de mettre en évidence une anomalie dans la distribution des intensités de vibration du premier système positif de l'azote  $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$  comparée à celle que l'on observe dans la luminescence de l'azote activé. Les spectres représentés dans la figure 3 -VII correspondent à l'émission de ce système dans le cas de la chimiluminescence de LEWIS-RAYLEIGH seule et dans le cas de la réaction  $N_2^* + TeCl_4$ .

On observe dans le spectre de la postluminescence de l'azote des transitions en général intenses pour celles qui sont issues des niveaux  $v' = 12, 11$  et  $10$ . Ce phénomène est dû aux conditions de peuplement par préassociation de l'état  $B^3\Pi_g$  (figure 1 -I). La courbe de potentiel  $^5\Sigma_g^+$  à partir de laquelle se peuple l'état  $B^3\Pi_g$  recoupe la courbe de potentiel de ce dernier entre les niveaux vibrationnels  $v' = 13$  et  $v' = 12$ .

Le spectre de ce même système électronique pris en présence de tétrachlorure de tellure, présente une répartition des intensités totalement différente. L'intensité des bandes issues des niveaux vibrationnels inférieurs à  $10$  est notablement renforcée par rapport à celle des bandes issues des niveaux  $12, 11$  et  $10$  de ce même état. Une telle exaltation d'intensité dénote une augmentation de la population des niveaux vibrationnels correspondants.

On peut en déduire que le mécanisme de recombinaison des atomes d'azote à l'état  $^4S$  par l'intermédiaire d'une préassociation ne peut plus être invoqué comme étant seul à l'origine de la formation de  $N_2$  dans son état électroniquement excité  $B^3\Pi_g$ .

Pour interpréter les spectres, tant de l'émission atomique du tellure que de la chimiluminescence de l'azote, il nous a semblé intéressant de calculer la différence de population entre les deux niveaux  $^3S_1$  et  $^5S_2$ , autrement dit la température électronique. Nous avons effectué des mesures

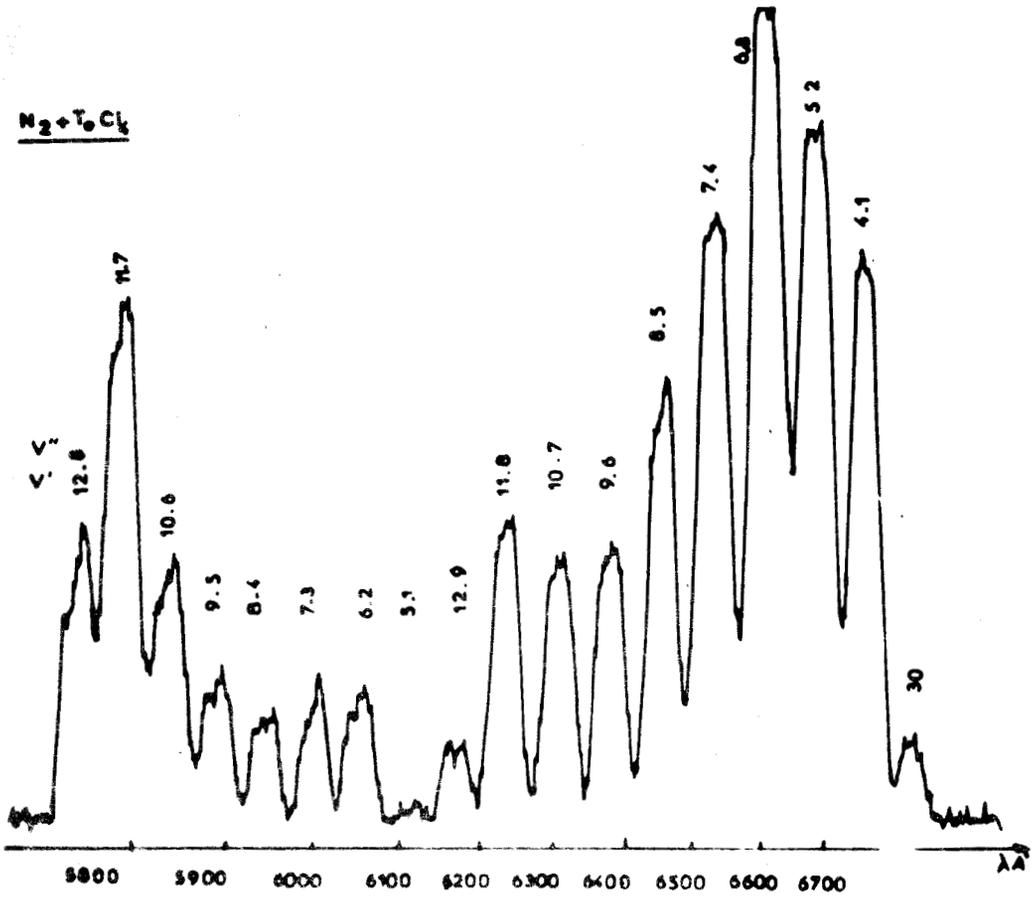
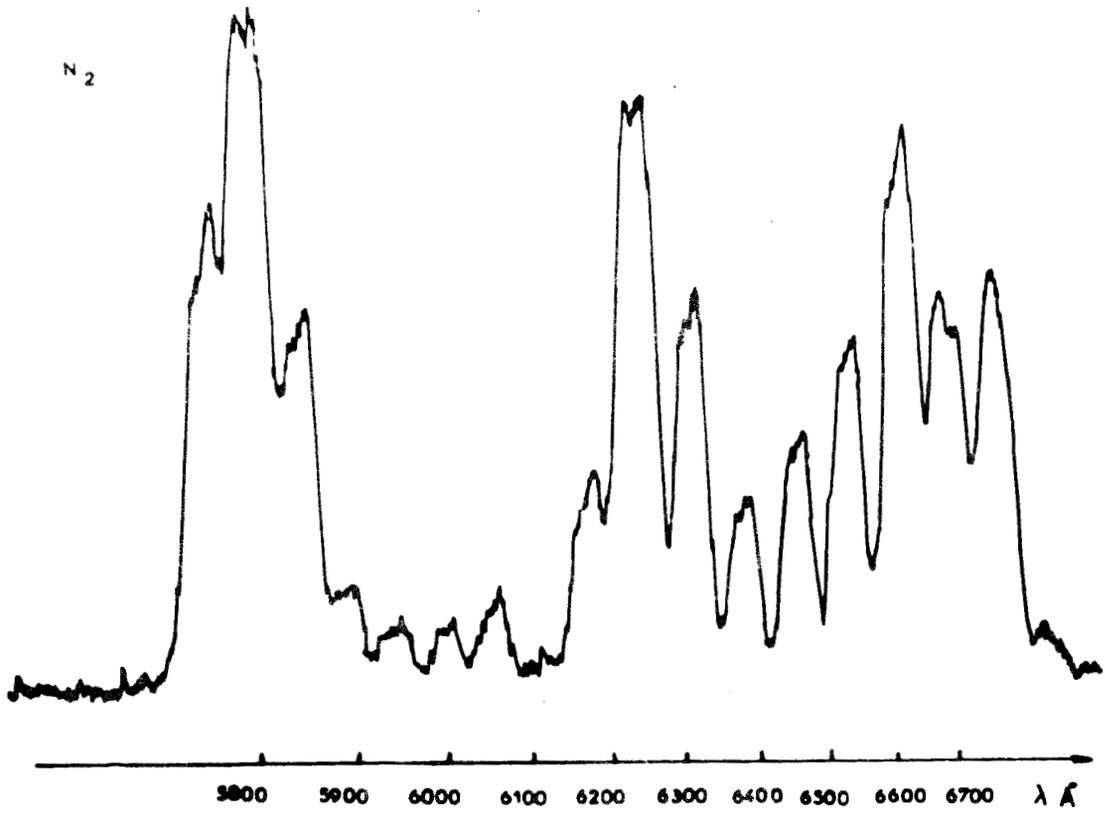


Figure 3 -VII. Emission du premier système positif de l'azote  
en haut:  $N_2$  seul ; en bas :  $N_2 + TeCl_4$



TABLEAU I - VII

Transitions atomiques du tellure observées dans ce travail.

Transitions	$\lambda$ en Å	$\nu$ en $\text{cm}^{-1}$
$^3S_1 - ^3P_2$	2142,75	46655
$^5S_2 - ^3P_2$	2259,02	44254
$^3S_1 - ^3P_0$	2383,24	41927
$^3S_1 - ^3P_1$	2385,76	41902
$^5S_2 - ^3P_1$	2530,70	39502
$^3S_1 - ^1D_2$	2769,65	36095

TABLEAU 2 - VII

Paramètres utilisés dans le calcul de la température électronique.

$\lambda$ en Å	$\nu$ en $\text{cm}^{-1}$	E en $\text{cm}^{-1}$	$gA \text{ sec}^{-1}$	I
2385,76	41902	$^3S_1 = 46654$	$8,2 \times 10^8$	0,66
2530,70	39502	$^5S_2 = 44253$	$0,74 \times 10^8$	1

Les intensités respectives de ces deux raies sont, dans une étincelle, de  $I_{2386} = 10$  et  $I_{2531} = 1$ .



quantitatives d'intensités à l'aide du sensitomètre de SHINER (secteur à échelon) et déterminé la température en nous servant des tables de probabilité de transitions de C.HCORLISS et W.R.BOZMAN (122):

III)- DETERMINATION DE LA TEMPERATURE ELECTRONIQUE ET DU RAPPORT DES POPULATIONS ENTRE LES NIVEAUX  $Te(^3S_1)$  et  $(^5S_2)$ .

A) TEMPERATURE ELECTRONIQUE.

1/ détermination photométrique.

Comme nous l'avons vu précédemment la température électronique est donnée par la relation:

$$T = - \frac{E_i - E_{i'}}{k \log \frac{v_{i'} \frac{A_{i'j}}{A_{ij}} \frac{g_{i'}}{g_i} \frac{I_i}{I_{i'}}}{v_i}}$$

La méthode décrite précédemment pour l'utilisation du sensitomètre permet d'observer six plages d'intensités différentes. Les densités optiques correspondantes sont portées sur un graphique en fonction du numéro de la plage. Les droites  $D_{n-1} = 0,4 n \gamma + k$  ont pour pente une grandeur proportionnelle au coefficient  $\gamma$  qu'il est alors facile de calculer. L'équation de HURTER et DRIFIELD (confert chapitre I) appliquée aux plages successives permet de calculer les intensités relatives:

$$I_{2530} = 1 \quad \text{et} \quad I_{2385} = 0,66.$$

Le tableau 2 -VII regroupe les valeurs nécessaires au calcul de la température électronique. On trouve :

$$T = 1200^\circ K$$

2/ température du milieu réactionnel.

Elle a été mesurée à l'aide d'un thermocouple chromel-alume

$$T = 325^\circ K.$$

B) RAPPORT DES POPULATIONS DES NIVEAUX  $^3S_1$  et  $^5S_2$ .

Il s'est avéré intéressant de calculer le rapport des populations des deux niveaux  $^3S_1$  et  $^5S_2$ . La population pour un niveau considéré est proportionnelle à l'intensité de la raie émise :

$$I_{em} = A_{ij} h\nu N_i$$

$$g_1 A_1 = 0,74 \times 10^8 \rightarrow A_1 = 0,74 \times 10^8 \times (1/5)$$

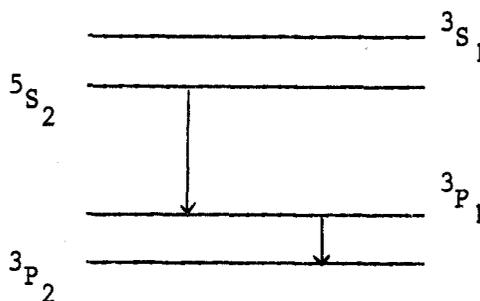
$$g_2 A_2 = 8,2 \times 10^8 \rightarrow A_2 = 8,2 \times 10^8 \times (1/3)$$

$$I_{2530} = 0,74 \times 10^8 (1/5) h 39502 N(^5S_2)$$

$$I_{2385} = 8,2 \times 10^8 (1/3) h 41902 N(^3S_1)$$

On obtient alors:  $N(^5S_2) / N(^3S_1) = 30$ . Le niveau  $^5S_2$  est donc trente fois plus peuplé que le niveau  $^3S_1$ .

Les transitions  $^5S_2 - ^3P_1$  et  $^3S_1 - ^3P_1$  ayant le même niveau inférieur, nous avons été amenés à calculer à l'équilibre thermodynamique le rapport des populations entre le sous niveau fondamental  $^3P_1$  et le niveau fondamental  $^3P_2$ ; il est de  $10^{-10}$ . Le niveau  $^3P_1$  est donc très faiblement peuplé par rapport au niveau  $^3P_2$ . De plus la transition  $^3P_1 - ^3P_2$  étant permise ce niveau  $^3P_1$  se dépeuple rapidement vers le niveau  $^3P_2$ . Au contraire le niveau  $^5S_2$  est d'autant plus peuplé que la transition  $^5S_2 - ^3P_1$  est interdite donc lente.



Nous sommes alors en présence d'un pompage chimique au niveau  $^5S_2$ . Des travaux seront entrepris au laboratoire pour essayer de mettre au point un laser utilisant ce pompage chimique.

Conclusion : Une conclusion partielle peut être donnée:

- La température électronique est de 1200°K alors que celle du milieu réactionnel est de 325°K.

- Le niveau  $^5S_2$  est trente fois plus peuplé que le niveau voisin  $^3S_1$  ( $\Delta v = 2400 \text{ cm}^{-1}$ )

- La transition interdite  $^5S_2 - ^3P_1$  est lente par rapport à la transition  $^3P_1 - ^3P_2$ .

L'équilibre thermique n'est pas réalisé. Il apparaît que la chimiluminescence de cette réaction est principalement caractérisée par la formation des atomes de tellure excités dans cet état  $^5S_2$ , en d'autres termes que cette chimiluminescence provoque un pompage des électrons à ce niveau.

#### IV)- MECANISME DE LA REACTION.

Deux types de mécanismes peuvent être proposés pour rendre compte des observations expérimentales : ceux qui résultent de transferts d'énergie entre espèces chimiques ne faisant pas intervenir la molécule NTe et ceux pour lesquels la présence de ce radical est nécessaire en tant qu'espèce intermédiaire dans le déroulement du schéma réactionnel.

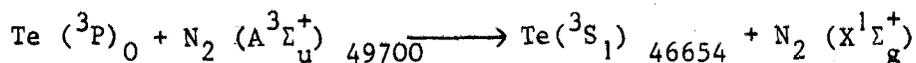
#### A) MECANISME NE FAISANT PAS INTERVENIR LA MOLECULE NTe.

L'espèce  $N_2 (A^3\Sigma_u^+)$  est, après les atomes d'azote dans leur état fondamental  $^4S$ , l'entité la plus réactive de la postluminescence de LEWIS-RAYLEIGH. L'interdiction de rayonner vers l'état  $X^1\Sigma_g^+$ , du fait des multiplicités différentes, lui communique une longue durée de vie. Cette espèce possède l'énergie nécessaire ( $49700 \text{ cm}^{-1}$  environ à  $v' = 0$ ) pour porter les atomes de tellure dans leurs états excités ( $46654$  et  $44254 \text{ cm}^{-1}$ ).

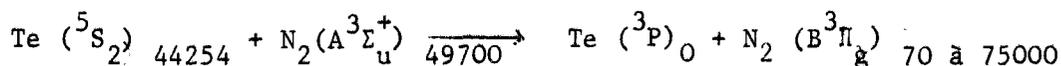
Dans les équations suivantes les chiffres en bas et à droite représentent l'énergie en  $\text{cm}^{-1}$  :



ou bien si l'on veut faire intervenir l'espèce  $\text{Te } (^3S_1)$  :



On peut avoir dans une étape ultérieure :



ou bien:



Ce schéma satisfait aux conditions énergétiques et aux règles de corrélation de WIGNER-WITMER. Il est toutefois peu satisfaisant car:

1) bien que les atomes de tellure dans leur état  ${}^5\text{S}_2$  aient une longue durée de vie du fait de l'interdiction de rayonner, il semble peu probable qu'une deuxième excitation par choc avec la même espèce suive aussitôt la première terminée.

2) il donne une grande importance aux atomes de tellure dans leurs états excités. Or ceux-ci subissent des transitions radiatives très intenses vers des états d'énergie inférieurs. On peut constater de même que l'émission moléculaire de  $\text{N}_2 ({}^{\text{B}}{}^3\Pi_g)$  est très importante. Il ne semble donc pas que la formation de  $\text{N}_2 ({}^{\text{B}}{}^3\Pi_g)$  puisse provenir d'une réaction qui consommerait la première espèce excitée. En effet dans un tel schéma l'émission atomique serait inhibée dans le choc des atomes de tellure avec  $\text{N}_2 ({}^{\text{A}}{}^3\Sigma_u^+)$ .

La formation de deux espèces électroniquement excitées dans cette chimiluminescence ne nous semble pas provenir du même mécanisme. Une énergie trop importante serait exigée. Pour rendre compte de l'intensité élevée des deux émissions il apparaît plutôt que les espèces radiatives  $\text{Te } ({}^5\text{S}_2)$ ,  $\text{Te } ({}^3\text{S}_1)$  d'une part, et  $\text{N}_2 ({}^{\text{B}}{}^3\Pi_g)$  d'autre part sont formées dans deux réactions concurrentes.

Nous pourrions aussi faire intervenir des étapes intermédiaires non radiatives mettant en jeu la molécule  $\text{Te}_2$  pour justifier la formation d'atomes de tellure excités. Outre que les divers états de cette

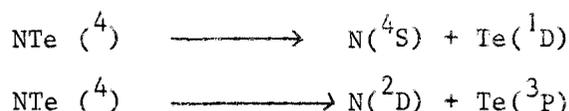
molécule sont très mal connus il semble difficile de faire intervenir dans un tel mécanisme des molécules d'azote dans leur état  $B^3\Pi_g$ .

B) MECANISME FAISANT INTERVENIR LA MOLECULE NTe.

La production sélective des atomes excités conduit à proposer des intermédiaires non radiatifs de multiplicité élevée. Dans ces conditions nous proposons le mécanisme suivant, explicité dans la figure 4-VII:

1 ère étape:

Il y aurait formation d'une molécule NTe de configuration excitée quartet donnant les corrélations de dissociation suivantes :



Deux hypothèses peuvent être invoquées pour la formation de cette molécule à partir des atomes dans leurs états fondamentaux  $\text{N} (^4\text{S})$  et  $\text{Te} (^3\text{P})$  :

- préassociation à partir d'un état quartet métastable formé dans la réaction:



- excitation de la molécule NTe à l'état fondamental  $X^2\Pi$  par collision avec une molécule d'azote dans son état triplet  $A^3\Sigma_u^+$ .



Cette réaction est d'autant plus probable que la concentration en  $\text{N}_2 (A^3\Sigma_u^+)$  dans le milieu réactionnel est plus élevée. Expérimentalement on constate une accélération de la formation de l'azote dans son état triplet puisque la production de molécules  $B^3\Pi_g$  par un mécanisme différent de celui de la chimiluminescence de LEWIS-RAYLEIGH, conduit par désactivation radiative, à peupler la phase gazeuse en molécules  $A^3\Sigma_u^+$ . Ces espèces s'ajoutent à celles issues du mécanisme de préassociation à partir de l'état  $S^5\Sigma_g^+$ .

D'autre part la destruction de  $\text{N}_2 (A^3\Sigma_u^+)$  suivant la réaction

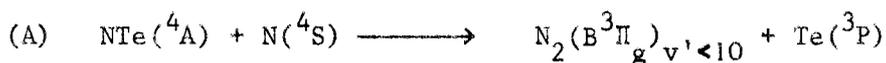
ci-dessous



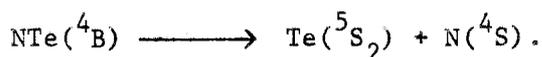
dont l'importance a été mise en relief par R.A.YOUNG , C.H.DUGAN et B.A.THRUSH (123)(124)(125) est diminuée puisque les atomes d'azote sont consommés de manière appréciable dans la réaction avec les atomes de tellure.

### 2<sup>e</sup>me étape

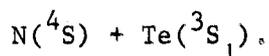
Cette molécule  $\text{NTe}(\text{S}^4)$  stable, que nous appellerons  $(\text{A}^4)$ , peut réagir de deux manières différentes pour donner les deux espèces électriquement excitées.



La molécule  $(\text{B}^4)$  ainsi formée serait dans un état répulsif et se dissocierait spontanément:



Le niveau faiblement peuplé  $^3\text{S}_1$  de Te serait alors formé par une transition intersystème de  $\text{NTe}(\text{B}^4)$  avec un état de cette même molécule se dissociant suivant :



L'hypothèse de l'intervention de ces états quartets est étayée par la non observation de systèmes moléculaires de  $\text{NTe}$  : la transition entre les états quartets formés et l'état fondamental  $\text{X}^2\Pi$  est interdite.

Pour pouvoir éliminer un des deux mécanismes de formation du premier état quartet  $\text{NTe}$  (mécanisme de préassociation ou d'excitation par choc avec la molécule  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ ), nous avons introduit différents gaz tels que CO et de la vapeur de mercure dans le milieu réactionnel. Ces espèces sont susceptibles de réagir avec  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$  donc de diminuer la réactivité de cette molécule dans la chimiluminescence. Toutes deux conduisent effectivement à une diminution de l'intensité des raies du tellure. Nous nous sommes plus particulièrement attachés à la réaction du mercure sur  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$

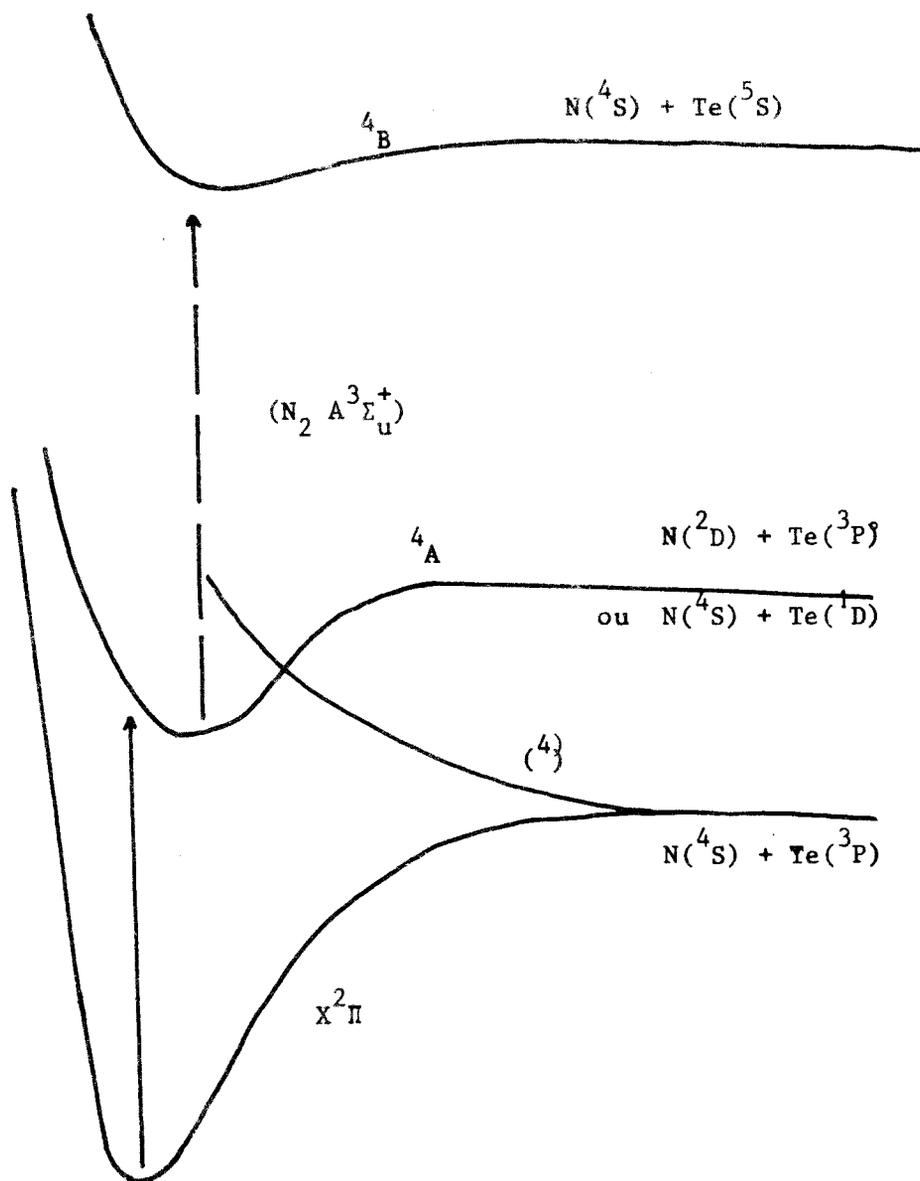
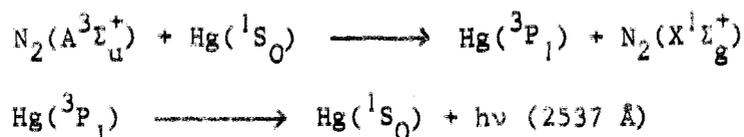


Figure 4 - VII

.Représentation schématique des états quartets de NTe

C) REACTION AVEC LE MERCURE.

La réaction du mercure sur  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  a d'abord été étudiée par W.R.BRENNEN et G.B.KISTIAKOWSKY (126). L'analyse cinétique du processus a été faite par D.H.STEDMAN (127) qui a montré l'efficacité des atomes  $Hg(^1S_0)$  dans l'inhibition des molécules  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ . D.H.STEDMAN pense que cette méthode peut servir à mesurer des concentrations en azote métastable. La réaction s'effectue selon le schéma ci-dessous :



La raie à 2537 Å n'est pas la seule à apparaître mais c'est la plus intense. L'introduction de mercure dans le milieu réactionnel ne modifie pas de façon apparente les intensités des bandes vibrationnelles de la transition  $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$ .

Si l'on considère la figure 4 -VII on voit que les espèces  $B^3\Pi_g$  sont produites, dans la réaction du tellure avec l'azote activé, par action de  $NTe(^4A)$  sur les atomes d'azote  $^4S$ . Pour différencier les deux mécanismes de formation de  $NTe(^4A)$  1) préassociation ou 2) choc avec  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ , il suffit d'étudier les répartitions relatives d'intensités pour les bandes les plus caractéristiques de la transition  $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$ .

En éliminant les espèces  $A^3\Sigma_u^+$  du milieu réactionnel on supprime la possibilité, dans le cas du mécanisme 2, d'obtenir  $NTe(^4A)$ . On supprime donc la source de molécules  $B^3\Pi_g$  présentant un peuplement vibrationnel anormal. La chimiluminescence  $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$  doit alors avoir en présence de mercure une répartition, pour l'intensité de ses bandes de vibration, analogue à celle que l'on observe dans le cas de la chimiluminescence de LEWIS-RAYLEIGH.

Il n'en est pas de même si la formation de  $NTe(^4A)$  se fait par préassociation. Dans ce cas l'action du mercure ne doit pas modifier les intensités caractéristiques obtenues dans la luminescence en présence de  $TeCl_4$ . Or c'est ce dernier phénomène qui se produit ici bien que l'on observe la

présence d'émissions atomiques du mercure provenant de la réaction avec  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$

Il semble donc que le mécanisme 1) soit prépondérant et que l'excitation de  $NTe(^4A)$  soit due, au moins en partie, à un phénomène de préassociation.

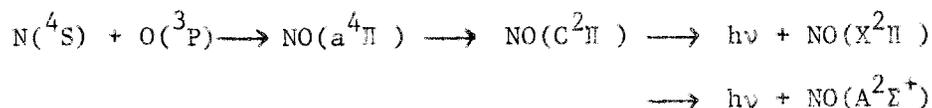
L'absence de modifications spectrales lors de l'introduction de mercure dans la chimiluminescence montre que le premier mécanisme que nous avons envisagé ne faisant pas intervenir la molécule  $NTe$  peut être effectivement éliminé : la formation de  $N_2(B^3\Pi_g)$  nécessite dans ce schéma réactionnel, l'intervention d'une molécule  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  que la présence de mercure désactive.

D) COMPARAISON DES MECANISMES DE FORMATION DES HOMOLOGUES INFÉRIEURS DE NTe:  
NO, NS ET NSe.

1) Mécanisme de formation de NO et de NS.

L'action de l'azote activé sur des produits oxygénés conduit à des observations spectroscopiques très différentes de celles que l'on peut faire dans le cas d'espèces soufrées. L'excitation du radical NS et celle de son homologue isoélectronique NO semblent ne pas procéder du même mécanisme.

Pour des conditions identiques d'excitation R.A.YOUNG et R.L.SHARPLESS(128) observent les systèmes  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$  (système  $\gamma$ ),  $B^2\Pi - X^2\Pi$  (système  $\beta$ ) et  $C^2\Pi - X^2\Pi$  (système  $\delta$ ) de NO alors que O.DESSAUX (105) n'observe pour NS qu'un état électronique  $B^2\Pi$  d'énergie plus faible que les états  $A^2\Delta$  et  $C^2\Sigma$ . R.A.YOUNG et R.L.SHARPLESS proposent comme processus d'excitation des systèmes  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  de NO un mécanisme de préassociation qui fait intervenir la recombinaison des atomes  $N(^4S)$  et  $O(^3P)$  par l'intermédiaire d'un état quartet  $a^4\Pi$  dont la courbe d'énergie potentielle recoupe celle des états  $A^2\Sigma$  et  $C^2\Pi$  :

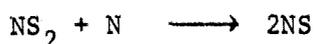


Ce mécanisme de préassociation paraît compatible avec l'impossibilité d'inhiber le système  $\delta$ . L'état  $A^2\Sigma^+$  est peuplé par radiation à partir de  $C^2\Pi$ . Les auteurs supposent aussi que l'état  $B^2\Pi$  peut être peuplé par l'intermédiaire de  $A^4\Pi$ . Cette dernière hypothèse semble peut probable car les courbes de potentiel des deux états impliqués ne se recoupent pas.

Un tel mécanisme qui conduit à partir de  $N(^4S)$  et  $O(^3P)$  au peuplement d'un état quartet du radical NO est semblable à celui que nous proposons pour NTe. La transition  $a^4\Pi - X^2\Pi$  est interdite. Néanmoins l'émission vers un état d'énergie plus faible est permise dans le cas de NO parce que la courbe  $a^4\Pi$  recoupe une courbe  $C^2\Pi$  de même multiplicité que l'état fondamental, ce qui peut ne pas être le cas de son homologue.

M. PEYRON et LAM THANH MY (102) invoquent aussi un mécanisme de préassociation entre les atomes  $N(^4S)$  et  $S(^3P)$  qui se recombineraient en  $NS(^4\Pi)$  pour donner  $NS(B^2\Pi)$  au cours d'une transition par collision.

O. DESSAUX (105), par suite du peu de sélectivité dans l'excitation des niveaux vibrationnels de l'état  $B^2\Pi$ , retient une autre hypothèse; elle pense qu'il faut distinguer entre la formation du radical et son excitation électronique. La fragilité des chlorures de soufre ainsi que celle du radical SCl a pour conséquence que ces réactions se ramènent à celle de la molécule  $S_2$  avec l'azote activé. On aurait alors d'après cet auteur:



L'excitation de NS serait produite par échange d'énergie avec l'une des molécules excitées de la luminescence de LEWIS-RAYLEIGH. L'espèce  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  ne peut être responsable d'une telle excitation, l'énergie nécessaire étant trop élevée. O. DESSAUX estime que les molécules  $N_2(^1\Sigma_g^+)$  sont responsable de l'excitation sélective de l'état  $B^2\Pi$  de NS, par l'intermédiaire d'un processus complexe de transformation d'énergie vibrationnelle en énergie électronique.

## 2) Mécanisme de formation de NSe et NTe.

Le mécanisme de formation de la molécule NSe n'a fait l'objet jusqu'à présent d'aucune étude. La connaissance de ses niveaux d'énergie est encore peu développée. On peut toutefois remarquer que, comme dans le cas de NO et contrairement à celui de NS, plusieurs systèmes sont émis. Néanmoins une comparaison avec NO paraît hasardeuse. Il semble plutôt que l'excitation de plusieurs systèmes dans le cas de NSe provienne d'un abaissement énergétique des niveaux, cette molécule est en effet la plus lourde des trois homologues déjà mis en évidence.

La validité des règles de sélection de KRONIG (77) qui régissent les possibilités de transitions non radiatives entre différents états électroniques dépend des conditions de couplage de la molécule considérée. Certaines prédissociations interdites dans le cas a de HUND, peuvent être permises dans le cas de couplage c. La règle de non intercombinaison des spins  $\Delta S = 0$  et la règle  $\Delta \Lambda = 0, \pm 1$  ne s'appliquent plus dans ce dernier type de couplage. Or la molécule NTe est proche du cas c alors que ses homologues inférieurs sont proches de a, surtout les deux premiers termes de la série. Une plus grande aptitude à subir des transitions non-radiatives permet à la molécule de se désactiver facilement ou même de se dissocier par un mécanisme de prédissociation. Par ailleurs le rapprochement des niveaux électroniques conduit à une plus grande possibilité de perturbations. La différence des cas de couplage entre NTe et les autres radicaux de la série pourrait éventuellement expliquer les difficultés que l'on rencontre pour observer des transitions radiatives de cette molécule.

## V)- PREVISION DES CONSTANTES SPECTROSCOPIQUES DE NTe( $X^2\Pi$ ). COMPARAISON AVEC DES ESPECES ISOELECTRONIQUES.

La molécule NTe, étant très lourde, pourrait se dissocier facilement. Elle doit cependant posséder des niveaux stables puisqu'on connaît l'espèce SbO isoélectronique. Il est possible de déterminer grossièrement les caractéristiques de l'état fondamental de NTe si l'on compare les données spectrales de la série NO, PO, AsO, SbO et BiO et celles de la série isoélectronique NO, NS, NSe et NTe.

Les différentes données relatives aux états fondamentaux de ces molécules sont consignées dans le tableau 3 -VII; elles sont représentées graphiquement dans les figures 5 à 8 -VII.

TABLEAU 3 -VII

Constantes spectroscopiques des molécules isoélectroniques de NTe relativement à l'état fondamental. Elles sont tirées de (48) sauf indication contraire.

	$\omega_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$x_e \omega_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$D_0^e$ (cm <sup>-1</sup> )	$r_e$ (Å)
NO	1904	13,97	52500 (105)	1,15
NS	1219	7,5	41500 (105)	1,50
NSe	957	5,72	34000 (105)	1,64
PO	1233	6,56	43500	1,47
AsO	967	4,78	40600 (105)	1,62
SbO	817	4,9	31000 (74-c)	1,85
BiO	692	4,34	23400 (74-c)	1,93

Les corrélations correspondant à ces différentes grandeurs sont excellentes pour  $r_e$  et  $\omega_e$  ; elles sont moins bonnes pour  $\omega_e x_e$ . Dans ce dernier cas les valeurs relatives à PO et AsO sont décalées par rapport aux autres. Par contre les corrélations sont très mauvaises pour les énergies de dissociation. Les valeurs les plus contradictoires peuvent être trouvées dans la littérature. Ainsi G.HERZBERG (74-c) donne pour SbO 3,8 e.v. (31000 cm<sup>-1</sup>) alors que A.G.GAYDON (129) donne 3,2 e.v (26000 cm<sup>-1</sup>). Or l'approximation de BIRGE-SPONER :

$$0,8 (\omega_e)^2 / 4x_e \omega_e$$

permet de calculer une valeur de 27200 cm<sup>-1</sup>. Le facteur 0,8 que l'on rencontre

dans l'expression ci-dessus tient compte du fait que la méthode est peu rigoureuse et donne une valeur trop élevée de 20 % environ (105), il ne provient pas de considérations théoriques.

Les figures 5 -VII à 8 -VII permettent d'obtenir des valeurs approchées pour les constantes moléculaires de l'état fondamental  $X^2\Pi$  de NTe. On se bornera à constater que l'énergie de dissociation provenant de l'interpolation graphique n'est qu'une valeur possible compte tenu de l'imprécision des données concernant les autres molécules isoélectroniques (tableau 5 -VII).

L'écart énergétique entre les composantes 1/2 et 3/2 du niveau fondamental des différentes espèces a été consigné dans le tableau 4-VII et tracé graphiquement dans la figure 6 -VII.

TABLEAU 4 -VII

	NO	NS	NSe	PO	AsO	SbO	BiO
$\Delta E X^2\Pi_{1/2 \text{ et } 3/2}$	121	223	970	224	1026	2272	8000 $\text{cm}^{-1}$
références	(105)	(105)	(105)	(105)	(48)	(48)	(48)

L'écart énergétique augmente régulièrement dans chacune des deux séries à mesure que la molécule devient plus lourde. Cette augmentation du dédoublement de l'état fondamental est prévue par la théorie. L'énergie électronique d'un multiplet est donnée en première approximation par

$$T_e = T_0 + A\Lambda\Sigma.$$

$T_0$  désigne l'énergie quand le spin est négligé,  $\Lambda$  et  $\Sigma$  sont respectivement les composantes des moments orbital et de spin suivant l'axe internucléaire. La constante de couplage A augmente avec le nombre des électrons.

La valeur de  $\Delta E X^2\Pi_{1/2 \text{ et } 3/2}$  tirée du graphique de la figure 6 -VII est de 2200 -2250  $\text{cm}^{-1}$  environ. La molécule isoélectronique

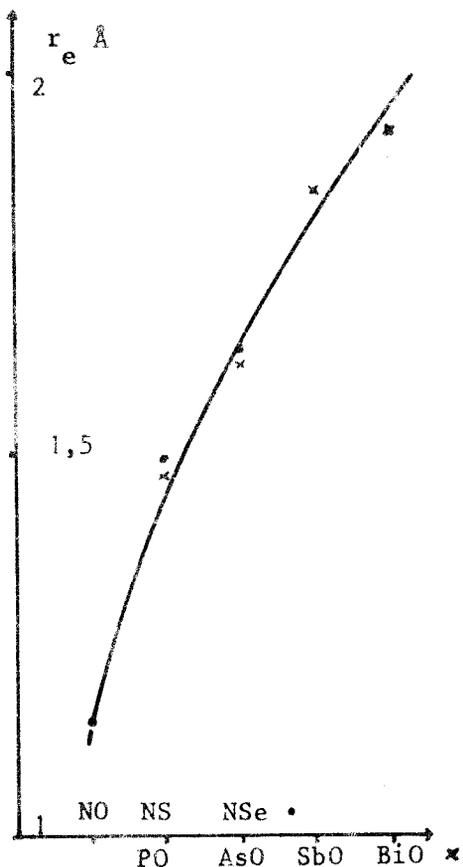
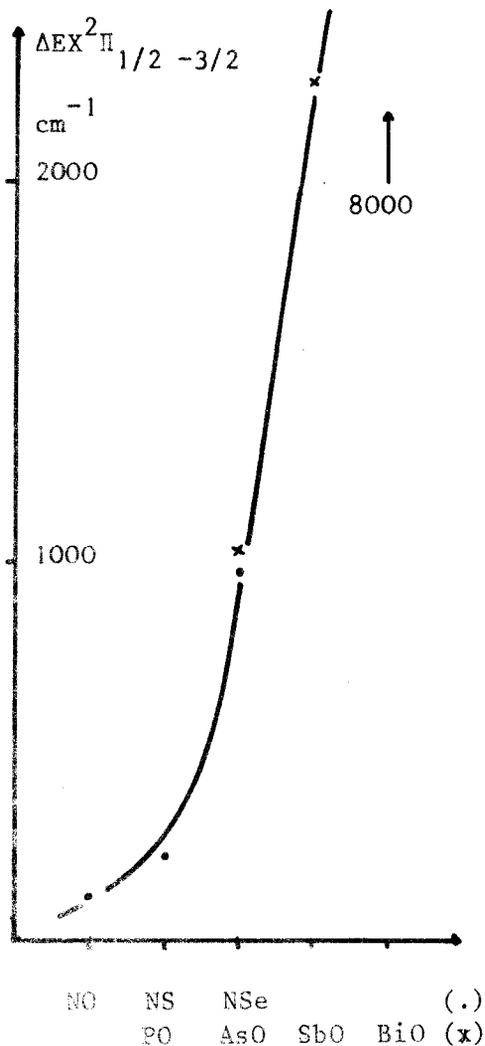


Figure 5 -VII. Variation de  $r_e$  dans les séries isoélectroniques:

NO, NS, NSe (points ronds)

PO, AsO, SbO, BiO (points en croix)

Figure 6 -VII. Variation de l'écart énergétique entre les composantes  $1/2$  et  $3/2$  des états fondamentaux dans deux séries isoélectroniques.



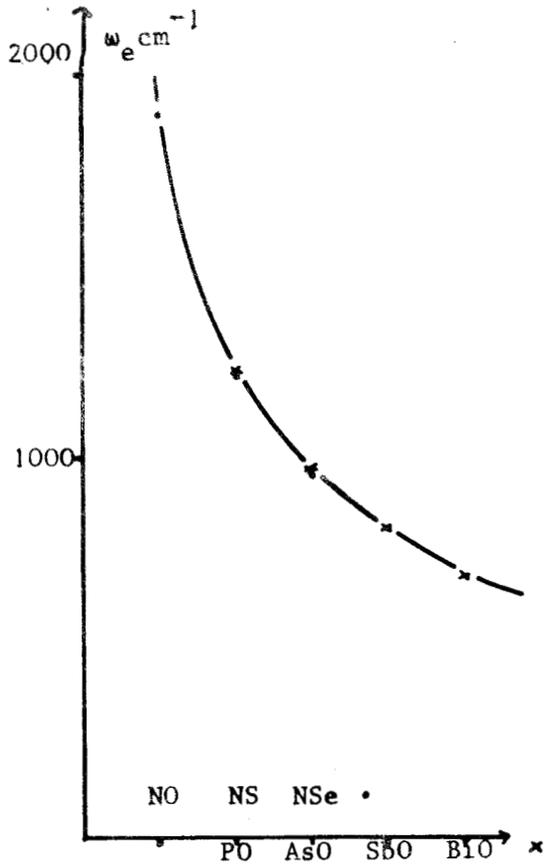
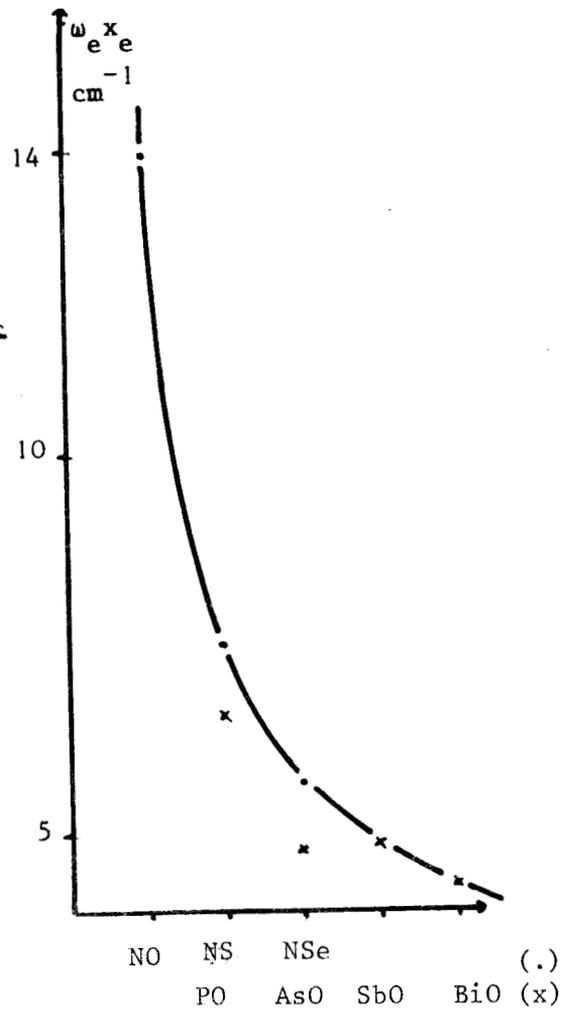


Figure 7 -VII. Variation de  $\omega_e$  pour les états fondamentaux de deux séries isoélectroniques.

Figure 8-VII. Variation de la constante d'anharmonicité dans les états fondamentaux de deux séries isoélectroniques



SnF bien que présentant une grande dissymétrie, quant à la masse des atomes, par rapport à NTe, possède un écart énergétique du même ordre de grandeur ( $2317 \text{ cm}^{-1}$ ).

Toutes les constantes obtenues pour NTe sont proches de celles de SbO. Dans ces conditions on peut admettre que les comportements spectroscopiques de ces deux homologues ne seront pas très différents. Néanmoins il n'est pas possible de déterminer des grandeurs moléculaires pour les états excités de NTe du fait des indéterminations sur les valeurs des énergies de dissociation. En définitive on ne peut retenir que les valeurs relatives à l'état fondamental consignées dans le tableau 5 -VII.

TABLEAU 5 -VII

Constantes spectroscopiques de l'état fondamental de NTe déduites de celles de ses homologues isoélectroniques. (valeurs en  $\text{cm}^{-1}$  sauf indications contraires)

Energie de dissociation	$\omega_e$	$\omega_e x_e$	$r_e$ (Å)	$\Delta E X^2\Pi_{1/2}$ et $3/2$
27500	820	4,9	1,82	2200

Par analogie avec SbO on devrait observer plusieurs systèmes dans le domaine visible et le proche ultra-violet. Dans le cas de BiO homologue supérieur de SbO le principal système est situé dans le rouge et l'infrarouge. Si l'on compare les diverses émissions des deux séries de molécules il apparaît que le radical NTe pourrait émettre un système qui se superposerait au premier système positif de l'azote. Il est donc peu probable que ce système puisse être observé dans de bonnes conditions.

Nous envisageons, en vue d'obtenir la molécule NTe dans des états excités radiatifs, une exploration systématique des différents modes d'excitation possibles pour des espèces de ce type. Nous les avons exposés dans le chapitre VI. Une autre possibilité consisterait à utiliser un groupe de pompage plus important pour travailler à basse pression et éviter les collisions désactivantes.

## CONCLUSION

Les principaux résultats expérimentaux acquis dans ce travail peuvent se résumer de la façon suivante :

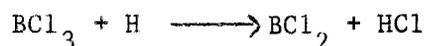
A) L'étude expérimentale et la mise au point de nouvelles cavités résonnantes fonctionnant dans le domaine des hyperfréquences nous ont permis d'obtenir des décharges très stables dans le temps.

Parmi les cavités que nous avons conçues, deux donnent de très bons résultats. Les cavités n° I et II, de type coaxial, ont des performances, tant du point de vue luminosité que domaine de pression, supérieures aux appareils existants. Leur grande efficacité d'excitation permet de les faire travailler dans des conditions expérimentales difficiles et d'observer des réactions chimiluminescentes à des pressions que ne peuvent atteindre les autres appareils de ce type.

La stabilité de leur décharge en fait des sources très intéressantes de radicaux libres et nous avons mis à profit les performances de l'un de ces appareils (cavité n° I) pour l'étude cinétique de la réaction chimiluminescente  $H + BCl_3$ .

B) Les chimiluminescences observées dans la réaction de l'hydrogène atomique  $H(^2S)$  avec le trichlorure de bore gazeux permettent l'observation de trois systèmes de bandes.

Deux d'entre eux sont émis dans le proche ultraviolet par un dard jaune verdâtre limité à la zone de mélange combustible-comburant. La mise en évidence des fréquences de vibration fondamentales de la molécule  $BCl_2$ , dont la formation semble d'ailleurs très probable comme produit initial de la réaction :



permet l'attribution de ces deux systèmes à  $\text{BCl}_2$ .

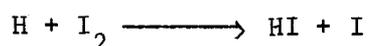
Le troisième système électronique est émis par une chimiluminescence rouge orangée diffuse, de développement spatial et de luminosité analogues à ceux de la postluminescence de LEWIS-RAYLEIGH. L'étude spectroscopique conduit à l'observation d'un émetteur ne contenant ni halogène ni hydrogène. L'analyse vibrationnelle met en jeu trois fréquences de vibration. Ceci suggère la présence d'une molécule triatomique composée d'atomes de bore :  $\text{B}_3$ .

C) La cinétique de l'évolution en fonction du temps de l'émission lumineuse rouge orangée suit une loi exponentielle dont la période est de  $1,5 \cdot 10^{-2}$  sec, alors que les espèces moléculaires ont habituellement une durée de vie radiative de l'ordre de  $10^{-8}$  sec.

Cette grandeur est indépendante de la température et de la concentration initiale des réactifs. Diverses considérations expérimentales permettent de penser que l'étape déterminante de la vitesse ne peut provenir d'une dégénérescence d'ordre, ni d'une dissociation pseudomonomoléculaire. Une transition interdite analogue à une phosphorescence est incompatible avec l'intensité importante de l'émission.

Nous attribuons l'étape lente à une transition non radiative entre deux états électroniques dont le premier peut être formé par un mécanisme de préassociation entre des atomes de bore, ou entre une molécule  $\text{B}_2$  et un atome de bore.

Cette étude cinétique a nécessité la mise au point d'une méthode de dosage des atomes d'hydrogène dans la phase gazeuse. Nous avons utilisé la réaction :



au moyen d'une technique originale dérivée de la méthode des "échantillonnages".

Cette méthode nous a permis de déterminer la constante de recombinaison trimoléculaire des atomes d'hydrogène dans le domaine de pression qui s'étend de 15 à 30 torr. La valeur obtenue a été de  $6 \text{ torr}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ .

D) L'analyse sous dispersion moyenne de la chimiluminescence de la molécule NS, formée par décharge dans un mélange  $\text{N}_2/\text{SF}_6$  conduit à la mise en évidence de huit nouvelles bandes du système  $\text{B}^2_{\Pi} - \text{X}^2_{\Pi}$ ; six d'entre elles ont pu être mesurées. Ces bandes ont été classées. Certaines sont issues des niveaux  $v' = 13$  et  $12$  qui n'ont jusqu'à présent donné lieu à aucune observation.

La réaction de l'azote activé sur les dérivés du sélénium conduit à une détermination de la constante rotationnelle de l'état fondamental  $\text{X}^2_{\Pi_{3/2}}$  de cette molécule ( $B''_e = 0,519 \text{ cm}^{-1}$ ) ainsi qu'à la distance internucléaire dans ce même état ( $r''_e = 1,62 \text{ \AA}$ ).

E) L'étude de l'émission due à la réaction de l'azote activé sur des dérivés du tellure a permis l'observation

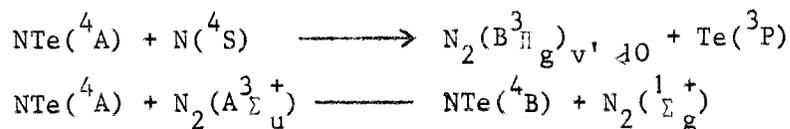
1) du système  $\text{B}^3_{\Pi_g} - \text{A}^3_{\Sigma_u^+}$  de l'azote moléculaire dont la distribution vibrationnelle est anormale.

2) une inversion de population dans les transitions atomiques du tellure issues des niveaux  $^3\text{S}_1$  et  $^5\text{S}_2$ .

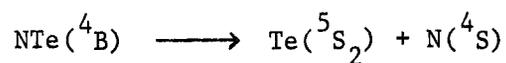
Une interprétation de la réaction est donnée :

a) il y aurait formation d'un premier état quartet de la molécule NTe, en majeure partie par un phénomène de préassociation avec un état quartet instable formé à partir des atomes dans leur état fondamental.

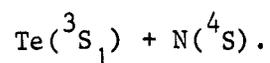
b) cette molécule NTe quartet stable réagirait de deux façons différentes pour donner les deux espèces électroniquement excitées



La molécule  $\text{NTe}({}^4\text{B})$  serait dans un état répulsif et se dissocierait spontanément pour donner :



Le niveau  ${}^3\text{S}_1$  du tellure serait formé par transitions intersystèmes de  $\text{NTe}({}^4\text{B})$  avec un état de cette même molécule se dissociant suivant :



BIBLIOGRAPHIE.

- 1) J.D.McKINLEY jr, D.GARVIN et J.BOUDART, J.Chem.Phys. 1955,23,784
- 2) F.J.LIPSCOMB, R.G.W.NORRISH et B.A.THRUSH, Proc.Roy.Soc.Lond. 1956,A 233,45
- 3) P.GOUDMAND, Thèse Paris 1965 N<sup>o</sup>C.N.R.S. 5478
- 4) G.CARIO et J.FRANCK, Z.Physik 1923,17,202
- 5) R.MAVRODÎNEANU et H.BOITEUX, "Flamme Spectroscopy" édité par J.Wiley Inc. New York 1965 a) p.507 b) p.547 c) p.139
- 6) A.PACAULT "Eléments de thermodynamique statistique" Masson 1963, p.232
- 7) R.R.REEVES, P.HARTECK et W.H.CHACE, J.Chem.Phys. 1964,41,764 et ref. citées
- 8) M.A.A.CLYNE, C.J.HALSTEAD et B.A.THRUSH, Proc.Roy.Soc.Lond. 1966,A295,355 et références citées.
- 9) A.N.WRIGHT et C.A.WINKLER, "Active Nitrogen" édité par E.M.LoebI, Academic Press, N.Y. 1968.
- 10) a) H.P.SPONER, Z.Physik 1925,34,622  
b) S.K.MITRA, "Active Nitrogen, A New Theory" édité par Indian Association For Cultivation Of Sciences, Calcutta 1945.
- 11) H.B.DUNFORD, J.Phys.Chem. 1963,67,258
- 12) R.BURLEY, dans "American Institute Of Physics Handbook" 2<sup>ème</sup> édition, McGraw Hill Book Company p:6-220
- 13) D.CHAFFIOL, Diplôme d'études supérieures (Sciences) Paris 1967
- 14) R.KINGSLAKE, "Applied Optics And Optical Engineering" Vol.I, Academic Press N.Y. London 1965, p 42.
- 15) C.DUPRET, B.VIDAL et P.GOUDMAND, Rev.Phys.Appl. 1970,5,337
- 16) B.VIDAL, C.DUPRET et P.GOUDMAND, J.Chim.Phys 1971, p 1213
- 17) R.W.WOOD, Phil.Mag. 1922,44,538
- 18) G.M.GIANNINI, Sci.American 1957,197,80-86-88
- 19) a) G.PANNETIER, H.GUENEBAUT et A.G.GAYDON, C.R.Acad.Sci. 1958,246,88

- b) L.E.OWEN, Appl.Spectroscopy 1961,15,150
- c) G.PANNETIER,P.GOUDMAN,J.ELSTON,J.BAREAU et C.URBAN 3<sup>ème</sup> Colloque national du C.N.R.S "La chimie des hautes températures - Les chalumeaux et fours à plasma et leurs applications" Paris 11-12 déc.1962 Extrait-édition du C.N.R.S
- 20) L.LIOT, "Technique des ondes très courtes et ultra-courtes" tome I édité par DUNOD 1949.
- 21) A.M.BASS et H.P.BROIDA "Formation and trapping of free radicals" Academic Press,New York 1960,p 57.
- 22) F.C.FEHSNFELD, K.M.EVENSON et H.P.BROIDA a) N.B.S Report 8701 Nov.1964  
b) Rev.Sci.Instr. 1965,36,294
- 23) M.ZELIKOFF, P.M.WYCKOFF, L.M.ASCHENBRAND et R.S.LOOMIS, J.Opt.Soc.Am. 1952,42,818
- 24) L.BOVEY, Spectrochim.Acta 1958,10,432
- 25) E.F.WORDEN, R.G.GUTMACHER et J.G.CONWAY, Appl.Opt. 1963,2,707
- 26) M.PEYRON, J.Chim.Phys. 1962,59,99
- 27) G.O.BRINK et R.A.FLUEGGE, Rev.Sci.Instr. 1968,39,1171
- 28) B.McCARROLL, Rev.Sci.Instr. 1970,4,279
- 29) B.VIDAL, O.DESSAUX, J.P.MARTEEL et P.GOUDMAND, C.R.Acad.Sci. 1969,C268,574
- 30) R.THOMPSON, Chemistry in Britain 1971,7,140
- 31) F.CABRE et L.HENRY, J.Chim.Phys 1967,64,119
- 32) H.DUNKEN, W.MIKKELEIT, J.Chem,5,Heft 1,1965,32
- 33) F.D.FINDLAY et J.C.POLANYI, Can.J.Chem. 1964,42,2176
- 34) L.F.PHILIP et T.M.SUGDEN, Can.J.Chem. 1960,38,1804
- 35) P.PASCAL, "Traité de Chimie Minérale" tome VI, Masson 1961,p 110
- 36) O.DESSAUX,P.GOUDMAND et G.PANNETIER, C.R.Acad.Sci. 1967,265,480
- 37) A.E.DOUGLAS et G.HERZBERG, Can.J.Res. 1940,A18,165
- 38) L.W.BADER,E.A.OCRYZLO, J.Chem.Phys. 1964,41,2926

- 39) a) P.VENKATESWARLU, Proc.Ind.Acad.Sci. 1947,26 A,22  
b) P.VENKATESWARLU, et B.N.KHANNA, Proc.Ind.Acad.Sci. 1959,49 A,117
- 40) D.NEUBERGER et A.B.DUNCAN, J.Chem.Phys. 1954,22,1693
- 41) H.P.BROIDA, H.I.SCHIFF et T.M.SUGDEN, Trans.Far.Soc. 1961,57,259
- 42) A.D.WALSH, J.Chem.Soc. 1953,467,2266
- 43) A.E.DOUGLAS et K.P.HUBER Can.J.Phys. 1965,43,74
- 44) R.W.RITCHIE et A.D.WALSH, Proc.Roy.Soc. 1962,267 A,395
- 45) D.R.STULL et al. -1962,Joint Army Navy Air Force.Thermodynamical tables.  
The advanced research projects.agency programme U.S.A.F Contract n<sup>o</sup>AF33(610-614)
- 46) G.HERZBERG et W.HUSHLEY, Can.J.Res. 1941,A 19,127
- 47) a) E.ROSENTHALER, Helv.Phys.Acta 1940,13,355  
b) E.MIESCHER, Helv.Phys.Acta 1935,8,279  
c) E.MIESCHER, Helv.Phys.Acta 1936,9,693
- 48) B.ROSEN, "Constantes sélectionnées - Données spectroscopiques relatives aux molécules diatomiques" Pergamon Press 1970
- 49) R.S.MULLIKEN, Phys.Rev. 1925,25,259
- 50) F.A.JENKINS, et A.McKELLAR, Phys.Rev. 1932,42,464
- 51) A.E.DOUGLAS et G.HERZBERG, Can.J.Res. 1940,A18,179
- 52) G.HERZBERG et J.W.C.JOHNS, Proc.Roy.Soc. 1967,A298,142
- 53) G.HERZBERG, "Electronic spectra of polyatomic molecules" Van Nostrand Company, New York 1966,p 580 et suivantes
- 54) H.C.HALLEN et E.K.PLYLER, J.Chem.Phys. 1956,25,1132
- 55) R.G.PEARSON, J.Amer.Chem.Soc. 1969,91,4947
- 56) B.VIDAL, O.DESSAUX et P.GOUDMAND, C.R.Acad.Sci. 1972,C 274,1975
- 57) B.VIDAL, O.DESSAUX et P.GOUDMAND, J.Chim.Phys. 1972,p 1575
- 58) E.S.CAMPBELL, J.O.HIRSCHFELDER et L.M.SHALIT, "Seventh Symposium (International) On Combustion" Butterworth et Cie,Londre 1959,p 332

- 59) B.J.WOOD, et H.WISE, J.Phys.Chem. 1961,65,1976
- 60) J.C.GREAVES et J.W.LINNETT, Trans.Farad.Soc. 1959,55,1355
- 61) E.WREDE, Z.Instrumentenkunde, 1928,48,201
- 62) E.M.BULEWICZ, C.G.JAMES et T.M.SUGDEN, Proc.Roy.Soc. 1954,A227,312
- 63) E.M.BULEWICZ, C.G.JAMES et T.M.SUGDEN, Proc.Roy.Soc. 1956,A235,89
- 64) M.A.A.CLYNE et B.A.THRUSH, Trans.Farad.Soc. 1961,57,1305
- 65) E.M.BULEWICZ et T.M.SUGDEN, Trans.Farad.Soc. 1956,52,1475
- 66) M.A.A.CLYNE et B.A.THRUSH, Proc.Roy.Soc. 1962,A 269,404
- 67) C.P.FENIMORE et G.W.JONES, J.Phys.Chem. 1958,62,1578
- 68) C.P.FENIMORE et G.W.JONES, J.Phys.Chem. 1961,65,993
- 69) C.P.FENIMORE et G.W.JONES, J.Phys.Chem. 1958,62,693
- 70) C.P.FENIMORE et G.W.JONES, J.Phys.Chem. 1959,63,1834
- 71) R.M.FRISTROM, Science 1963,140,297
- 72) R.M.FRISTROM et A.A.WESTENBERG, "Flamme structure" Mac Graw Hill Book Company, New York 1965, p 217
- 73) J.E.BENNETT et D.R.BLACKMORE, Proc.Roy.Soc. 1968,A305,553
- 74) G.HERZBERG, "Spectra of diatomic molecules" 2<sup>e</sup> éd. Van Nostrand Company Londres, 1967 , a) p 276 ; b) p 275; c) p 501 et suivantes; d) p 409; e) p 168
- 75) J.G.CALVERT et J.N.PITTS, "Photochemistry" édité par J.Wiley and sons 1966, a) p 635 ; b) p 824
- 76) F.S.LARKIN et B.A.THRUSH, "Tenth Symposium (International) on Combustion" The Combustion Institute 1965, p 397
- 77) B.ROSEN, "Spectroscopie électronique moléculaire" dans "Encyclopedia of Physics" Volume XXVII, édité par Springer-Verlag, Berlin, 1964, p 375
- 78) G.HERZBERG et L.G.MUNDIE, J.Chem.Phys. 1940,8,263
- 79) L.FARKAS et S.LEVY, Z.Physik 1933,84,195
- 80) C.J.HALSTEAD et B.A.THRUSH, Proc.Roy.Soc. 1966,295 A, 363

- 81) M.A.A.CLYNE et B.A.THRUSH, *Disc.Rar.Soc.* 1962,33,139
- 82) C.F.BENDER et E.R.DAVIDSON, *J.Chem.Phys.* 1967,46,3313
- 83) D.R.STERN et L.LYNDS, *Journ.Electrochem.Soc.* 1958,p 676
- 84) H.E.CARLTON,J.H.OXLEY, E.H.HALL et J.M.BLOCHER, *Chem.Vapor.Deposition, Intern.Conf.* 2<sup>nd</sup> 1970,p 209
- 85) G.PANNETIER,P.GOUDMAND,O.DESSAUX et I.ARDITI, *C.R.Acad.Sci.* 1965,260,2155
- 86) G.PANNETIER,O.DESSAUX,I.ARDITI et P.GOUDMAND, *Bull.Soc.Chim.* 1966,p313
- 87) M.PBASSEZ, B.VIDALIN, O.DESSAUX et P.GOUDMAND, *C.R.Acad.Sci.* 1970,C270,377
- 88) B.VIDAL,O.DESSAUX , J.P.MARTEEL et P.GOUDMAND, *C.R.Acad.Sci.* 1969,C268,2140
- 89) A.FOWLER et C.J.BAKKER, *Proc.Roy.Soc.* 1932,A 136, 28
- 90) P.B.ZEEMAN, *Can.J.Res.* 1951,29,174
- 91) R.F.BARROW, A.R.DOWNIE et R.K.LAIRD, *Proc.Phys.Soc.* 1952,A65,70
- 92) M.M.PATEL, *Zeitschrift für Physik* 1963,173,347
- 93) N.A.NARASIMHAM et K.SRIKAMESWARAN,*Proc.Ind.Acad.Sci.* 1963,A 56, 325
- 94) K.C.JOSHI, *Zeitschrift für Physik* 1966,191,126
- 95) N.A.NARASIMHAM et T.K.SUBRAMANIAN, *Proc.Intern.Conf.On Spectroscopy,Bombay Indes*, 1967
- 96) G.PANNETIER,P.GOUDMAND, O.DESSAUX et N.TAVERNIER, *J.Chim.Phys.* 1964,395
- 97) G.PANNETIER,P.GOUDMAND,O.DESSAUX et N.TAVERNIER, *C.R.Acad.Sci.*1962,255,91
- 98) G.PANNETIER,P.GOUDMAND,O.DESSAUX et I.ARDITI, 90<sup>ème</sup> *Cong.Soc.Sav. Nice* 1965
- 99) N.NARASIMHAM et K.SRIKAMESWARAN *Proc.Ind.Acad.Sci.* 1964,A59,227
- 100) N.NARASIMHAM et K.SRIKAMESWARAN, *Nature* 1963,197,370.
- 101) J.J.SMITH et B.MEYER, *J.Mol.Spectr.*1964,14,160
- 102) M.PEYRON et LAM THANH MY, *J.Chim.Phys.* 1967,129
- 103) P.GOUDMAND et O.DESSAUX, *J.Chim.Phys.* 1967,135
- 104) B.PETROPOULOS,O.DESSAUX,D.CHAFFIOL et P.GOUDMAND, *C.R.Acad.Sci.* 1967,C265,

- 105) O.DESSAUX, Thèse d'état es Sciences Paris, 1968. n<sup>o</sup> A.D.2829
- 106) N.A.NARASIMHAM et T.K.BALASUBRAMANIAN, J.Mol.Spectr. 1971,40,511
- 107) B.PETROPOULOS, O.DESSAUX et P.GOUDMAND, C.R.Acad.Sci. 1970,C270,1223
- 108) O.DESSAUX et P.GOUDMAND, C.R.Acad.Sci. 1968,C 267,1198
- 109) B.PASCAT,D.DAUMONT, A.JENOUVRIER et H.GUENEBAUT, C.R.Acad.Sci. 1969,  
B 269,1309
- 110) K.V.SUBBARAM et D.RAMACHANDRA RAO, Technical Report n<sup>o</sup> 9/69 Department  
of Physics, Indian Institute of Technology, Kanpur 1969
- 111) P.M.MORSE, Physic.Rev. 1929,34,57
- 112) C.H.D.CLARCK, Physic.Rev. 1935,47,238
- 113) B.PASCAT, D.DAUMONT, A.JENOUVRIER et H.GUENEBAUT, C.R.Acad.Sci.1970,C270,<sup>20</sup>
- 114) D.DAUMONT, Thèse de 3<sup>e</sup> Cycle, Reims 1970
- 115) A.JENOUVRIER,D.DAUMONT et B.PASCAT, C.R.Acad.Sci. 1970,C 271,1358
- 116) K.K.YEE et W.JONES, J.Mol.Spectr. 1971,37,304
- 117) L.HARDING, W.E.JONES, K.K.YEE, A.JENOUVRIER, D.DAUMONT, B.PASCAT et  
H.GUENEBAUT, Can.J.Phys. 1971,49,2033
- 118) D.DAUMONT, A.JENOUVRIER, B.PASCAT et H.GUENEBAUT, J.Chim.Phys.1972,p 218
- 119) K.V.SUBBARAM et D.R.RAO, J.Mol.Spectr. 1970,36,163
- 120) B.VIDAL, M.P.BASSEZ et P.GOUDMAND, Chem.Phys.Letters 1970,5(7),398
- 121) C.E.MOORE "Atomic energy levels as derived from the analysis of optical  
spectra" Natl.Bur.Standards (U.S) Cir.467,Vol III (1958)
- 122) C.H.CORLISS et W.R.BOZMAN, "Experimental transition probabilities for  
spectral lines of seventy elements" N.B.S. Monographs 53 Washington D.C. 1963
- 123) R.A.YOUNG, Can.J.Chem. 1966,44,1171
- 124) C.H.DUGAN, J.Chem.Phys. 1967,47,1512
- 125) B.A.THRUSH, J.Chem.Phys. 1967,47,3691
- 126) W.R.BRENNEN et G.B.KISTIakovSKY, J.Chem.Phys.1966,44,2695
- 127) D.H.STEDMAN, J.A.MEYER et D.W.SETSER, J.Chem.Phys. 1968,48,4320
- 128) R.A.YOUNG, et R.L.SHARPLESS, Disc.Farad.Soc.<sup>19</sup>62,33,228
- 129) A.G.GAYDON, "Dissociation energies and spectra of diatomic molecules"  
Chapman and Hall (1953) p 231

