

50376  
1976

N° d'ordre : 584

60

50376  
1976  
60

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES  
DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN CHIMIE

DOCTORAT DE TROISIÈME CYCLE

(CHIMIE - PHYSIQUE)

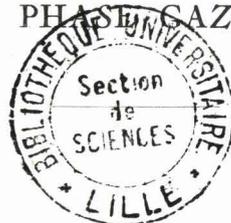
par

André HOLIN

UNE MÉTHODE DIFFÉRENTIELLE DE DOSAGE

DE L'OXYGÈNE MOLÉCULAIRE SINGULET

EN PHASE GAZEUSE



soutenue le 16 Mars 1976 devant la COMMISSION D'EXAMEN

Membres du Jury :	M. M. LUCQUIN	Président
	M. P. GOUDMAND	Examinateur
	M. B. VIDAL	Examinateur
	M. P. GODINEAU	Membre Invité

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit  
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, SAVART, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENTS HONORAIRES DE L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. J. LOMBARD.

PROFESSEURS TITULAIRES

M.	BACCHUS Pierre	Astronomie
M.	BEUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M.	BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BILLARD Jean	Physique du Solide
M.	BIAYS Pierre	Géographie
M.	BONNEMAN Pierre	Chimie Appliquée
M.	BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M.	BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M.	BOUGHON Pierre	Algèbre
M.	BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M.	CELET Paul	Géologie Générale
M.	CONSTANT Eugène	Electronique
M.	DECUYPER Marcel	Géométrie
M.	DELATTRE Charles	Géologie Générale
M.	DELHAYE Michel	Chimie Physique
M.	DERCOURT Michel	Géologie Générale
M.	DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M.	FAURE Robert	Mécanique
M.	FOURET René	Physique du Solide
M.	GABILLARD Robert	Electronique
M.	GLACET Charles	Chimie Organique
M.	GONTIER Gérard	Mécanique
M.	GRUSON Laurent	Algèbre
M.	GUILLAUME Jean	Microbiologie
M.	HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M.	LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M.	LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M.	LEBRUN André	Electronique
M.	LEHMANN Daniel	Géométrie

Mme	LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M.	MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M.	MONTREUIL Jean	Biochimie
M.	PARREAU Michel	Analyse
M.	POUZET Pierre	Analyse Numérique
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie
M.	SALMER Georges	Electronique
M.	SCHILTZ René	Physique Atomique et Moléculaire
Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M.	SEGUIER Guy	Electrotechnique
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M.	WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M.	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BODARD Marcel	Biologie Végétale
M.	BOILLET Pierre	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M.	BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M.	DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M.	DEPREZ Gilbert	Physique Théorique
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M.	GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M.	LACOSTE Louis	Biologie Végétale
Mme	LEHMANN Josiane	Analyse
M.	LENTACKER Firmin	Géographie
M.	LOUAGE Francis	Electronique
Mlle	MARQUET Simone	Probabilités
M.	MIGEON Michel	Chimie Physique
M.	MONTEL Marc	Physique du Solide
M.	PANET Marius	Electrotechnique
M.	RACZY Ladislas	Electronique
M.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M.	SLIWA Henri	Chimie Organique

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés d'Enseignement)

M.	ADAM Michel	Sciences Economiques
M.	ANTOINE Philippe	Analyse
M.	BART André	Biologie Animale
M.	BEGUIN Paul	Mécanique
M.	BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M.	BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M.	BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M.	BOSCQ Denis	Probabilités
M.	BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie

M. CARREZ Christian  
 M. CORDONNIER Vincent  
 M. COQUERY Jean-Marie  
 M<sup>lle</sup> DACHARRY Monique  
 M. DEBENEST Jean  
 M. DEBRABANT Pierre  
 M. DE PARIS Jean-Claude  
 M. DHAINAUT André  
 M. DELAUNAY Jean-Claude  
 M. DERIEUX Jean-Claude  
 M. DOUKHAN Jean-Claude  
 M. DUBOIS Henri  
 M. DYMENT Arthur  
 M. ESCAIG Bertrand  
 M<sup>e</sup> EVRARD Micheline  
 M. FONTAINE Jacques-Marie  
 M. FOURNET Bernard  
 M. FROELICH Daniel  
 M. GAMBLIN André  
 M. GOBLOT Rémi  
 M. GOSSELIN Gabriel  
 M. GRANELLE Jean-Jacques  
 M. GUILLAUME Henri  
 M. HECTOR Joseph  
 M. HERMAN Maurice  
 M. JOURNAL Gérard  
 M<sup>lle</sup> KOSMAN Yvette  
 M. KREMBEL Jean  
 M. LAURENT François  
 M<sup>lle</sup> LEGRAND Denise  
 M<sup>lle</sup> LEGRAND Solange  
 M. LEROY Jean-Marie  
 M. LEROY Yves  
 M. LHERNAFF René  
 M. LOCQUENEUX Robert  
 M. LOUCHET Pierre  
 M. MACKE Bruno  
 M. MAHIEU Jean-Marie  
 M<sup>e</sup> N'GUYEN VAN CHI Régine  
 M. MAIZIERES Christian  
 M. MALAUSSENA Jean-Louis  
 M. MESSELYN Jean  
 M. MONTUELLE Bernard  
 M. NICOLE Jacques  
 M. PAQUET Jacques  
 M. PARSY Fernand  
 M. PECQUE Marcel  
 M. PERROT Pierre  
 M. PERTUZON Emile  
 M. PONSOLLE Louis  
 M. POVY Lucien  
 M. RICHARD Alain  
 M. ROGALSKI Marc  
 M. ROY Jean-Claude  
 M. SIMON Michel  
 M. SOMME Jean  
 M<sup>lle</sup> SPIK Geneviève  
 M. STANKIEWICZ François  
 M. STEEN Jean-Pierre

Informatique  
 Informatique  
 Psycho-Physiologie  
 Géographie  
 Sciences Economiques  
 Géologie Appliquée  
 Mathématiques  
 Biologie Animale  
 Sciences Economiques  
 Microbiologie  
 Physique du Solide  
 Physique  
 Mécanique  
 Physique du Solide  
 Chimie Appliquée  
 Electronique  
 Biochimie  
 Chimie Physique  
 Géographie  
 Algèbre  
 Sociologie  
 Sciences Economiques  
 Sciences Economiques  
 Géométrie  
 Physique Spatiale  
 Physique Atomique et Moléculaire  
 Géométrie  
 Biochimie  
 Automatique  
 Algèbre  
 Algèbre  
 Chimie Appliquée  
 Electronique  
 Géographie  
 Physique Théorique  
 Sciences de l'Education  
 Physique  
 Physique Atomique et Moléculaire  
 Géographie  
 Automatique  
 Sciences Economiques  
 Physique Atomique et Moléculaire  
 Biologie Appliquée  
 Chimie Appliquée  
 Géologie Générale  
 Mécanique  
 Chimie Physique  
 Chimie Appliquée  
 Physiologie Animale  
 Chimie Physique  
 Automatique  
 Biologie  
 Analyse  
 Psycho-Physiologie  
 Sociologie  
 Géographie  
 Biochimie  
 Sciences Economiques  
 Informatique

M. THERY Pierre  
M. TOULOTTE Jean-Marc  
M. TREANTON Jean-René  
M. VANDORPE Bernard  
M. VILLETTE Michel  
M. WALLART Francis  
M. WERNIER Georges  
M. WATERLOT Michel  
Mme ZINN-JUSTIN Nicole

Electronique  
Automatique  
Sociologie  
Chimie Minérale  
Mécanique  
Chimie  
Informatique  
Géologie Générale  
Algèbre

A M E S P A R E N T S

En témoignage de reconnaissance,

A M A F E M M E

En témoignage d'affection

Ce travail a été effectué à l'Université des Sciences et Techniques de Lille dans le laboratoire de physicochimie dirigé par Monsieur le Professeur P. GOUDMAND.

Nous tenons à exprimer toute notre reconnaissance à Monsieur le Professeur GOUDMAND pour avoir su, par son enseignement, susciter notre orientation vers la spectroscopie électronique. Nous le remercions aussi pour l'attention bienveillante qu'il a toujours manifestée à l'égard de nos recherches.

Monsieur le Professeur M. LUCQUIN, de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, a accepté de présider ce jury. Nous en sommes particulièrement touché et tenons à l'assurer de notre respectueuse gratitude.

Monsieur B. VIDAL, Maître-Assistant à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, a dirigé ce travail. Il nous a fait bénéficier de son expérience et nous a soutenu de ses encouragements. Qu'il trouve ici l'expression de nos sincères remerciements.

Qu'il me soit permis aussi de remercier Monsieur GODINEAU, Ingénieur de Recherches à CDF Chimie, d'avoir bien voulu accepter de participer à ce jury.

Je ne saurais oublier mes camarades de laboratoire dont l'aide m'a été particulièrement précieuse.

J'adresse enfin mes remerciements à Mademoiselle OLIVIER qui s'est chargée de la tâche ingrate de la frappe du manuscrit.

# METHODE DE DOSAGE DIFFERENTIELLE DE L'OXYGENE MOLECULAIRE SINGULET

## INTRODUCTION

### CHAPITRE I : GENERALITES SUR L'OXYGENE MOLECULAIRE SINGULET

- I.1. Rappels sur la structure électronique et les propriétés spectroscopiques de la molécule d'oxygène.
- I.2. Transitions dans la configuration électronique la plus basse.
- I.3. L'émission bimoléculaire
- I.4. Transitions faisant intervenir un changement dans la configuration électronique.
- I.5. Transitions vibrationnelles et rotationnelles.

### CHAPITRE II : PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET CHIMIQUES DE L'OXYGENE MOLECULAIRE SINGULET.

- II.1. Réactions de désactivation
- II.2. Réactions chimiques de l'oxygène moléculaire singulet
  - II.2.1. Réactions avec l'ozone
  - II.2.2. Réactions de mise en commun d'énergie
  - II.2.3. Procédés divers de réaction
  - II.2.4. Réactions avec les hydrocarbures insaturés.
    - a) Réaction avec les diènes et les hydrocarbures aromatiques

b) Réactions avec les oléfines, formation d'hydroperoxydes allyliques

- mécanisme ène
- radical intermédiaire
- intermédiaire ionique
- intermédiaire dioxétane
- intermédiaire peroxirane

c) Réactions avec les oléfines, formation d'un dioxétane

II.3. L'oxygène moléculaire singulet dans la chimie de l'atmosphère.

### CHAPITRE III : DIFFERENTS MODES DE FORMATION DE L'OXYGENE MOLECULAIRE SINGULET

III.1. Décharge micro ondes

III.2. Méthodes chimiques de production

III.2.1. Décomposition de l'eau oxygénée

III.2.2. Décomposition des ozonides

III.2.3. Formation par recombinaison d'atomes

III.3. Photolyse de l'ozone

III.4. Formation par transfert d'énergie

III.4.1. Transfert avec l'ozone

III.4.2. Transfert avec les molécules minérales et organiques

a) molécules minérales

b) molécules organiques

III.5. Décomposition de l'ion  $O_2^-$

III.6. Décomposition des endoperoxydes

III.7. Formation de l'oxygène moléculaire singulet dans la chimie de l'atmosphère

III.7.1. Absorption directe de radiations solaire par  $O_2$

III.7.2. Production d'oxygène moléculaire singulet  
par transfert d'énergie

III.7.3. Photodécomposition de l'ozone

III.7.4. Formation d' $^1\text{O}_2$  à partir de réactions exothermiques se déroulant dans l'atmosphère.

#### CHAPITRE IV : METHODES DE DETECTION ET DE DOSAGE DE L'OXYGENE MOLECULAIRE SINGULET

##### IV.A. Méthodes utilisées

IV.A.1. Résonance paramagnétique électronique

IV.A.2. Spectroscopie de masse

IV.A.3. Calorimétrie

IV.A.4. Photoionisation

IV.A.5. Détection spectroscopique

IV.A.6. Méthodes chimiques de dosage

IV.A.6.1. Dosage par réaction avec un composé  
organique

IV.A.6.2. Dosage par l'ozone

##### IV.B. Méthodes de dosage susceptibles d'être appliquées à $\text{O}_2(^1\Delta_g)$

IV.B.1. Effusion à travers un trou capillaire

IV.B.2. Photométrie de flamme

IV.B.3. Emploi de traceurs

IV.B.4. Méthode par échantillonnage

IV.B.5. Méthode de dosage par piégeage et mesure différentielle de débits

IV.B.6. Etude expérimentale de la méthode de dosage des atomes d'hydrogène par piégeage et mesure différentielle de débits.

**CHAPITRE V : REALISATION ET MISE AU POINT DU DOSAGE DE L'OXYGENE MOLECULAIRE SINGULET**

**V.1. Création et détection de l'oxygène moléculaire singulet**

**V.1.1. Appareillage de base**

**V.1.2. Fonctionnement de l'appareillage**

**V.1.3. Observation des émetteurs**

**V.2. Mise au point de la méthode de dosage**

**V.2.1. Etude expérimentale et choix des réactants**

**V.2.2. Montage d'étude**

**V.2.3. Montage retenu pour la détermination des concentrations en oxygène singulet.**

**CHAPITRE VI : ETUDE DE LA REPRODUCTIBILITE ET DES DIVERS FACTEURS INFLUENCANT LA METHODE DE DOSAGE**

**VI.1. Exemples de courbes de dosage**

**VI.2. Etude de reproductibilité**

**VI.3. Analyse des facteurs pouvant perturber le dosage**

**VI.3.1. Le dégazage**

**VI.3.2. Le piégeage**

**VI.3.3. La stabilisation des débits**

**VI.4. Limites d'applications du système**

**VI.5. Extension de la méthode de dosage à un mélange gazeux.**

**CONCLUSION.**

## INTRODUCTION

L'ampleur des problèmes posés par la pollution atmosphérique n'est apparue que dans les dernières décennies, lorsque, à la combustion du charbon, vint peu à peu s'ajouter l'utilisation des dérivés du pétrole. Les rejets de l'industrie et de la consommation domestique s'accrurent alors dans des proportions jamais atteintes. C'est ainsi que vers 1940, dans le bassin de Los Angeles en Californie, on a commencé à déceler un type particulier de nuisance dû au "brouillard photochimique". Plusieurs chercheurs tels HAAGEN-SMIT, MIDDLETON et BLACET établirent que ce dernier était provoqué par l'action de la lumière du soleil sur les gaz d'échappement des véhicules à moteur, sur les hydrocarbures et les oxydes d'azote présents dans l'atmosphère.

Depuis, ce phénomène a fait l'objet d'études approfondies. Mais, en dépit de toutes les recherches et des progrès réalisés dans ce domaine, nous sommes encore loin d'avoir acquis une connaissance complète des effets physiques, chimiques, biologiques et médicaux du "brouillard photochimique" sur l'homme et son environnement.

Néanmoins, on sait que la molécule d'oxygène dans ses états électroniquement excités les plus bas, symbolisés par  $O_2(^1\Delta_g)$  et  $O_2(^1\Sigma_g)$ , intervient dans les phénomènes de pollution urbaine. L'oxygène moléculaire singulet agit, en effet, sur les composés organiques présents dans l'atmosphère pour donner des peroxydes et hydroperoxydes très toxiques. Ces corps instables se décomposent. Ils donnent naissance à des radicaux libres qui peuvent servir d'étape intermédiaire à d'autres processus photochimiques, comme par exemple la photoconversion de NO en  $NO_2$ .

L'oxygène moléculaire singulet, important photo et phyto oxydant, semble jouer également un grand rôle dans la pathologie de l'homme et des animaux (la possibilité de formation de cancer de la peau par des teintures photosensibilisées est à l'étude (4)).

Un travail bibliographique approfondi nous a montré que les vitesses de formation des peroxydes sont loin d'être concordantes selon les auteurs. Cela provient notamment de la disparité des méthodes de dosage de l'oxygène moléculaire singulet actuellement utilisées. Ces méthodes, en effet, sont lourdes et lentes. Elles ne permettent souvent qu'une appréciation relative des concentrations d'espèces.

Le but de notre travail a été de mettre au point, en utilisant certaines techniques déjà appliquées à d'autres espèces instables, une méthode de dosage permettant une évaluation précise des concentrations en oxygène singulet dans un milieu réactionnel.

CHAPITRE I

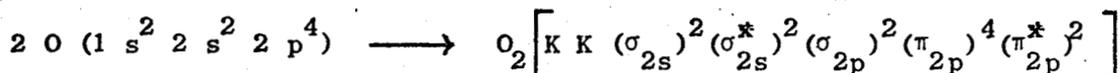
GENERALITES

SUR L'OXYGENE MOLECULAIRE SINGULET

GENERALITES SUR L'OXYGENE MOLECULAIRE SINGULET

I - 1. RAPPELS SUR LA STRUCTURE ELECTRONIQUE ET LES PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES DE LA MOLECULE D'OXYGENE (1)

La molécule d'oxygène a la configuration électronique suivante (voir diagramme fig. 1) :



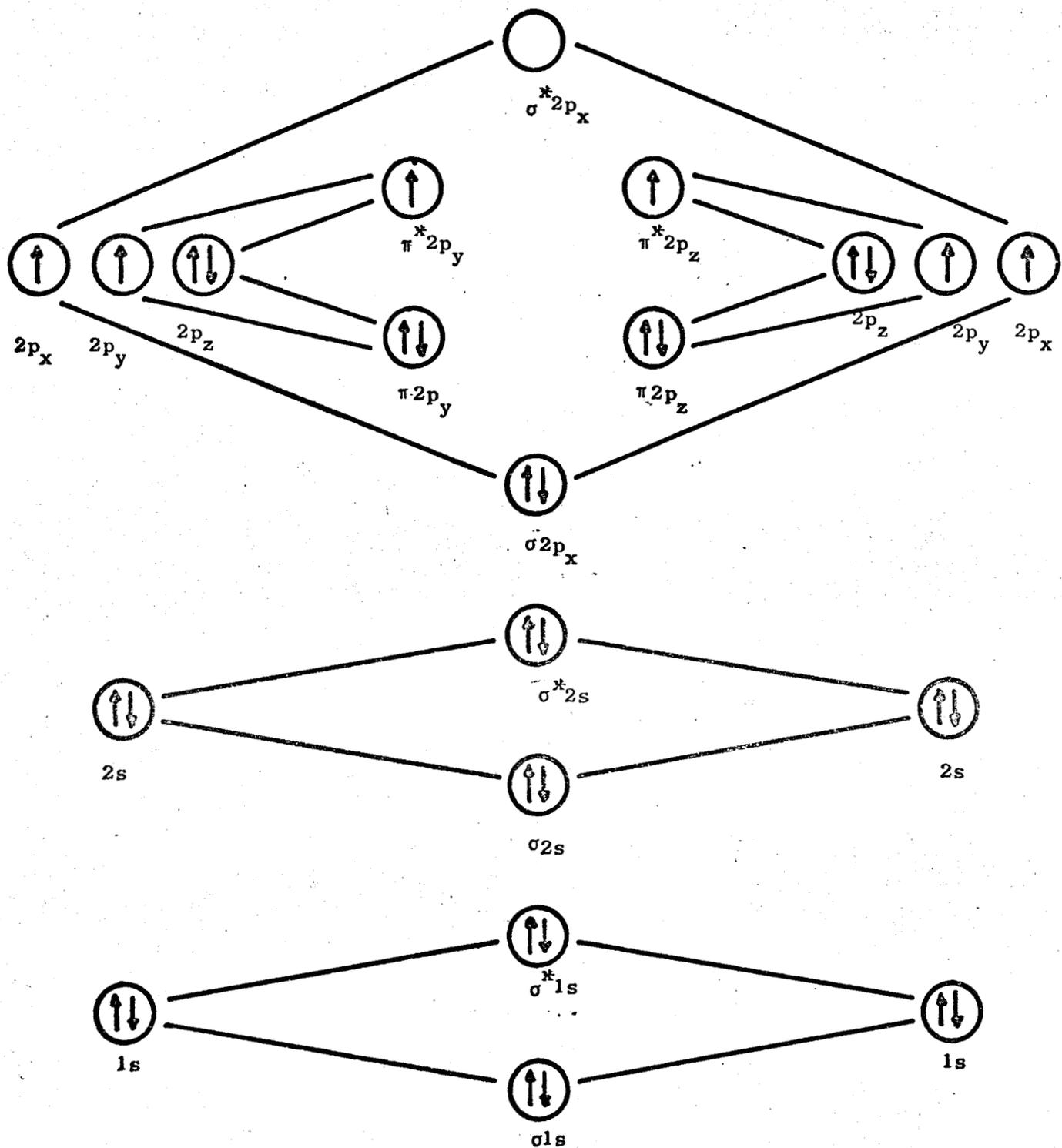
Les deux électrons célibataires occupent les orbitales antiliantes dégénérées  $\pi_{2p_y}^*$  et  $\pi_{2p_z}^*$  et leurs spins sont parallèles.

A cet arrangement des électrons correspond l'état triplet fondamental de plus basse énergie ( $^3 \Sigma^-_g$ ). (L'état triplet peut donner trois états possibles correspondant à des composantes du moment angulaire de spin de + 1, - 1, et 0, quand un champ magnétique important est appliqué).

La notation  $\Sigma$  indique que l'oxygène a un nuage électronique ayant une symétrie cylindrique.

I - 2. TRANSITIONS DANS LA CONFIGURATION ELECTRONIQUE LA PLUS BASSE

La configuration électronique la plus basse de l'oxygène peut exister dans trois états :  $^3 \Sigma^-_g$ ,  $^1 \Delta_g$  et  $^1 \Sigma^+_g$ . La différence d'énergie potentielle avec l'état fondamental est de 0,97 eV (22,5 kcal) pour  $\text{O}_2$  ( $^1 \Delta_g$ ) et de 1,62 eV (37,5 kcal) pour  $\text{O}_2$  ( $^1 \Sigma^+_g$ ), alors qu'elle se situe au-dessus de 4,23 eV (98 kcal) pour les autres états excités (2).



Orbitale atomique

Orbitale moléculaire

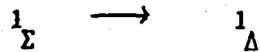
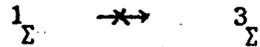
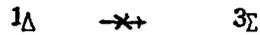
Orbitale atomique

Figure 1

Configuration électronique de l'oxygène moléculaire à l'état fondamental ( ${}^3\Sigma_g^-$ )



Les règles de sélection ne permettent que les transitions ne faisant pas intervenir un changement de multiplicité (3)



La transition vers l'état fondamental étant de ce fait interdite, l'oxygène moléculaire ( ${}^1\Delta g$ ) a une durée de vie assez longue (de l'ordre de 0,05 à 0,5 s à pression atmosphérique (4)). C'est cette longue durée de vie, ajoutée à sa grande stabilité et sa facilité de réagir avec certaines classes de composés organiques qui font de l'oxygène moléculaire ( ${}^1\Delta$ ) un important photo-oxydant.

L'état ( ${}^1\Sigma$ ) se désactive facilement par transition vers l'état ( ${}^1\Delta$ ) ou par collision sur les parois ou avec des espèces comme  $O_2$  ou  $H_2O$  (5) et intervient beaucoup moins dans les processus chimiques de l'atmosphère.

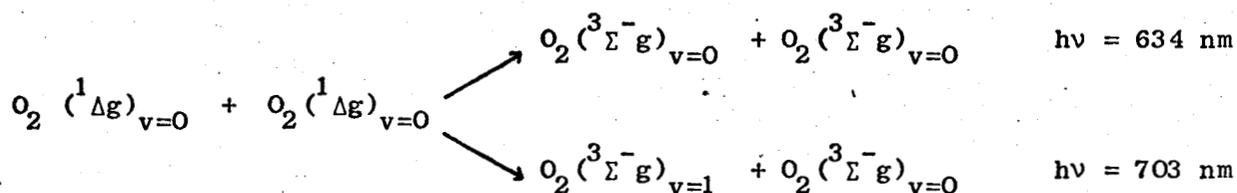
Nous nous intéressons donc essentiellement à l'oxygène moléculaire ( ${}^1\Delta g$ )

### I - 3. L'EMISSION BIMOLECULAIRE

Quand la concentration en oxygène moléculaire ( ${}^1\Delta g$ ) est assez élevée, un procédé de "mise en commun" d'énergie, due aux collisions entre deux molécules d'oxygène excité peut se produire.

Dans ce phénomène, l'énergie électronique des deux molécules qui sont entrées en collision apparaît sous la forme d'un photon unique.

Ce processus bimoléculaire est responsable de l'émission rouge observée à l'oeil nu quand  $O_2$  ( ${}^1\Delta g$ ) est créé chimiquement au sein d'une solution  $H_2O_2 - Cl_2$  (4) ou par une décharge de micro-ondes.



On n'a pas encore établi si les molécules ( $^1\Delta_g$ ) forment "un dimère stabilisé" ou si elles réagissent réciproquement à travers un complexe de collision (6).

Dans tous les cas, le processus est si efficace que l'émission à 634 nm est souvent utilisée pour calculer la concentration relative des molécules d' $\text{O}_2 (^1\Delta_g)$ .

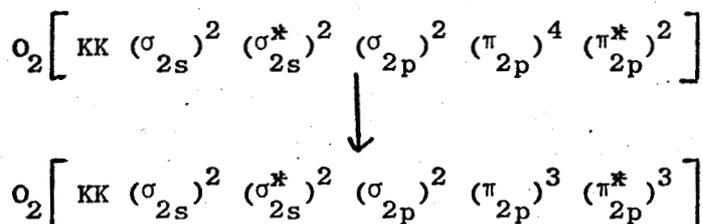
Bien que moins intenses on peut aussi observer des émissions bimoléculaires autres que celles attribuables à deux molécules d'oxygène dans un état ( $^1\Delta_g$ ) (7).

Complexe	$\lambda$ nm	*
$^1\Delta_g \quad ^3\Sigma^-_g$	1270	(1580)
$^1\Delta_g \quad ^1\Delta_g$	634	(703)
$^1\Delta_g \quad ^1\Sigma^+_g$	477,3	
$^1\Sigma^+_g \quad ^3\Sigma^-_g$	762	
$^1\Sigma^+_g \quad ^1\Sigma^+_g$	361,2	(380,8)

\* Ces longueurs d'onde entre parenthèses sont celles pour lesquelles un des  $\text{O}_2 (^3\Sigma^-_g)$  formé est dans son niveau vibrationnel  $v'' = 1$ .

I - 4. TRANSITIONS FAISANT INTERVENIR UN CHANGEMENT DANS LA CONFIGURATION ELECTRONIQUE

La première configuration électronique excitée est due au transfert d'un électron d'une orbitale  $\pi_{2p}$  à une orbitale  $\pi_{2p}^*$ .



Six états peuvent provenir de cette configuration :  $^1\Sigma_u^+$ ,  $^1\Sigma_u^-$ ,  $^3\Delta_u$ ,  $^3\Sigma_u^+$ ,  $^3\Sigma_u^-$ ,  $^1\Delta_u$ . (1, 2, 3).

La transition permise  $^3\Sigma_g^- \rightleftharpoons ^3\Sigma_u^-$  est responsable des fortes bandes d'absorption de SCHUMANN RUNGE dans l'ultra-violet entre 200 et 175,1 nm (8). Les bandes convergent à 175,1 nm. Ce sont ces transitions qui empêchent les rayonnements correspondants de traverser l'atmosphère.

La mise en évidence des cinq autres états prévus est rendue difficile par le fait qu'ils ne peuvent évoluer vers l'état fondamental que par des transitions interdites. Les bandes résultantes sont très faibles. On peut arriver à les observer dans les radiations solaires. Elles apparaissent en dessous de 300 nm, dans une région où l'ozone atmosphérique absorbe fortement.

Pourtant, l'utilisation d'une cellule de grande longueur a permis la détection des bandes de HERTZBERG entre 240 et 270 nm (9). Elles appartiennent à la transition  $^3\Sigma_g^- \rightarrow ^3\Sigma_u^+$  et sont  $10^{-6}$  fois plus faibles que les bandes de SCHUMANN.

De même, le travail avec des cellules d'absorption de 800 nm (10) a conduit à la découverte de deux très faibles bandes, dans la même région, qui appartiennent aux transitions :



La courbe d'énergie potentielle (fig. 2) de la molécule d'oxygène indique la position des différents états.

Il est à noter que la dissociation de l'espèce  $^3\Sigma_u^-$  donne un atome normal d'oxygène  $^3P$  et un atome excité d'oxygène  $^1D$  (1, 2, 3).

#### I - 5. TRANSITIONS VIBRATIONNELLES ET ROTATIONNELLES

L'absence de spectre de vibration de l'oxygène dans la région I R provient de la symétrie de la molécule diatomique.  $O_2$  ne possède pas de dipole électrique permanent. Une très faible absorption est observée dans l'oxygène hautement comprimé ainsi que dans l'oxygène liquide (ceci est probablement dû aux dipôles momentanée produits par collisions). La polarisabilité des molécules change durant les transitions vibrationnelles et par suite il existe un spectre Raman.

Dans le domaine Hertzien, une très faible absorption est mise en évidence à une longueur d'onde de 2 cm. Ceci est la conséquence de l'interaction de la radiation avec le dipole magnétique de la molécule. Les transitions avec l'état fondamental triplet sont affectées par changement de l'orientation du moment électronique de spin en respectant le moment angulaire de la molécule.

L'étude rapide de la structure électronique de la molécule d'oxygène montre que celle-ci pourra avoir, tant dans son état fondamental que dans ses états excités, des propriétés réactionnelles très spécifiques. Nous allons nous intéresser ici particulièrement au comportement chimique des espèces singulets.

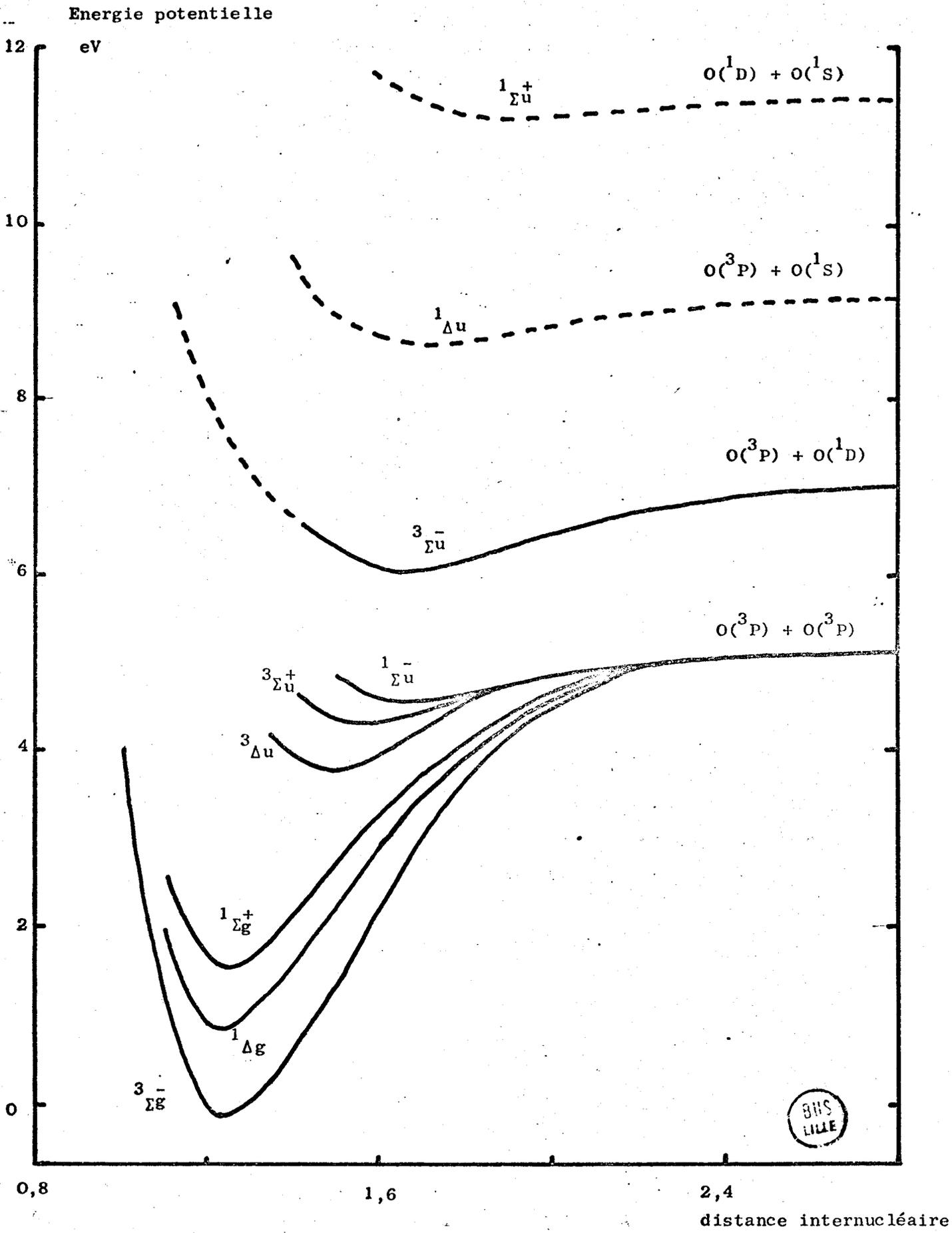


Figure 2 (7)

Courbe d'énergie potentielle des états excités observés de l'oxygène

CHAPITRE II

PROPRIETES

PHYSICO-CHIMIQUES ET CHIMIQUES

DE L'OXYGENE MOLECULAIRE SINGULET

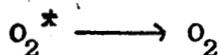
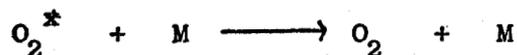
PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET CHIMIQUES

DE L'OXYGENE MOLECULAIRE SINGULET

Avant d'aborder l'étude du comportement de l'oxygène moléculaire singulet vis-à-vis des espèces chimiques présentes dans l'atmosphère, il convient auparavant d'examiner ses possibilités de désactivation ainsi que, d'une manière générale, ses propriétés chimiques et physico-chimiques.

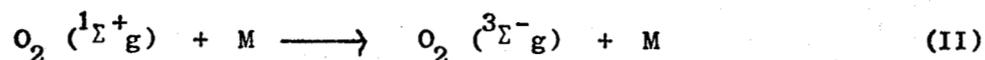
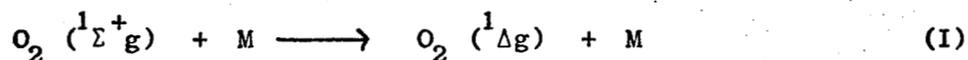
II - 1. REACTIONS DE DESACTIVATION

Une molécule électroniquement excitée peut perdre son énergie en phase gazeuse, par collision "non réactive" soit avec d'autres corps, soit sur des surfaces.



Les résultats des études relevés dans la littérature sont groupés dans le tableau I. La caractéristique immédiate de ces données est que les constantes de vitesse pour la désactivation de  $O_2 (^1\Sigma^+g)$  sont souvent  $10^3$  à  $10^4$  soit plus élevées que celles relatives à  $O_2 (^1\Delta g)$ .

L'oxygène ( $^1\Sigma^+g$ ) peut se désactiver suivant deux mécanismes :



Réactants	kq ( $^1\Sigma_g$ ) $1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Réf	kq ( $^1\Delta_g$ ) $1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Réf
$\text{O}_2$	$9,0 \times 10^4$	75	$1,4 \times 10^3$	81
	$6,0 \times 10^4$	76		
	$6,0 \times 10^4$	77		
	$2,7 \times 10^5$	78		
$\text{N}_2$	$1,2 \times 10^6$	75	$< 6,0 \times 10$	81
	$1,3 \times 10^6$	76		
	$1,3 \times 10^6$	77		
	$1,1 \times 10^6$	78		
	$2,1 \times 10^5$	79		
$\text{CO}_2$	$1,8 \times 10^8$	75	$2,3 \times 10^3$	81
	$1,2 \times 10^8$	77		
	$2,6 \times 10^8$	78		
	$2,3 \times 10^7$	79		
$\text{CO}$	$1,8 \times 10^6$	75		
	$1,9 \times 10^6$	77		
	$2,6 \times 10^6$	78		
	$1,5 \times 10^6$	79		
$\text{H}_2\text{O}$	$5,3 \times 10^8$	79	$9,0 \times 10^3$	81
	$2,0 \times 10^9$	78		
	$3,2 \times 10^9$	80		
$\text{H}_2$	$6,6 \times 10^8$	78		
	$6,6 \times 10^8$	80		
$\text{NH}_3$	$5,2 \times 10^7$	78		
	$1,5 \times 10^8$	80		
$\text{CH}_4$	$6,6 \times 10^6$	80		
	$6,6 \times 10^7$	78		
$\text{He}$	$6,0 \times 10^4$	78		
	$6,0 \times 10^5$	79		
$\text{Ar}$	$1,9 \times 10^6$	79	$< 1,2 \times 10^2$	81



TABLEAU I

Le premier procédé est dû à une transition permise entre les états ( $^1\Sigma^+g$ ) et ( $^1\Delta g$ ), donc rapide. Dans la réaction II,  $O_2$  ( $^1\Sigma^+g$ ) est désactivé vers l'état fondamental triplet. Ce mécanisme est théoriquement interdit par la règle de conservation du spin.

La désactivation de  $O_2$  ( $^1\Delta g$ ) par des gaz inertes donne la réaction suivante :

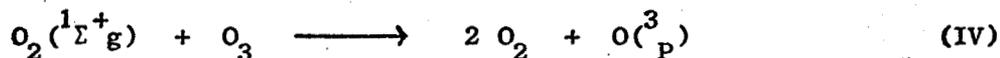
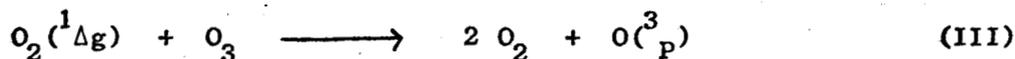


La transition de l'état  $^1\Delta$  vers l'état  $^3\Sigma$  étant interdite,  $O_2$  ( $^1\Delta g$ ) se désactive plus difficilement que  $O_2$  ( $^1\Sigma^+g$ ). Il est intéressant de remarquer que  $O_2$ , désactive bien plus facilement  $O_2$  ( $^1\Delta g$ ) que  $N_2$ .

## II - 2. REACTIONS CHIMIQUES DE L'OXYGENE MOLECULAIRE SINGULET

### II - 2.1. Réactions avec l'ozone :

L'oxygène moléculaire singulet réagit avec l'ozone pour donner de l'oxygène atomique

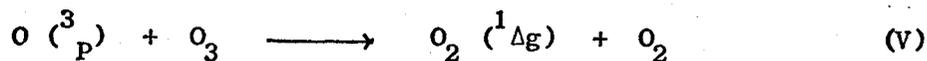


La première réaction est endothermique (2 kcal/mole) alors que la deuxième est exothermique (13 kcal/mole).

Plusieurs résultats intéressants résultent de l'étude de ces deux types de réactions.

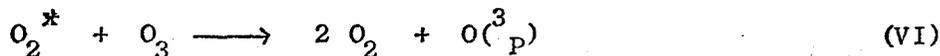
BADER et OGRYZLO (82) trouvèrent que l'addition d'ozone à un courant d'oxygène excité, les atomes d'oxygène ayant été éliminés par HgO, diminuait la concentration de  $O_2$  ( $^1\Sigma^+g$ ) d'un facteur supérieur à 10 et conduisait à la formation d'oxygène atomique. D'autre part, ils constatèrent que l'intensité de l'émission bimoléculaire à  $\lambda = 634$  nm et  $\lambda = 703$  nm, paradoxalement augmentait.

Ils avancèrent alors l'hypothèse de la réaction V



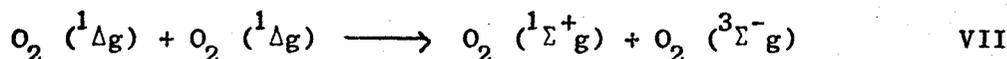
Cette explication est douteuse dans la mesure où l'addition d'eau éliminant 99 % de  $O_2(^1\Sigma^+g)$ , on remarque que les atomes d'oxygène sont encore produits. Ces derniers semblent donc formés dans la réaction III par la dissociation de  $O_3$  avec  $O_2(^1\Delta_g)$  bien que  $[O_2(^1\Delta_g)]$  augmente lors de l'addition de l'ozone. Il est cependant évident que les réactions IV et V ne peuvent expliquer ces résultats surprenants (7).

La première information quantitative relative à la réaction de  $O_2$  excité avec  $O_3$  est obtenue par MATHIAS et SCHIFF (83). Ils suivent la formation de  $[O_3]$  par spectroscopie de masse dans un système contenant  $O$ ,  $O_2$  et  $O_2^*$ , et trouvent une constante de vitesse  $k_{VI} = 9.10^6 \text{ l mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .



La concentration en  $O_2(^1\Delta_g)$  étant très supérieure à celle de  $O_2(^1\Sigma^+g)$ , la constante de vitesse est assimilée à celle de  $O_2(^1\Delta_g)$ .

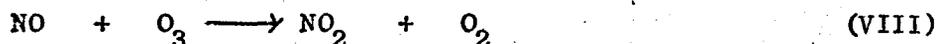
MARCH, FURNIVAL et SCHIFF (84) approfondissent ce travail en mesurant simultanément  $[O_2(^1\Sigma^+g)]$  (émission à  $\lambda = 762 \text{ nm}$ ) et  $[O_3]$  (absorption à  $\lambda = 253,7 \text{ nm}$ ). Quand une petite quantité d'ozone est introduite  $[O_2(^1\Sigma^+g)]$  diminue rapidement de 15 % environ de sa valeur d'origine ; mais pour des temps de réaction plus longs, elle augmente alors de 50 %. De plus il est à noter que  $[O_2(^1\Sigma^+g)]$  décroît rapidement en fonction du temps tandis que celle de  $O_3$  diminue longtemps après que  $[O_2(^1\Sigma^+g)]$  ait atteint une valeur très basse. De toutes ces considérations il résulte que, d'une part, il y a dans le milieu une autre espèce réactive que  $O_2(^1\Sigma^+g)$  qui consomme  $O_3$ , et d'autre part, que  $O_2(^1\Sigma^+g)$  est régénéré dans le système. Ces deux observations coïncident avec la production de  $O_2(^1\Delta_g)$  dans la décharge.  $O_2(^1\Delta_g)$  peut réagir avec  $O_3$  (réaction III) ou produire  $O_2(^1\Sigma^+g)$  par un procédé de mise en commun d'énergie (VII)



MARCH trouve par extrapolation une valeur de  $k_{IV} = 4.10^8 \text{ l mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Des études plus récentes ont permis la détermination directe des constantes de vitesse  $k_{III}$  et  $k_{IV}$ . Mc NEAL et COOK (85) suivent la concentration de  $O_2(^1\Delta_g)$  par photoionisation. En présence d'ozone,  $O_2(^1\Delta_g)$  décroît par un mécanisme de premier ordre. La réaction du deuxième ordre (VII) intervient donc très peu dans la consommation de  $O_2(^1\Delta_g)$ . Si on suppose que la diminution de  $[O_2(^1\Delta_g)]$  est due uniquement à la réaction III,  $k_{III}$  vaut entre 1 et  $2 \cdot 10^6$  l mole<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. Cette valeur est considérablement plus faible que celle trouvée par MATHIAS et SCHIFF (83). Le système réactionnel utilisé par ces derniers est, particulièrement vulnérable à l'interférence avec la réaction V. En effet, la valeur maximum de  $[O_3]$ , sur laquelle les calculs sont basés, est du même ordre que celle de  $O_2(^1\Sigma^+_g)$  dans la décharge. CLARK et WAYNE (86) ont calculé une valeur de  $k_{III} = 2,1 \pm 0,6 \cdot 10^6$  l mole<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> par photoionisation de  $O_2(^1\Delta_g)$ . Les atomes d'oxygène présents dans la décharge créent une concentration constante en ozone. La détermination de  $[O_2(^1\Delta_g)]$  due à la réaction III peut donc être déterminée. Une valeur identique a été obtenue par WAYNE et PITTS (87) en mesurant l'intensité à  $\lambda = 1270$  nm en présence d'ozone.

Il semble donc qu'une valeur de  $k_{III} = 2 \times 10^6$  l mole<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> soit correcte. On peut comparer cette constante de vitesse à celle relative à la réaction entre l'oxyde nitrique et l'ozone.



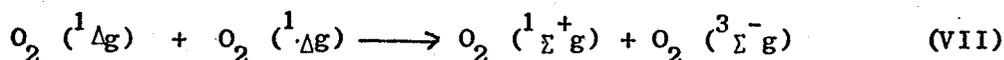
Ce processus est très rapide et très important dans la pollution photochimique de l'air :  $k_{VIII} = 1,2 \times 10^7$  l mole<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> (88).

IZOD et WAYNE (76) ont utilisé une méthode photochimique pour créer  $O_2(^1\Sigma^+_g)$  dans des conditions où  $[O_2(^1\Delta_g)]$  est si faible que la contribution de la réaction VII à  $[O_2(^1\Sigma^+_g)]$  est négligeable. Il est possible dans ce système de mesurer directement la constante de vitesse  $k_{IV}$ . On trouve une valeur  $k_{IV} = 4,26 \pm 0,5 \cdot 10^9$  l mole<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> qui est 10 fois plus grande que celle donnée par MARCK (84).

Il semble raisonnable d'adopter une valeur  $k_{IV} = 10^9 \text{ l mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Dans ce cas la consommation de  $O_3$  peut être déterminée largement par la réaction IV plutôt que par la réaction III, même si  $[O_2 (^1\Sigma^+g)] \ll [O_2 (^1\Delta g)]$ . Le rapport de  $[O_2 (^1\Sigma^+g)]$ ,  $[O_2 (^1\Delta g)]$  dépendra essentiellement de la quantité de  $O_2 (^1\Sigma^+g)$  éliminé par  $O_3$ . Ce rapport est cependant affecté par la concentration initiale de  $O_2 (^1\Sigma^+g)$  avant l'addition de l'ozone, pour  $[O_3]$  et par le temps de réaction.

## II - 2.2. Réaction de mise en commun d'énergie

a) Le procédé de mise en commun d'énergie



a déjà été signalé dans ce qui précède. Il joue, en effet, un certain rôle dans la formation de  $O_2 (^1\Sigma^+g)$  pour des systèmes contenant  $O_2 (^1\Delta g)$ .

b) L'addition de dioxyde d'azote à un courant d' $O_2 (^1\Delta g)$  et d' $O_2 (^1\Sigma^+g)$ , produite par décharge de microondes à travers un courant d'oxygène, n'affecte pas la concentration des différentes espèces excitées. Cependant, BADER et OGRYZLO (82) ont montré que l'addition de grandes quantités de  $NO_2$  provoque une chimiluminescence verdâtre qui masque la faible émission bimoléculaire rouge. Les caractéristiques du spectre de la radiation sont identiques à celles de l'émission (O + NO) chimiluminescente de l'air, bien que les atomes d'oxygène aient été éliminés. L'addition de vapeur d'eau, qui désactive  $O_2 (^1\Sigma^+g)$ , supprime le phénomène :  $O_2 (^1\Sigma^+g)$  joue donc un rôle important.

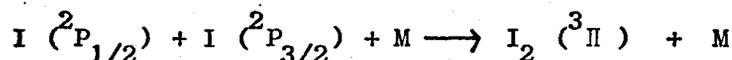
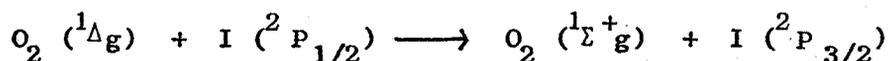
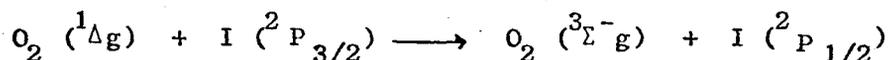
L'émission a lieu à une longueur d'onde  $\lambda = 480 \text{ nm}$  tandis que la somme des énergies d'excitation de  $O_2 (^1\Delta g)$  et  $O_2 (^1\Sigma^+g)$  est équivalente à la longueur d'onde  $\lambda = 476,1 \text{ nm}$ . De ce fait on peut supposer que les deux espèces interviennent dans l'excitation de  $NO_2$ .



Cette conclusion est étayée par des mesures cinétiques qui montrent que l'intensité de l'émission est proportionnelle à  $[O_2 (^1\Delta g)]^3$ . Comme

$[O_2 (^1\Sigma^+g)]$  est proportionnelle à  $[O_2 (^1\Delta g)]^2$  dans un système gazeux excité, nous avons bien  $[NO_2^*]$  proportionnelle à  $[O_2 (^1\Delta g)] [O_2 (^1\Sigma^+g)]$

c) L'addition de vapeur d'iode à un courant d'oxygène excité s'accompagne d'une intense émission jaune. L'examen spectroscopique de la radiation indique que cette émission provient du système  $^3\Pi \longrightarrow ^1\Sigma$  de  $I_2$  ainsi que de la transition  $^2P_{1/2} \longrightarrow ^2P_{3/2}$  relative à l'atome d'iode à  $\lambda = 1320$  nm. Le spectre moléculaire de bandes s'étend principalement dans l'infra rouge. La chimiluminescence n'est pas due aux traces d'atomes d'oxygène puisqu'elle persiste après que ces derniers aient été éliminés par l'addition d'un excès de  $NO_2$ . Par contre la suppression de  $O_2 (^1\Sigma^+g)$  par introduction d' $H_2O$ , éteint l'émission (79). L'oxygène excité est produit dans le système car l'intensité de la bande d'émission à  $\lambda = 762$  nm est 10 fois supérieure à la normale quand  $I_2$  est introduit dans le flux gazeux.  $I (^2P_{1/2})$  a une énergie potentielle d'environ 21,7 kcal/mole, de ce fait il peut être excité par transfert d'énergie à partir de  $O_2 (^1\Delta g)$ . WAYNE (7) propose le mécanisme suivant :



bien qu'il n'explique pas pourquoi l'addition d' $H_2O$  éteint l'émission alors qu'elle ne désactive pas d'autre espèce que  $O_2 (^1\Sigma^+g)$ .

### II - 2.3. Procédés divers de réaction

Deux autres réactions de chimiluminescence, impliquant un mécanisme de transfert d'énergie, ont été étudiées par FONTIJN et VREE (89) à des pressions de quelques millitoires.

L'addition de triméthylaluminium à un courant d' $O_2$  excité, (les atomes d'oxygène ayant été éliminés par  $HgO$ ) provoque une chimiluminescence

interne. La présence d' $H_2O$  n'affecte pas l'émission. Il semble donc que  $O_2$  ( $^1\Delta_g$ ) joue un certain rôle dans ce système. Il est à remarquer que ce phénomène est observé si on lache du triméthylaluminium dans la haute atmosphère (90). On ne relève aucun travail expérimental permettant d'identifier avec certitude la nature de l'émetteur.

FONTIJN et VREE (89) ont travaillé également sur la chimiluminescence provoquée par l'addition de  $B_2H_6$  à un flux d'oxygène gazeux. Les bandes  $BO_{\alpha^-}$  ( $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma$ ) sont responsables de ce phénomène. Dans ce cas cependant, la présence d'atomes d'oxygène est nécessaire. En effet les derniers réagissent avec  $B_2H_6$  et produisent  $BH_2$  qui se combine préférentiellement avec  $O_2$  ( $^1\Delta_g$ ) pour donner  $BO$  ( $A^2\Pi$ ).

#### II - 2.4. Réactions avec les hydrocarbures insaturés

Il n'existe aucune preuve concernant la réaction de l'oxygène ( $^1\Sigma^+_g$ ) sur les oléfines (7, 24). Dans la plupart des cas il semble que ce soit l'espèce ( $^1\Delta_g$ ) qui réagit. En effet  $O_2$  ( $^1\Sigma^+_g$ ) se désactive facilement par collision tandis que  $O_2$  ( $^1\Delta_g$ ) est beaucoup moins sensible. De plus la durée de vie de  $O_2$  ( $^1\Sigma^+_g$ ), que ce soit en phase liquide (estimée à  $10^{-10}$  s) (24), ou en phase gazeuse, est beaucoup trop courte pour pouvoir espérer réagir avec les oléfines. Enfin, KHAN et KEARNS (24, 7) ont montré, en se basant sur le diagramme de corrélation, que pour des réactions d'addition "concertées" d'oxygène singulet sur une double liaison, seul  $O_2$  ( $^1\Delta_g$ ) et non pas  $O_2$  ( $^1\Sigma^+_g$ ) peut réagir.

Une multitude d'études diverses sur les réactions chimiques de  $O_2$  ( $^1\Delta_g$ ) avec les hydrocarbures insaturés a déjà été publiée (4, 5, 7, 24, 29 à 46).

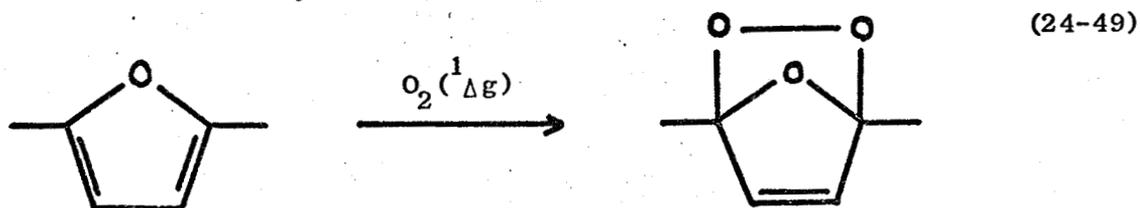
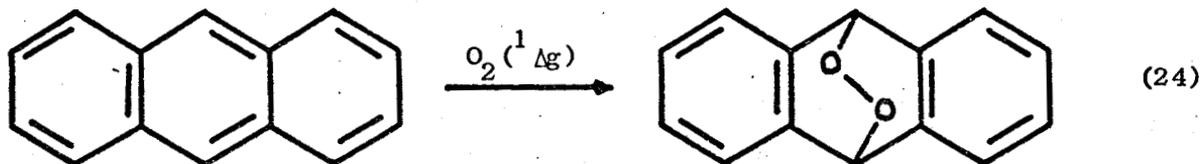
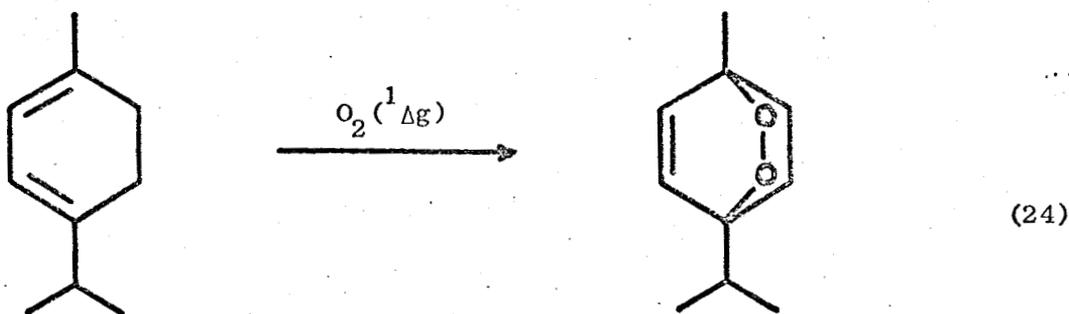
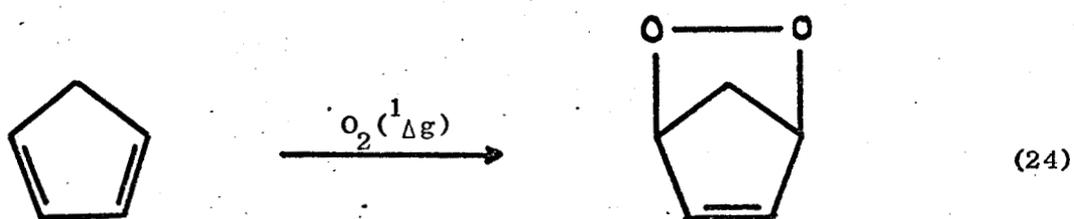
Il existe trois principaux types de réactions :

- Réactions avec les diènes et les hydrocarbures aromatiques
- Réactions avec les oléfines - formation d'hydroperoxydes allyliques
- Réactions avec les oléfines - formation de dioxétanes.

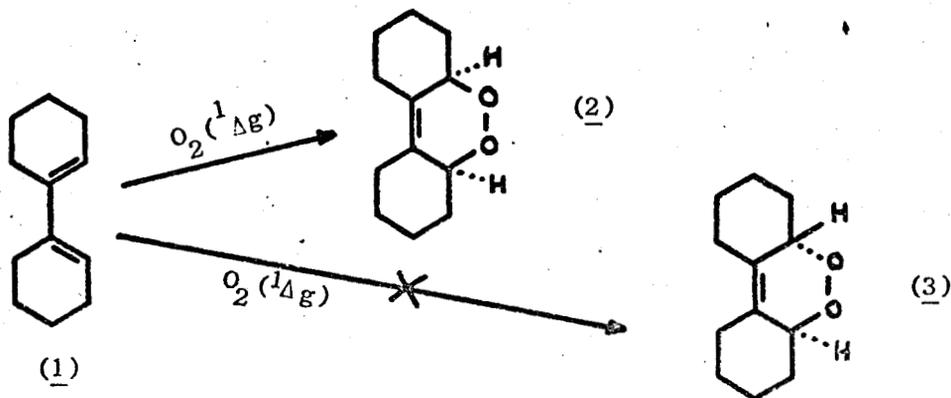
a) Réactions avec les diènes et les hydrocarbures aromatiques

(7, 24, 40, 47, 48, 49).

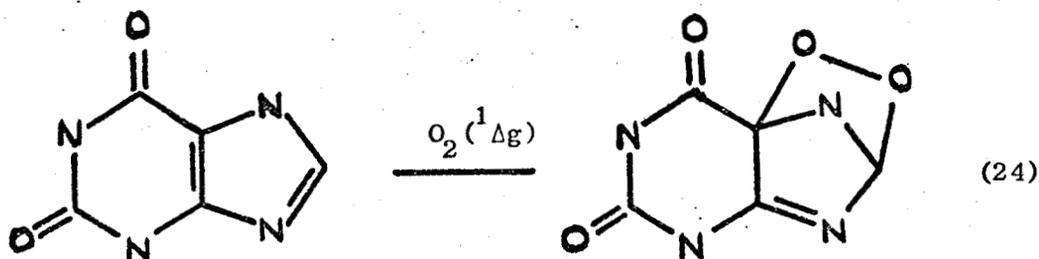
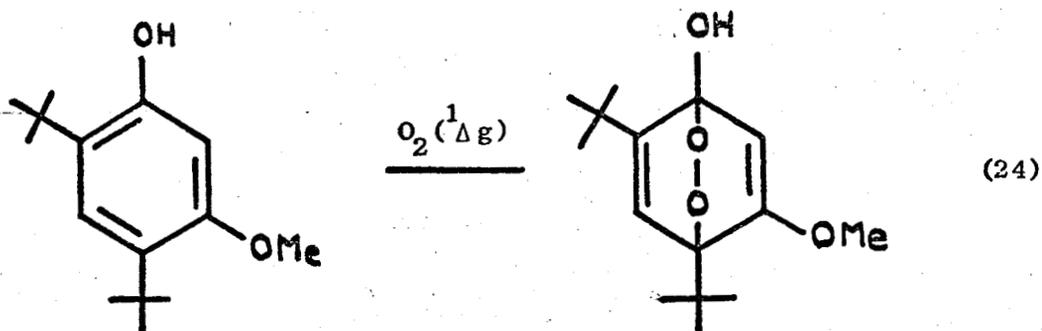
Avec des accepteurs comme des diènes cis, ou des hydrocarbures aromatiques, l'oxygène singulet apparaît comme un très bon diénoophile. Ces réactions donnent lieu à des additions du type DIELS-ALDER (1, 4 addition).

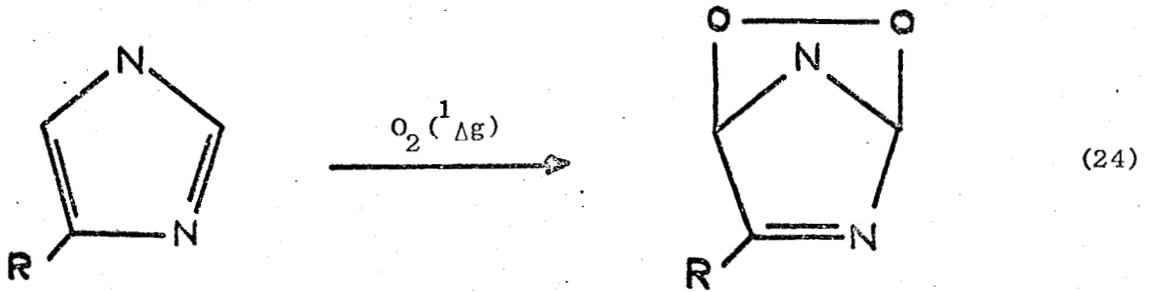
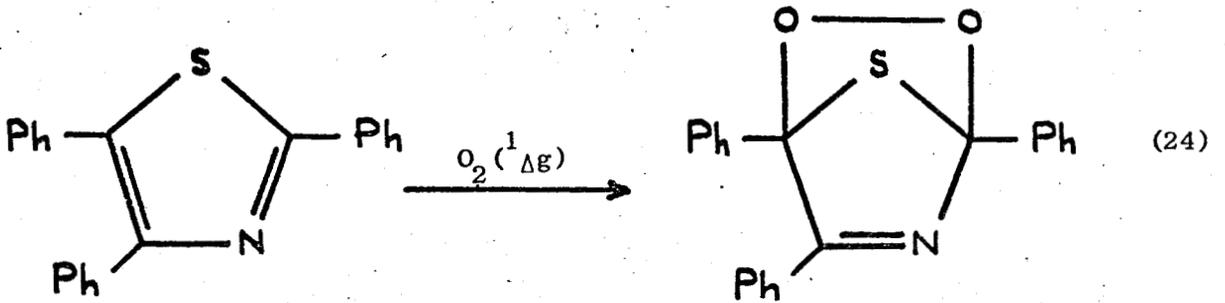
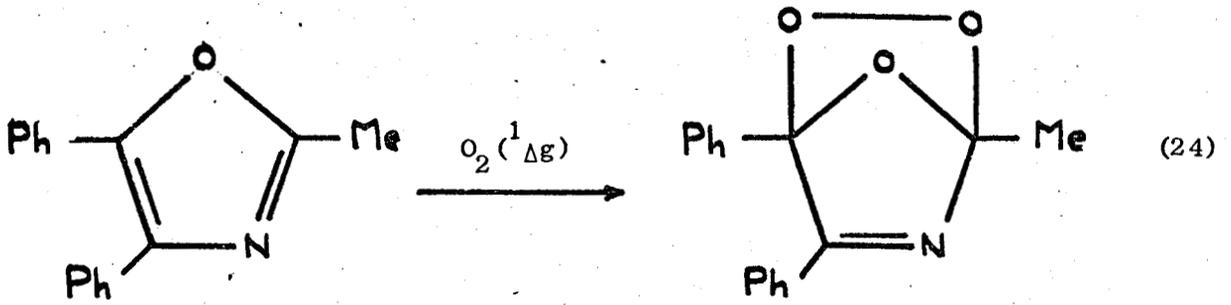


En général les molécules qui réagissent très bien dans les réactions DIELS-ALDER, le font également avec l'oxygène singulet. L'étude de la réaction de l'oxygène ( $^1\Delta_g$ ) sur la cis 1,1' bicyclohexenyl (1) prouve le caractère concerté de la réaction d'addition. Le corps formé est exclusivement le cis peroxyde (2). Le produit trans (3) qui aurait pu être synthétisé par une réaction non concertée en deux étapes, et faisant intervenir un diradical comme intermédiaire est éliminé expérimentalement (24).



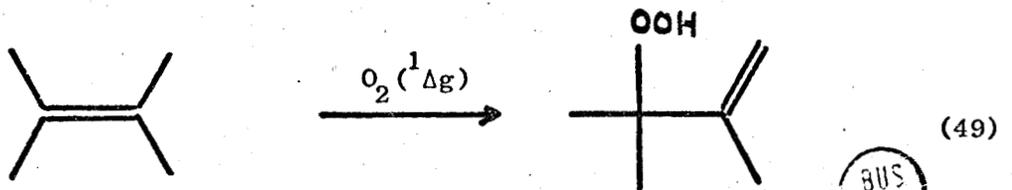
Enfin l'oxygène moléculaire singulet peut également subir une réaction d'addition concertée avec des benzènes substitués ou des hydrocarbures aromatiques hétérocycliques (24).

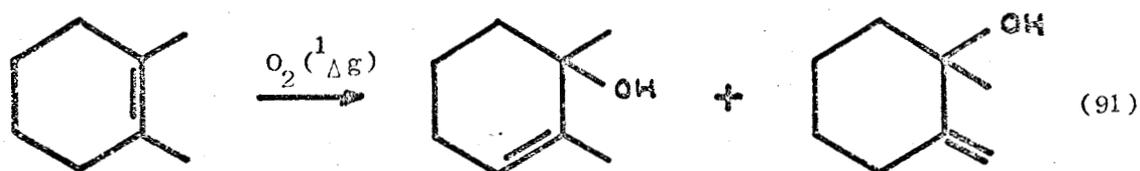
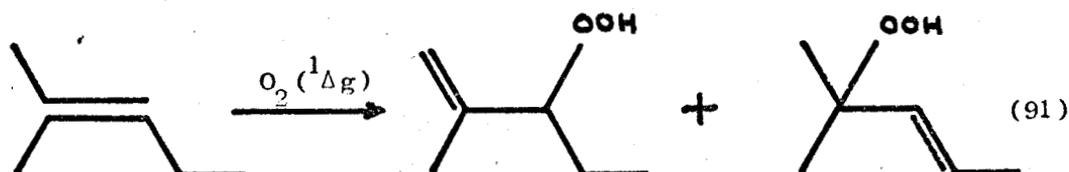
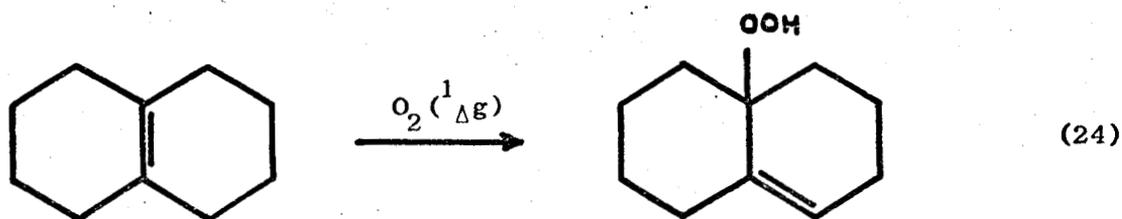




b) Réactions avec les oléfines - formation d'hydroperoxydes allyliques  
(7, 24, 40, 47, 48, 49).

Le second type de réactions concernant l'oxygène moléculaire singulet est la réaction "ène". Dans ce cas  $O_2(^1\Delta g)$  réagit avec les oléfines pour former un hydroperoxyde allylique.

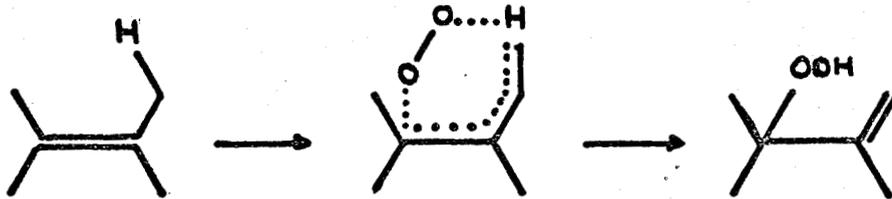




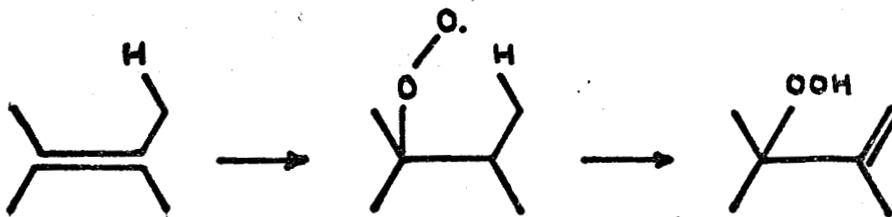
Depuis plusieurs années, la connaissance de ces réactions semblait bien établie. Mais de récentes observations expérimentales tendent à mettre en doute les résultats acquis (7). Nous allons essayer de passer en revue les différents mécanismes susceptibles d'intervenir dans les réactions de l'oxygène avec les oléfines.

- Le mécanisme par permutation circulaire d'électrons

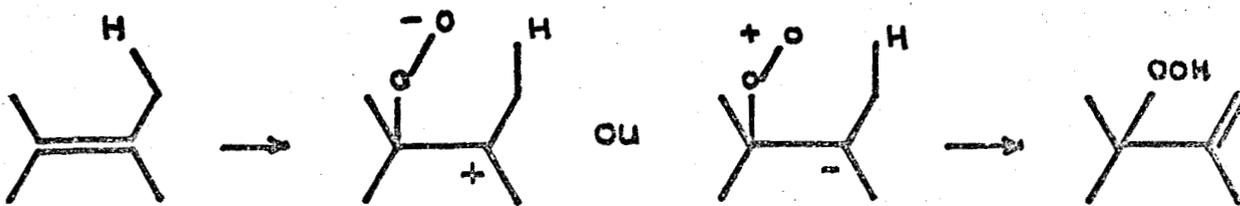
Le mécanisme couramment employé par la plupart des auteurs est une addition concertée de l'oxygène sur l'oléfine identique à celle proposée pour la réaction par permutation circulaire d'électrons.



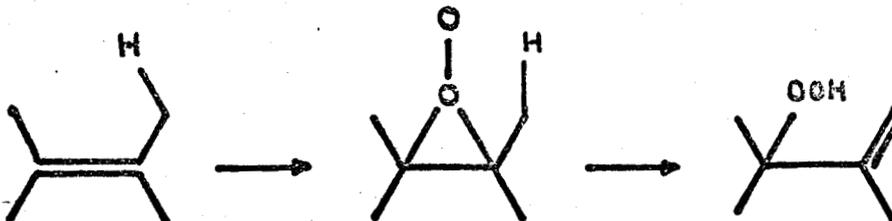
mécanisme par permutation circulaire d'électrons



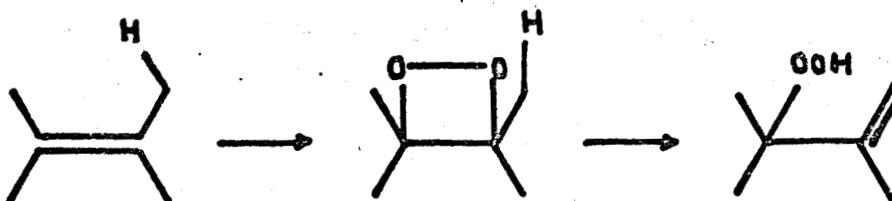
intermédiaire radical



intermédiaire ionique



intermédiaire peroxyrane

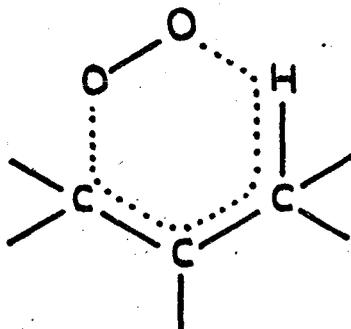


intermédiaire dioxétone



Mécanismes possibles pour l'addition concertée de  $O_2$  ( $\Delta g$ ) sur les oléfines

L'état de transition pour cette réaction est indiqué dessous :



Ce mécanisme est attrayant car il tient compte de la stéréochimie de la réaction, de l'absence des effets dus aux substituants et du solvant. De plus il est compatible avec les proportions d'hydroperoxydes secondaires tertiaires produits et les effets des substituants alkyl. La non réactivité du norbornène est expliquée par ce mécanisme. Il n'est cependant pas évident que l'excellente corrélation entre les vitesses d'oxydation par peracides et la photooxydation découlent exactement de ce phénomène.

Les études des azides ne sont pas, d'une manière précise, compatibles avec le mécanisme par permutation circulaire d'électrons. Ce dernier ne fait pas intervenir un réel intermédiaire chimique comme les autres procédés. Il est difficile de voir pourquoi l'azide devrait inhibiter la formation des produits normaux d'une réaction de l'oxygène singulet et conduirait au lieu de cela à la formation d'azidohydroperoxydes.

- Intermédiaire radical

Le mécanisme qui fait intervenir un radical intermédiaire semble pouvoir être éliminé facilement par l'évidence expérimentale. Les pièges à radicaux ne trempent pas les réactions de l'oxygène singulet qui sont, en fait, concertées. Il n'y a, ni effet du type MARKOVNIKOV, ni corrélation entre les vitesses relatives de photo oxygénation et de réaction avec les radicaux (92).

- Intermédiaire ionique

L'implication des intermédiaires ioniques dans les réactions de l'oxygène singulet peut être généralement écartée. Expérimentalement, on constate que les effets de solvant sont faibles et ne correspondent pas

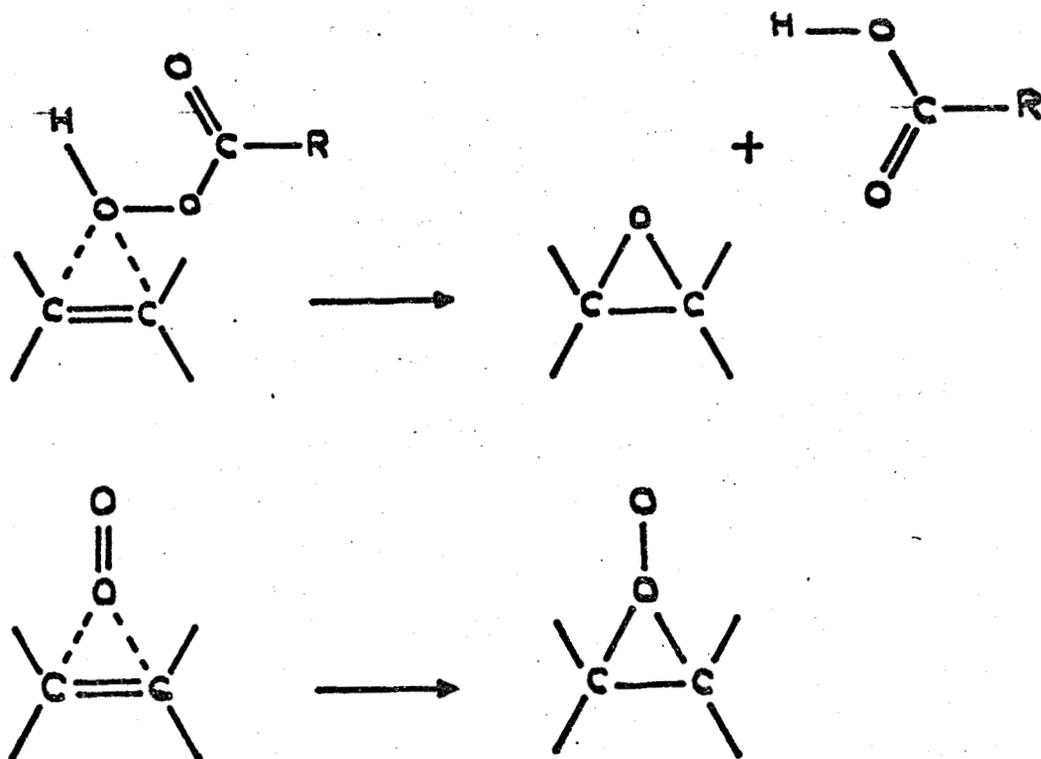
à ceux attendus en fonction de la polarité. L'absence des effets dus aux substituants dans l'oxygénation de stilbènes substitués élimine la participation d'intermédiaires ioniques (91).

- Intermédiaire dioxétane

Les dioxétanes sont formés dans les réactions de l'oxygène singulet avec certaines oléfines. On a pu, cependant, montrer qu'ils ne peuvent servir d'intermédiaires dans la formation d'hydroperoxydes allyliques. Ceci pourra être illustré par la décomposition thermique du dioxétane du tétraméthyléthylène qui donne uniquement de l'acétone et ne conduit pas à un hydroperoxyde allylique (93, 94).

- Intermédiaire péroxirane

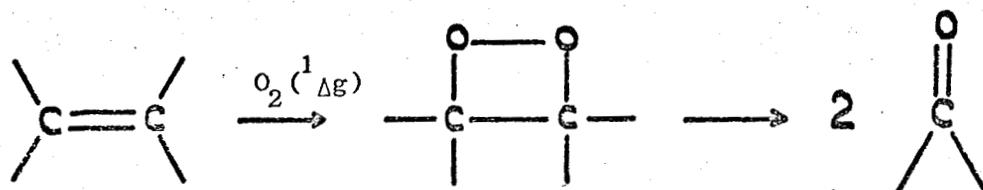
Le mécanisme le plus compatible avec toutes les observations expérimentales est celui qui fait intervenir un péroxirane ou un perepoxyde comme intermédiaire. L'excellente corrélation entre les vitesses d'oxydation des oléfines par les peracides et celles de leur réaction avec l'oxygène singulet peut se prévoir par la similitude des deux mécanismes (92).



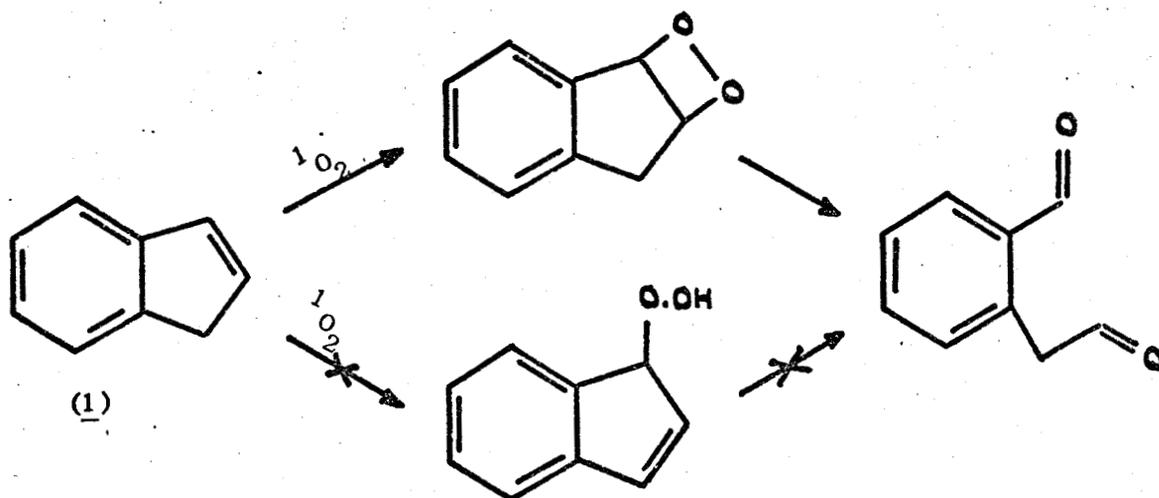
D'autres observations expérimentales tels le manque d'effets de substituant, l'évidence d'un mécanisme concerté, la stéréochimie, l'absence d'effets MARKOVNIKOV, ne permettent pas d'éliminer totalement la présence de peroxyrane intermédiaire. La non réactivité du norbornène peut s'expliquer par le défaut d'hydrogène allylique piégeable et l'instabilité présumée de l'intermédiaire peroxyrane.

c) Réactions avec les oléfines - formation d'un dioxétane

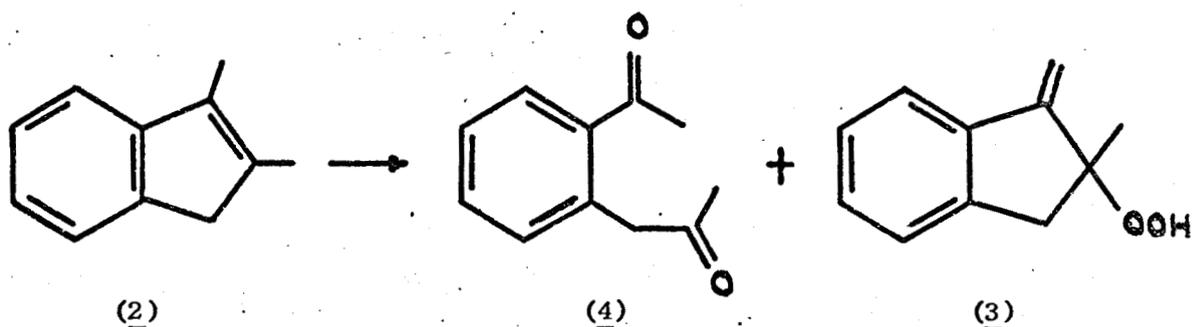
L'oxygène moléculaire singulet peut réagir suivant une 1,2 cycloaddition avec les oléfines. Le dioxétane, relativement instable, formé se "coupe" alors pour donner des groupements carbonyles. (24, 33, 43, 47, 126).



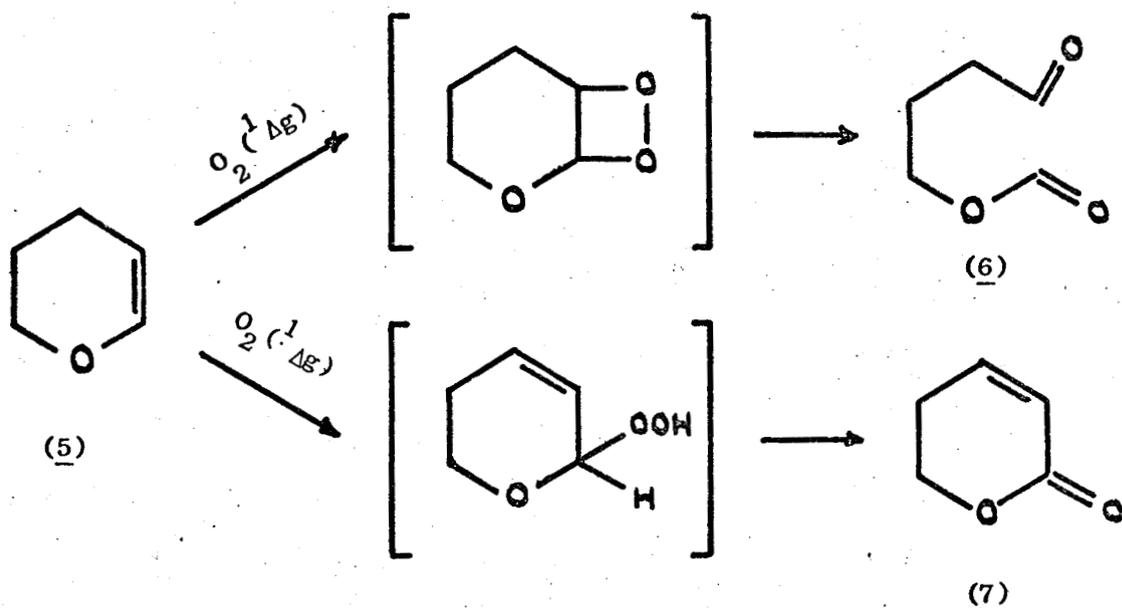
L'importance d'un intermédiaire dioxétane dans les réactions de l'oxygène singulet avec les hydrocarbures insaturés riches en électrons a maintenant été démontrée. Tout d'abord un dioxétane stable a été préparé (93, 94) ce qui prouve son existence. Ensuite, on a établi que l'aldéhyde, seul produit formé dans la photo oxygénation de l'indène (1), ne provient pas du réarrangement d'un hydroperoxyde allylique instable (95).



Une preuve supplémentaire, contre cette dernière supposition, est donnée par la photo oxygénation du diméthyl indène (2) qui produit à la fois un hydroperoxyde allylique (3) et une dicétone (4) (96).

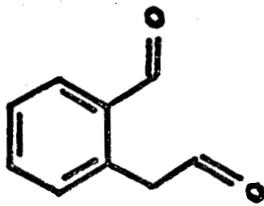
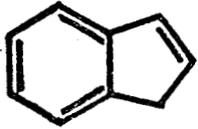


Généralement les procédés conduisant à un dioxétane ou à un mécanisme du type permutation circulaire d'électrons comme intermédiaire sont en compétition (47). La photooxygénation du dihydropyrane (5) donne à la fois un aldéhydoformate (6) et un dihydropyrone (7).

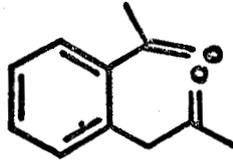
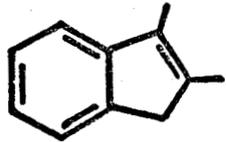


Accepteurs

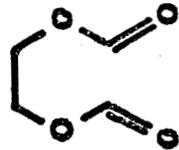
Produits d'addition



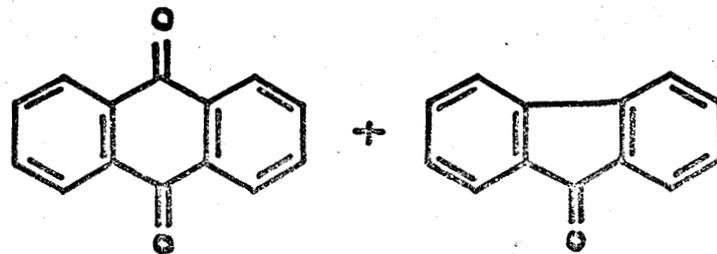
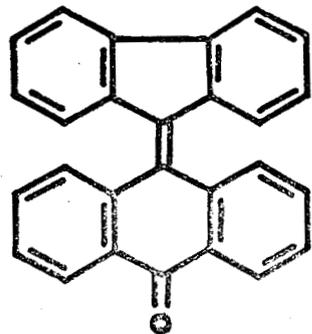
(95 - 96)



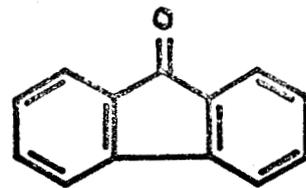
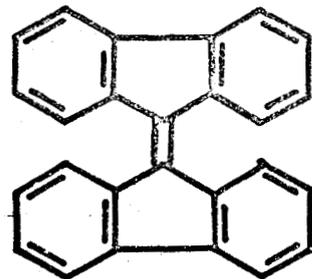
(95 - 96)



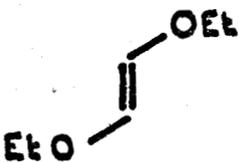
(96)



(97)



(98)



(99)



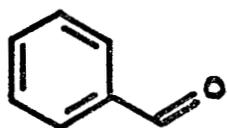
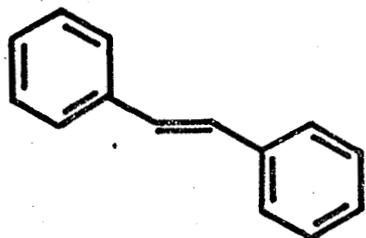
(47)

Exemples d'oléfines riches en électrons qui réagissent avec  $O_2$  ( $\Delta$ g) pour donner des carbonyles.

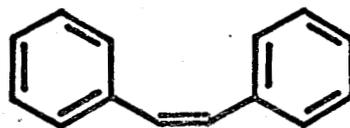


Accepteurs

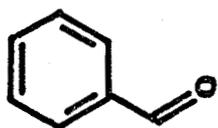
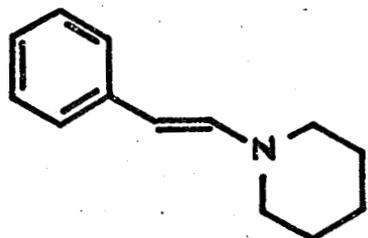
Produits d'addition



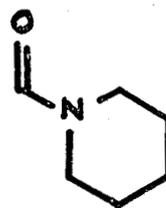
+



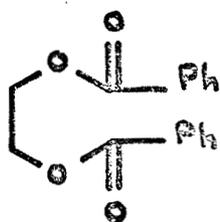
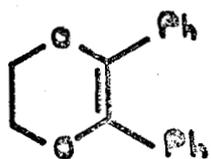
(96)



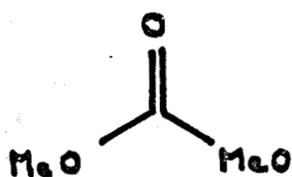
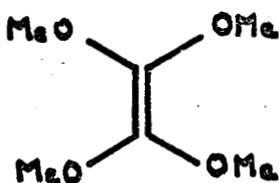
+



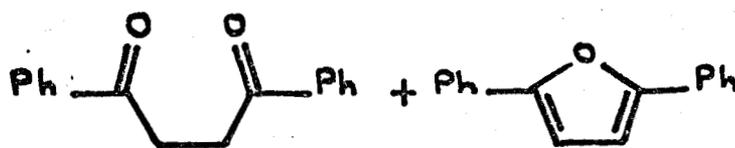
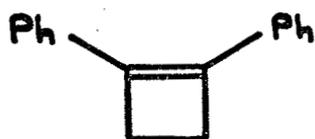
(127)



(47)



(101)



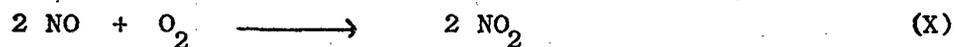
(100)

### II - 3. L'OXYGENE MOLECULAIRE SINGULET DANS LA CHIMIE DE L'ATMOSPHERE

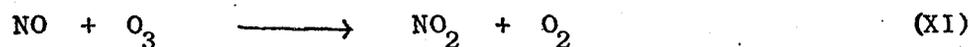
La pollution des atmosphères urbaines est un problème dont l'étude prend une importance croissante. La compréhension de la chimie de ces atmosphères contaminées est devenue nécessaire pour pouvoir contrôler et limiter ce phénomène. L'étude du "brouillard photochimique", particulièrement dense dans le bassin de Los Angelès, a permis de mieux connaître les mécanismes des réactions et le rôle joué par l'oxygène moléculaire singulet dans la haute et basse atmosphère.

En début de matinée, dans les villes comme Los Angelès, il y a une augmentation caractéristique des concentrations en oxyde nitrique et en hydrocarbures. Ceci est dû au trafic automobile. Après le lever du soleil, la concentration en NO diminue et est remplacée par le dioxyde d'azote. Quand tout l'oxyde nitrique est consommé, l'ozone commence à apparaître. Au même moment une grande variété de composés chimiques sont produits. Parmi ceux-ci trois irritent particulièrement les yeux : le formaldéhyde, l'acroléine et les nitrates de peroxyacétyle (PAN). Des résultats similaires ont été observés en laboratoires en irradiant des mélanges d'air, d'oxyde nitrique et de gaz d'échappement des voitures (fig. 3 et 4).

L'oxydation de l'oxyde nitrique en dioxyde d'azote est un phénomène intéressant. La réaction (X) n'est pas assez rapide, une fois



NO dilué dans l'atmosphère, pour justifier l'augmentation de la concentration en NO<sub>2</sub>. Par contre, le fait que O<sub>3</sub> n'apparaît pas avant que la totalité de NO ait disparu prouve que la réaction (XI) relativement rapide est



la principale source de consommation de l'ozone (même si ce n'est pas le seul procédé d'oxydation de NO et NO<sub>2</sub>).

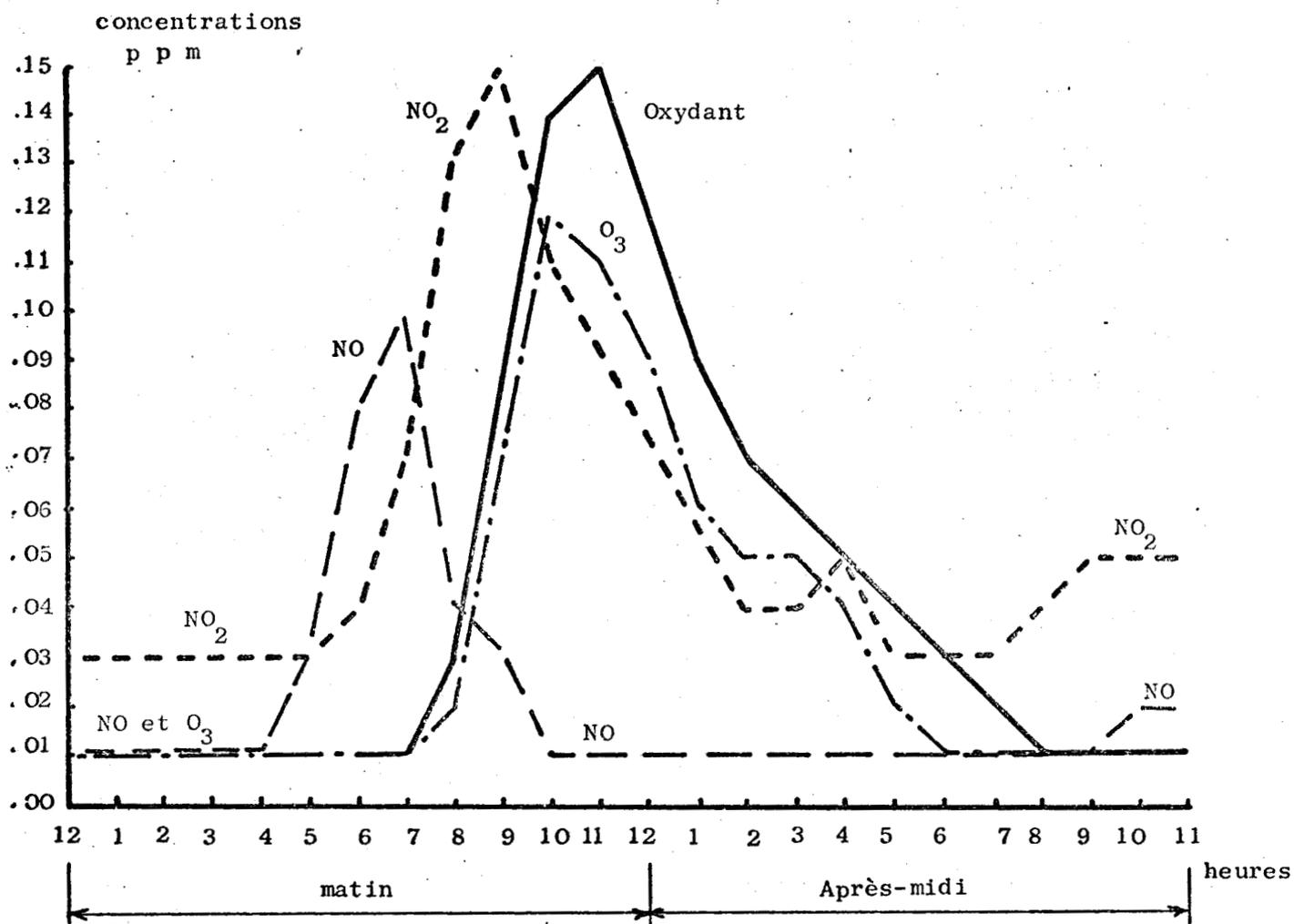


Figure 3.

Variation journalière des concentrations de quelques polluants à Los Angelès (juillet 19 - 1965) (103).



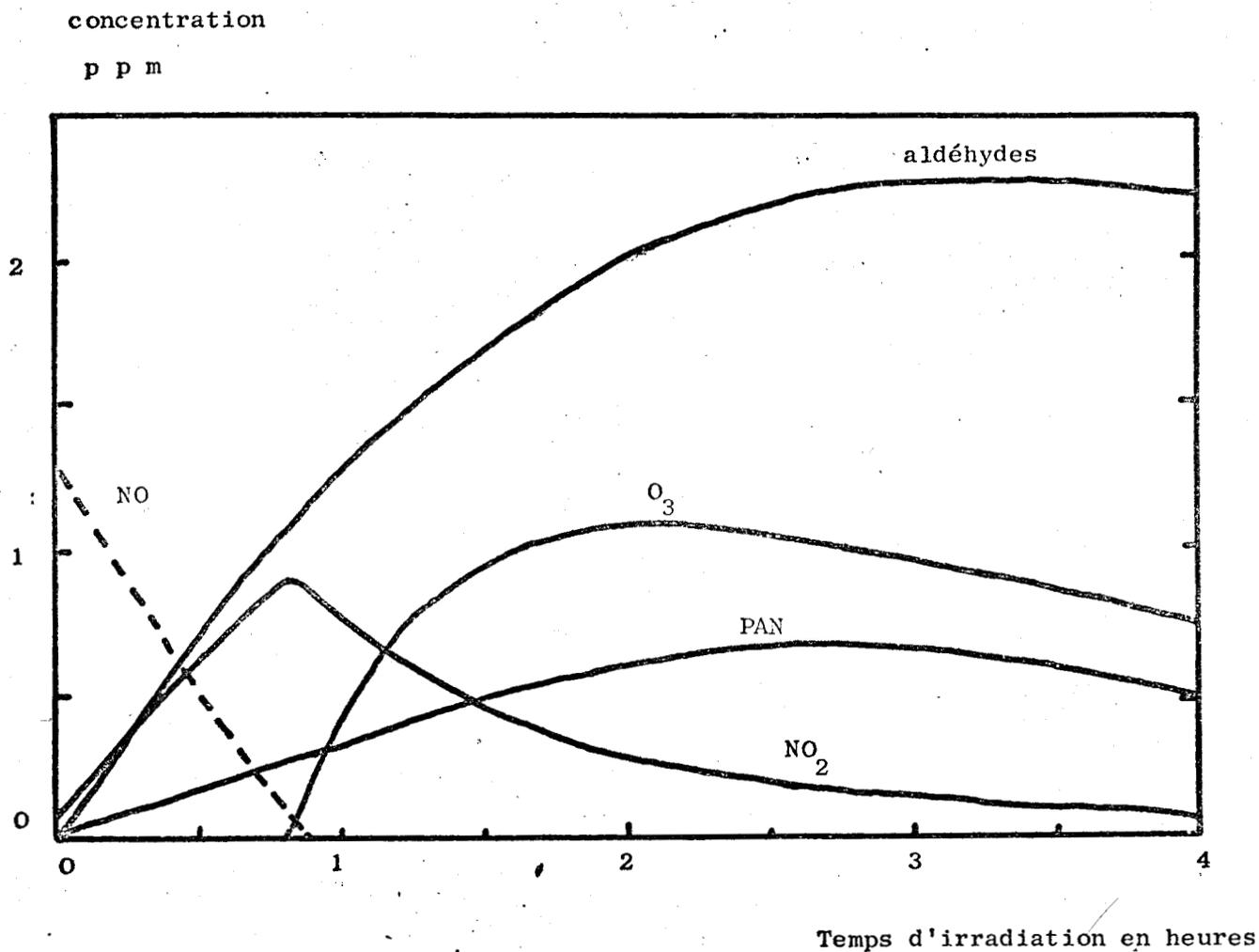
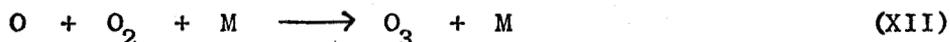


Figure 4.



Variation avec le temps des concentrations des composants dans un mélange irradié de gaz d'échappement d'automobile et d'air (104).

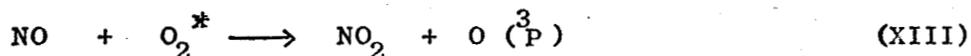
L'ozone est certainement produit par la réaction (XII)



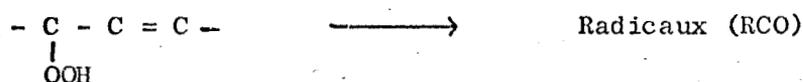
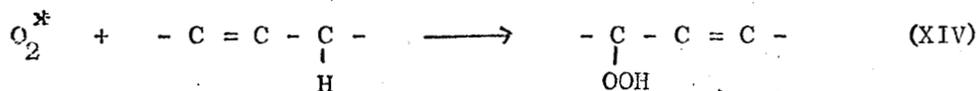
tandis que l'oxygène atomique provient de la photolyse de NO<sub>2</sub>.

Il est maintenant important de voir si l'oxygène moléculaire singulet prend part à l'oxydation de NO et NO<sub>2</sub>.

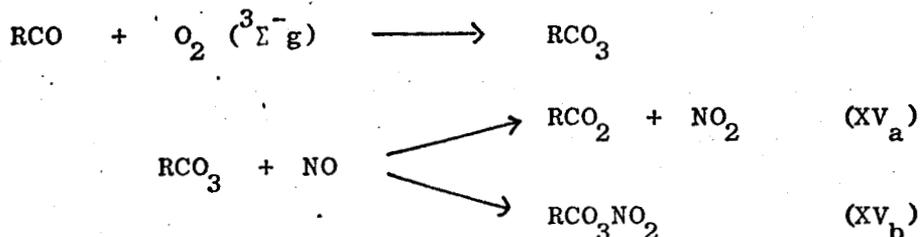
La réaction directe (XIII) est endothermique, même pour O<sub>2</sub> (<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup><sub>g</sub>)



PITTS (105) a suggéré que la réaction est indirecte et fait intervenir l'hydroperoxyde formé par l'addition de l'oxygène singulet sur une oléfine



Une fois les radicaux tel RCO formés, ils peuvent participer à des réactions dont le mécanisme est couramment accepté pour la conversion de NO en NO<sub>2</sub>.



La réaction (XV<sub>a</sub>) représente la dernière étape du procédé d'oxydation (bien qu'il soit concevable que RCO<sub>2</sub> puisse réagir aussi avec NO, dans ce cas une oxydation en chaîne peut se produire).

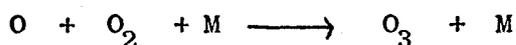
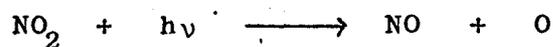
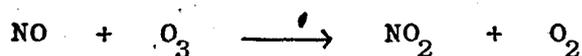


La réaction (XV<sub>b</sub>) est probablement relativement rare et conduit aux nitrates de peroxyacyle (PAN) présents dans les atmosphères polluées. Ce schéma réactionnel a l'avantage de faire intervenir les oléfines dans le procédé d'oxydation, ce qui est en accord avec les observations expérimentales (104).

L'oxygène moléculaire singulet semble être un oxydant possible pour l'oxyde nitrique en présence des oléfines. Il est alors nécessaire de voir si ce dernier peut être produit dans la basse atmosphère à des vitesses suffisantes pour pouvoir réagir. Des travaux récents ont montré que l'oxygène singulet pouvait être la conséquence de la photolyse de l'ozone, (4, 61, 11, 12, 13) de la réaction  $\text{NO} + \text{O}_3$  (4, 61) et d'un mécanisme de transfert d'énergie (14, 7) (4, 61). Nous l'examinerons dans la partie suivante. Ces deux premiers procédés font intervenir l'ozone ce qui est un peu gênant car ce dernier doit être déjà présent avant l'oxydation par l'oxygène singulet.

Par contre le mécanisme faisant intervenir un transfert d'énergie d'une molécule excitée à l'état triplet implique la présence de corps qui absorbent des radiations à des longueurs d'onde plus grandes que 300 nm. De telles espèces peuvent inclure des aldéhydes et des cétones aussi bien que des hydrocarbures aromatiques polynucléaires et des oléfines. PITTS (105) a démontré que ce mécanisme de transfert d'énergie produit assez d'oxygène singulet pour expliquer l'augmentation de la vitesse de formation de  $\text{NO}_2$ .

Le schéma réactionnel proposé par PITTS est le suivant :



La solution des équations cinétiques différentielles pour ce mécanisme donne les courbes caractéristiques de  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  et  $\text{O}_3$  de la figure 4.

L'étude des propriétés physico-chimiques et chimiques de l'oxygène moléculaire singulet a montré la grande réactivité et le rôle important joué par ce dernier dans la chimie de l'atmosphère. Il convient de voir maintenant quels sont les différents modes de formation de cette espèce excitée afin de mieux comprendre les processus qui conduisent à une atmosphère polluée.

Réactions	Constantes de vitesse mole l s	Réf.
$O(^1D) + O_2 \longrightarrow O_2(^1\Sigma^+_g) + O$	$\gg 6 \times 10^9$	106
	$4 \times 10^7$	76
$O(^1D) + O_2 \longrightarrow O_2(^1\Delta_g) + O$	$< 6 \times 10^8$	76
$O_2(^1\Delta_g) + O_2(^1\Delta_g) \longrightarrow O_2(^1\Sigma^+_g) + O_2$	$2 \times 10^7 \pm 0,5$	107
	$< 2 \times 10^4$	108
	$1,3 \times 10^3$	109
	$< 3 \times 10^4$	6
	$1,4 \times 10^3$	76
$O + O + M \longrightarrow O_2(^1\Sigma^+_g) + M$	$6,2 \times 10^4$ M = N <sub>2</sub>	110
	$1,2 \times 10^5$ M = Ar	110
	$4,8 \times 10^5$ M = He	110

Constantes de vitesse de quelques réactions faisant intervenir l'oxygène moléculaire singulet I. Procédé d'excitation



Réactions	Constantes de vitesse mole l s	Réf
$O_2 (^1\Sigma^+_g) \longrightarrow O_2 + h\nu = 762 \text{ nm}$	0,145	111
	0,085	112
$O_2 (^1\Delta_g) \longrightarrow O_2 + h\nu = 1270 \text{ nm}$	$2,58 \times 10^{-4}$	113
$O_2 (^1\Delta_g) + O_2 (^1\Delta_g) \longrightarrow 2 O_2 + h\nu = 634 \text{ nm}$	0,28	114
$O_2 (^1\Sigma^+_g) + M \longrightarrow O_2 + M$	$1,4 \times 10^6$ M = N <sub>2</sub>	76
	$< 6 \times 10^4$ M = O <sub>2</sub>	76
$O_2 (^1\Delta_g) + M \longrightarrow O_2 + M$	$< 2 \times 10^2$ M = O <sub>2</sub>	108
	$1,4 \pm 0,1 \times 10^3$ M = O <sub>2</sub>	7
	$< 40$ M = N <sub>2</sub>	7
	$1,4 \pm 0,3 \times 10^3$ M = O <sub>2</sub>	57
$O_2^* + O_3 \longrightarrow 2 O_2 + O$	$9 \times 10^6$	83
$O_2 (^1\Sigma^+_g) + O_3 \longrightarrow 2 O_2 + O$	$4 \times 10^8$	84
	$4 \times 10^9$	76
$O_2 (^1\Delta_g) + O_3 \longrightarrow 2 O_2 + O$	$2 \times 10^7$	84
	$6 \times 10^7$	84
	$1,5 \pm 0,3 \times 10^6$	85
	$2,1 \pm 0,6 \times 10^6$	7
	$1,7 \pm 0,5 \times 10^6$	87

Constantes de vitesse de quelques réactions faisant intervenir l'oxygène moléculaire singulet. II : Réactions de consommation.



CHAPITRE III

DIFFERENTS MODES DE FORMATION

DE

L' OXYGENE MOLECULAIRE SINGULET

## DIFFERENTS MODES DE FORMATION DE L'OXYGENE MOLECULAIRE SINGULET

L'oxygène moléculaire singulet peut être formé soit en phase liquide, soit en phase gazeuse, de différentes façons. On passe en revue dans ce chapitre ces divers moyens avant d'étudier la formation de l'oxygène singulet dans l'atmosphère.

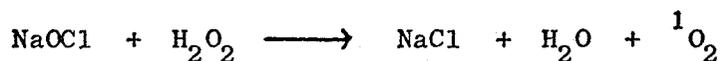
### III - 1. DECHARGE MICRO ONDES A TRAVERS UN COURANT D'OXYGENE

Une méthode intéressante pour former l'oxygène moléculaire singulet en phase gazeuse consiste à faire passer un courant d'oxygène dans une décharge micro ondes à des pressions variant de 1 à 10 torrs (4, 7, 27). Les auteurs qui utilisent cette méthode obtiennent des quantités d' $O_2$  ( $^1\Delta_g$ ) de l'ordre de 5 à 10 % suivant les conditions expérimentales (27, 28, 121). De l'oxygène dans l'état ( $^1\Sigma^+_g$ ) est également formé, mais selon FALICK et MAHAN (115), seulement quelques dixièmes de 1 %. De plus  $O_2$  ( $^1\Sigma^+_g$ ) se désactive rapidement.

### III - 2. METHODES CHIMIQUES DE PRODUCTION DE L'OXYGENE MOLECULAIRE SINGULET

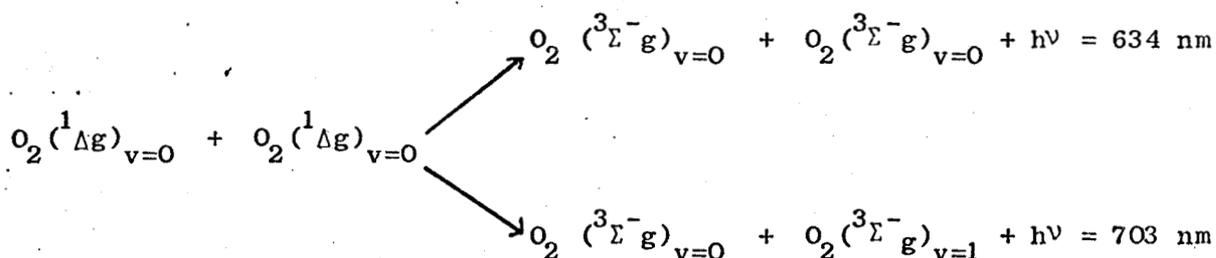
#### III - 2.1. Décomposition de l'eau oxygénée

La décomposition de l'eau oxygénée (4, 21)



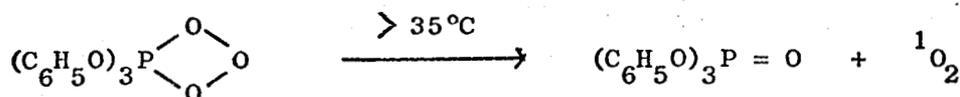
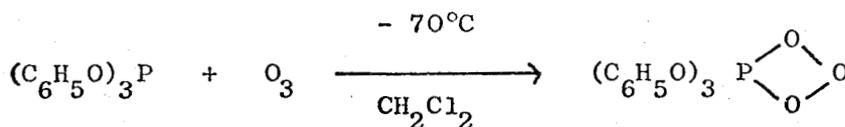
produit de l'oxygène moléculaire singulet. Cette réaction a lieu en solution. On peut également employer de l'hypobromite de sodium. Il se forme essentiellement de l'oxygène ( $^1\Delta_g$ ) (l'état ( $^1\Sigma^+_g$ ) se désactive rapidement.)

La chimiluminescence rouge observée a pour origine les réactions :



### III - 2.2. Décomposition des ozonides

Cette méthode, exposée par MURRAY et KAPLAN (22, 23) a lieu en phase gazeuse. Elle consiste à préparer le produit d'addition entre l'aryle phosphite et l'ozone à  $-70^\circ\text{C}$ , puis à le décomposer en le chauffant vers  $-35^\circ\text{C}$  pour libérer de l'oxygène moléculaire singulet.



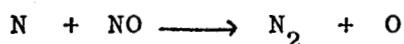
### III - 2.3. Formation par recombinaison d'atomes formés chimiquement

La réaction de recombinaison



conduit, théoriquement, à la formation de toutes les espèces excitées d'oxygène qui se dissocient en deux atomes  $\text{O}(^3\text{P})$ . En fait, seules les formations de  $\text{O}_2(^1\Sigma^+_g)$  et  $\text{O}_2(^3\Sigma^+_u)$  ont été enregistrées par YOUNG (107, 110). Ces observations ont été effectuées dans des systèmes où les atomes d'oxygène

sont formés par la réaction de titration



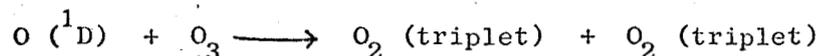
Bien que  $\text{O}_2$  ( $^1\Delta_g$ ) doive être formé de manière analogue à  $\text{O}_2$  ( $^1\Sigma^+_g$ ), dans un tel système, aucune émission à 1270 nm n'a été détectée.

### III - 3. PHOTOLYSE DE L'OZONE (11, 12, 13).

La photolyse de l'ozone, en utilisant une radiation de longueur d'onde  $\lambda = 253,7$  nm, produit de l'oxygène atomique excité  $\text{O}(^1\text{D})$  et, théoriquement s'il y a conservation de spin, de l'oxygène moléculaire singulet.

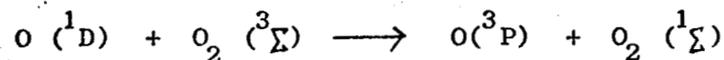


L'oxygène atomique  $\text{O}(^1\text{D})$  donne lieu à des réactions secondaires :

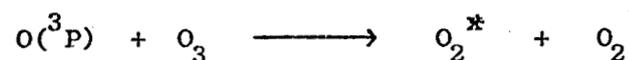


Cette réaction est exothermique ( $\Delta H = -138$  kcal/mole) et l'énergie est nettement suffisante pour produire différentes espèces excitées de l'oxygène (soit l'état électroniquement excité  $^3\Sigma^+_u$ , soit une molécule vibrationnellement excitée  $^3\Sigma^-_g$ ) (116).

Une conséquence importante de la présence de  $\text{O}(^1\text{D})$  dans la photolyse de l'ozone, est sa participation à la réaction de transfert d'énergie (4).



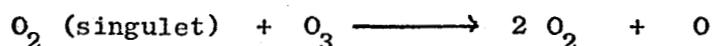
L'oxygène atomique à l'état fondamental peut réagir avec l'ozone pour produire de l'oxygène moléculaire singulet :



La réaction est exothermique ( $\Delta H = - 95$  kcal/mole). Une étude cinétique de YOUNG et BLACK (110) montre que la constante de vitesse pour la formation de  $O_2$  ( $^1\Sigma^+g$ ) est d'environ  $10^4$  l mole $^{-1}$  s $^{-1}$ . Cependant ARNOLD (114) observe une très faible émission bimoléculaire à la longueur d'onde  $\lambda = 634$  nm. Ce dernier résultat implique qu'il se forme aussi la molécule  $O_2$  ( $^1\Delta g$ ).

L'identification des espèces "singulet" apparaît donc controversée.

En fait il semble qu'elles soient rapidement consommées dans la réaction :

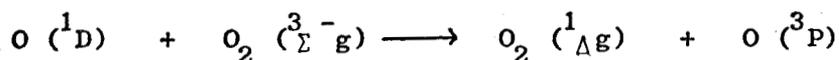


Ce qui explique que la concentration en  $O_2$  singulet soit très faible. Ce processus de formation de l'oxygène singulet est donc relativement moins important que les précédents.

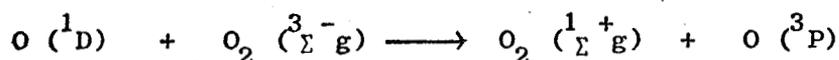
### III - 4. FORMATION PAR TRANSFERT D'ENERGIE

#### III - 4.1. Transfert d'énergie avec l'ozone (7, 14)

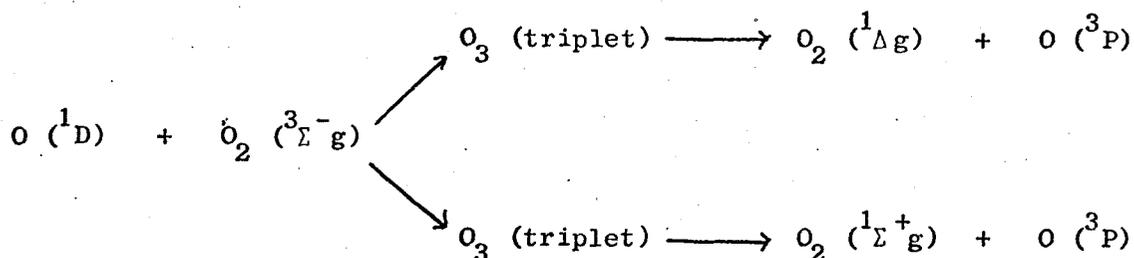
La production d'oxygène moléculaire singulet observée dans la photolyse d'un mélange d'oxygène et d'ozone, en utilisant une radiation de longueur d'onde  $\lambda = 253,7$  nm s'explique par un mécanisme de transfert d'énergie, permis par les règles de conservation de spin.



et



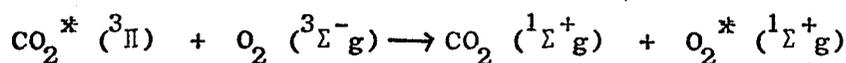
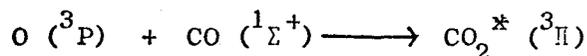
DE MORE et RAPER (15) affirment que les réactions précédentes ont lieu par l'intermédiaire d'un processus où de l'ozone excité triplet est formé. Ils proposent ainsi le système :



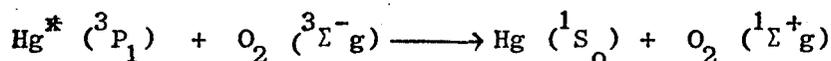
III - 4.2. Transfert d'énergie avec les molécules minérales et organiques  
(16 à 20)

a) Les molécules minérales

L'émission du système atmosphérique  ${}^1\Sigma^+_g \rightarrow {}^3\Sigma^-_g$  a été observé dans la flamme d'explosion de monoxyde de carbone et d'oxygène. Le mécanisme suivant a été proposé par LAIDER (117).



LAIDLER (122) fait remarquer que l'on peut avoir la réaction photosensibilisée :

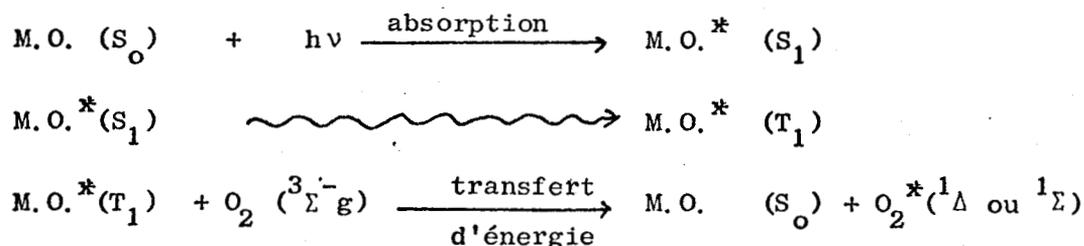


b) Les molécules organiques

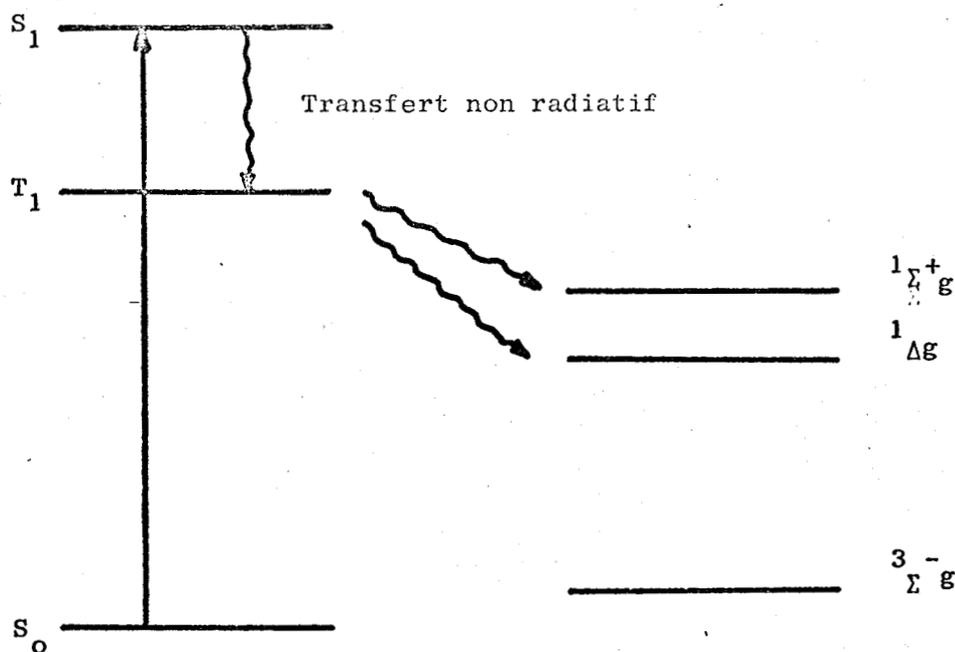
Une réaction similaire peut être responsable de la formation de l'oxygène moléculaire singulet dans les atmosphères urbaines. KHAN et PITTS (105) ont suggéré que les molécules organiques qui absorbent les radiations à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm, peuvent jouer le rôle de donneur dans un mécanisme de photosensibilisation.

En effet si le niveau d'énergie d'une molécule organique, se trouvant dans un état triplet, est proche du niveau d'énergie électronique de la molécule d'oxygène singulet, il pourra y avoir résonance électronique : la molécule à l'état triplet transfère son énergie électronique à O<sub>2</sub> (à l'état triplet fondamental).

Soit en résumé (4) :



Les réactions précédentes sont illustrées par le schéma ci-dessous :

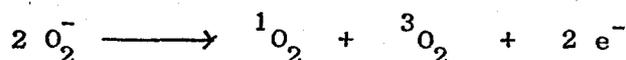


Photosensibilisateur organique

O<sub>2</sub> accepteur

III - 5. DECOMPOSITION DE L'ION  $O_2^-$  (24)

L'ion superoxyde  $O_2^-$  est également une source possible d'oxygène singulet. La perte d'un électron de spin approprié peut produire soit de l'oxygène moléculaire à l'état fondamental, soit de l'oxygène moléculaire à l'état singulet, suivant la réaction :

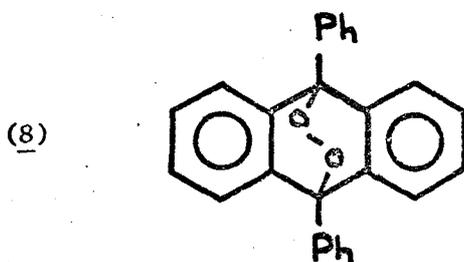


KHAN (123) observe que l'addition de divers colorants fluorescents à une solution d'oxyde de potassium ( $KO_2$ ), dans du diméthyl sulfoxyde, provoque une chimiluminescence sensibilisée caractéristique due à l'oxygène moléculaire singulet. De même le superoxyde réagit avec le 2,5 diméthylfurane pour former un produit qui peut être un peroxyde.

Cependant ces indications nécessitent des études plus approfondies (24).

III - 6. DECOMPOSITION DES ENDOPEROXYDES

Certains hydrocarbures aromatiques, particulièrement les polyacènes, réagissent avec l'oxygène singulet dans des réactions de photo oxygénation sensibilisées, pour produire des endoperoxydes. Ces derniers se décomposent par chauffage et régénèrent l'oxygène dans un état excité singulet (51). Ceci a été démontré par WASSERMAN et SCHEFFER (124) qui ont piégé l'oxygène moléculaire singulet lors de la décomposition du peroxyde de 9, 10 diphénylanthracène. (8).

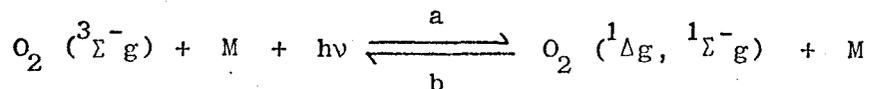


III - 7. FORMATION DE L'OXYGENE MOLECULAIRE SINGULET DANS LA CHIMIE  
DE L'ATMOSPHERE (4, 7, 12, 60).

On rencontre diverses possibilités déjà énoncées.

III - 7.1. Absorption directe de radiations solaires par l'oxygène à l'état  
fondamental (4)

La vitesse d'absorption directe de radiation solaire par l'oxygène dans l'atmosphère avec l'intermédiaire d'une collision avec d'autres corps peut être assez importante pour contribuer aux réactions du brouillard photochimique.



L'absorption de la lumière ultra violette dans la région approximative de 300 à 340 nm par un complexe de collision de courte durée de vie entre l'oxygène normal et un hydrocarbure présent dans l'atmosphère produit de l'O<sub>2</sub> ( <sup>1</sup>Δg ).

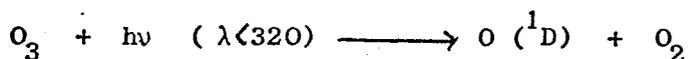
De plus l'absorption directe de radiation visible dans la région entre 550 et 770 nm par l'O<sub>2</sub> normal produit de l'O<sub>2</sub> ( <sup>1</sup>Σg ) qui se désactive rapidement en O<sub>2</sub> ( <sup>1</sup>Δg )

III - 7.2. Production d'oxygène moléculaire singulet par mécanisme de  
photosensibilisation (4, 61).

Une molécule organique, présente dans l'atmosphère, absorbe une radiation solaire. Elle passe à l'état triplet, puis par collision cède son énergie à l'oxygène à l'état fondamental qui devient excité (la molécule organique retournant à l'état singulet).

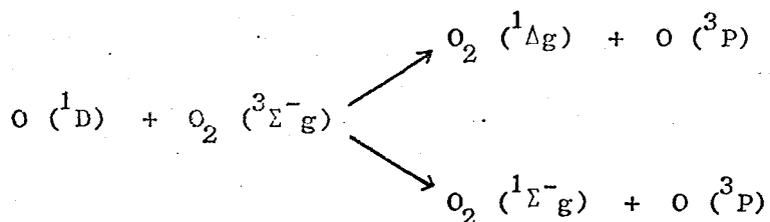
III - 7.3. Photodécomposition de l'ozone (4, 7, 61)

Si l'ozone est irradié avec de la lumière ultra-violette (200, 320 nm) il se dissocie en atome d'oxygène excité  $O(^1D)$  et en oxygène moléculaire.

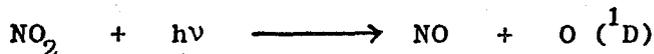


(Cette réaction est particulièrement importante dans la haute atmosphère).

Dans la basse atmosphère la photolyse de l'ozone peut être une source d'oxygène moléculaire singulet dans l'atmosphère polluée. La conséquence importante de la formation des atomes  $O(^1D)$  est leur participation, par un procédé de transfert d'énergie, à la formation d'oxygène singulet.



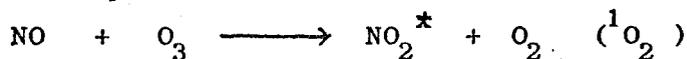
De plus  $O(^1D)$  peut être formé dans la haute atmosphère, où les radiations U.V. de petite longueur d'onde sont présentes, par photolyse de  $NO_2$  :



Dans la biosphère un tel mécanisme est exclu car la réaction précédente nécessite des radiations énergétiques qui y sont absentes.

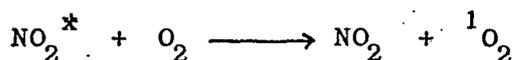
III - 7.4. Formation d' $O_2$  singulet à partir de réactions exothermiques se déroulant dans l'atmosphère (4, 61).

Dans la pollution photochimique de l'air, la réaction entre NO et  $O_3$  est très importante.

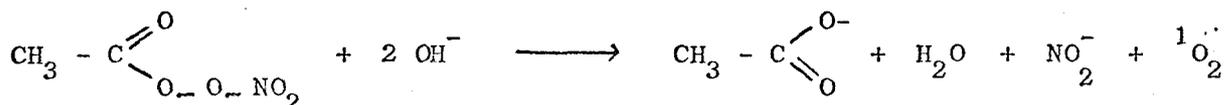


Cette réaction est très exothermique et conduit à la formation de  $\text{NO}_2$  excité et d' $\text{O}_2$  ( $^1\Delta_g$ ) car il y a conservation de spin.

De plus, en présence d' $\text{O}_2$ , une réaction par transfert d'énergie est possible :



Un constituant très important du brouillard photochimique est le peroxyacétate de  $\text{NO}_2$  (P.A.N.), (4, 24). Ce composé est responsable de l'irritation des yeux et des dommages subis par les plantes dans l'atmosphère polluée. Sa réactivité est très grande et dans certaines conditions il peut produire de l'oxygène singulet.



STEER, DARNALL et PITTS (26) ont observé l'émission caractéristique de l' $^1\text{O}_2$  à 1270 nm correspondant à la transition  $^1\Sigma_g \rightarrow ^1\Delta_g$ .

Nous venons d'énumérer les différentes méthodes de formation de l'oxygène moléculaire singulet. Les quantités d'espèces excitées étant variables suivant le mode de formation et les conditions expérimentales, nous allons étudier quels sont les moyens existants d'identification et de dosage.

CHAPITRE IV



METHODES DE DETECTION ET DE DOSAGE

DE L'OXYGENE MOLECULAIRE SINGULET

METHODES DE DETECTION ET DE DOSAGE DE L'OXYGENE MOLECULAIRE SINGULET

A - METHODES UTILISEES

Il existe différentes méthodes de détection et de dosage de l'oxygène moléculaire singulet. Nous allons les analyser et comparer leurs qualités et leurs défauts.

IV - A - 1. RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE (RPE) : (50, 51, 52).

L'oxygène moléculaire ( $^1\Delta g$ ) possédant un moment angulaire orbital pourra être détecté et dosé par R.P.E. L'énergie entre les niveaux  $M_j$  correspond à une fréquence  $\nu$  donnée par :

$$\nu = 13,9960 \times 10^5 g_j \cdot H \text{ s}^{-1}$$
 (+ des termes d'un ordre supérieur) où  $g_j$  est le facteur de dédoublement de LANDE et H le champ en Gauss. FALICK (52) a observé les transitions  $\Delta M_j = 1$  pour l'état  $J = 2$  de  $O_2$  ( $^1\Delta g$ ) en phase gazeuse. Par effet ZEEMAN les transitions donnent un quartet symétrique par interaction avec l'état  $J = 3$ . La valeur  $g_j = 0,6662$  trouvée est en accord avec les différentes valeurs de  $g$  (52).

Transitions $M_j$	Champ G	g	
		observé	calculé
- 2      - 1	10 090,3	0,65596	0,65598
- 1      0	9 988,7	0,66264	0,66265
0      1	9 885,6	0,66956	0,66955
1      2	9 781,4	0,67670	0,67668

$\nu = 9244 \text{ M Hz}$

Spectre R.P.E. de  $O_2$  ( $^1\Delta g$ )

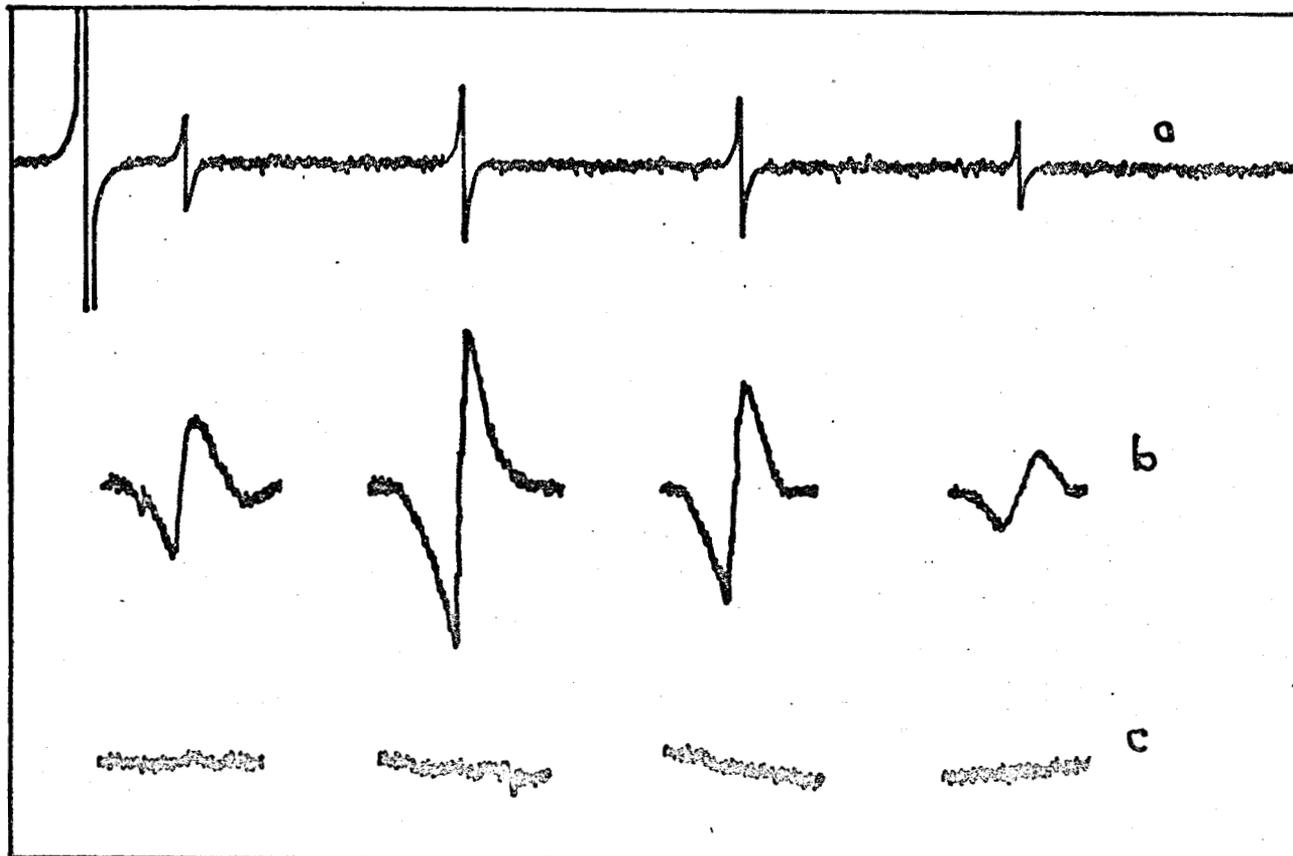


Figure 5 : Spectre RPE de l'oxygène  $^1\Delta$  (51)

- (a)  $O_2 (^1\Delta)$  est obtenu par décharge microonde ( $P_{O_2} = 0,2$  mm).  
Le quartet dû à  $\Delta$  est centré à  $|g| = 2/3$ . La ligne intense à gauche est due à  $O_2 (^3\Sigma)$
- (b)  $O_2 (^1\Delta)$  obtenu par transfert d'énergie à partir de naphthalène photo-excité en phase vapeur
- (c) signal R.P.E. observé dans les mêmes conditions que (b) mais sans irradiation de la cellule.

Cet auteur indique que la concentration en  $O_2 (^1\Delta g)$  est de l'ordre de 10 %.

La méthode de R.P.E. est utilisée pour détecter et doser l' $O_2 (^1\Delta g)$  formé en phase vapeur par la décomposition des ozonides, ou par transfert d'énergie à partir d'états triplets (naphtalène, quinoxaline, perfluoronaphtalène...).

WASSERMAN (50) donne les pourcentages de  $O_2 (^3\Sigma^- g)$  converti en  $O_2 (^1\Delta g)$  pour les composés suivants :

quinoxaline	3,5 %	anthracène	0,3
1 naphthaldéhyde	2,5	2 acétonaphtone	0,2
biphényl	2,4	dibenzofurane	0,2
1 acétonaphtone	0,9	anthraquinone	0,1
1 chloronaphtalène	0,4	phénanthridine	0,1
phénanthrène	0,4		

La méthode de dosage par R.P.E. présente l'inconvénient essentiel de demander un appareillage encombrant et coûteux.

#### IV - A - 2. SPECTROSCOPIE DE MASSE : (53)

Par variation du potentiel d'ionisation on peut séparer  $O_2 (^1\Delta g)$  des molécules  $O_2 (^3\Sigma^- g)$  et  $O_2 (^1\Sigma^+ g)$ . Les concentrations trouvées en oxygène ( $^1\Delta g$ ) varient entre 10 et 20 %. (53).

On se heurte à deux difficultés principales pour la détermination des concentrations en  $O_2 (^1\Delta g)$  ou  $O_2 (^1\Sigma^+ g)$ .

Tout d'abord le rapport  $[O_2^*] / [O_2]$  doit être relativement grand pour détecter  $O_2^*$ . Cette probabilité limite l'observation de l'état  $^1\Delta_g$ . ROBERTSON (118) a montré que la proportion minimum détectable de  $[O_2^*] / [O_2]$  est donnée par la relation :

$$\frac{[O_2^*]}{[O_2]} = \frac{2 k^3 T^3 + (V_2 - E) k^2 T^2}{2 k^3 T^3 + (E - V_1) k^2 T^2} \exp \left[ \frac{E - V_2}{kT} \right]$$

où  $V_1$  et  $V_2$  sont les potentiels d'ionisation de  $O_2^*$  et  $O_2$  et  $E$  l'énergie électronique entre  $V_1$  et  $V_2$ .

La concentration minimum détectable de  $O_2^*$  est de 1 %.

Le second problème concerne la méthode d'échantillonnage. Un spectromètre de masse opère à des pressions de l'ordre de  $10^{-5}$  mm Hg, tandis que les réactions dans le flux gazeux ont lieu entre  $10^{-1}$  et 10 mm Hg. Des désactivations considérables peuvent se produire sur les parois du capillaire. L'échantillon parvenant au spectromètre de masse n'a plus la même composition que le mélange de réaction.

De plus cette technique, comme la précédente, nécessite un appareillage imposant et onéreux.

#### IV - A - 3. CALORIMETRIE (7, 4, 6)

On opère la désactivation de l'oxygène moléculaire singulet dans le flux gazeux à l'aide d'un filament catalytique dont la température est maintenue constante par passage d'un courant électrique. Le flux des espèces excitées  $\phi$  est donné par la formule :

$$\phi = \frac{R}{J \cdot \Delta H} (i_o^2 - i^2)$$

où  $R$  est la résistance du filament à  $T = Cte$ .

$i_o$  et  $i$  sont les courants nécessaires pour maintenir la température d'abord sans les espèces excitées, ensuite en leur présence.

$\Delta H$  est la chaleur libérée par mole.

Cette méthode n'est absolument pas sélective car elle désactive également toutes les espèces présentes dans le flux gazeux.

IV - A - 4. PHOTOIONISATION (7, 24, 55)

Une excitation monochromatique permet de détecter l'ionisation des molécules d'oxygène singulet qui ont un potentiel d'ionisation environ 1 à 1,6 eV plus bas que celui de l'oxygène moléculaire à l'état fondamental (12,5 eV).

L'utilisation d'un monochromateur est rendu inutile par l'emploi des raies de résonance des gaz rares pour exciter les molécules d'oxygène. Cette technique augmente grandement la sensibilité de la méthode.

- . La raie à 1165 nm du Krypton ionise uniquement  $O_2 (^1\Sigma^+_g)$
- . Les raies à 1067 et 1048 nm de l'argon ionisent à la fois  $O_2 (^1\Delta_g)$  et  $O_2 (^1\Sigma^+_g)$  mais pas  $O_2 (^3\Sigma^-_g)$

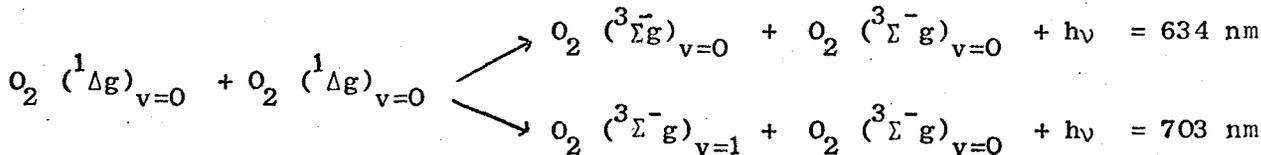
Bien que cette technique soit très sensible elle est limitée dans son application. En effet il ne doit pas exister dans le milieu de molécules organiques, d'oxydes d'azote ou d'autres corps ayant des potentiels d'ionisation inférieurs à 11 eV.

IV - A - 5. DETECTION SPECTROSCOPIQUE : (4, 6, 7, 13, 24, 56, 57).

Les bandes d'émission de l'oxygène moléculaire ( $^1\Delta_g$ ) et ( $^1\Sigma^+_g$ ) vers l'état fondamental, respectivement situées à 1270 nm et 762 nm peuvent être utilisées pour identifier ces espèces.

Si l'émission à 762 nm est facilement détectable, il n'en est pas de même pour celle située à 1270 nm. En effet la probabilité de l'émission à 1270 nm est 330 fois plus faible qu'à 762 nm (7). De plus il est moins aisé de trouver des détecteurs pour cette radiation.

L'oxygène moléculaire ( $^1\Delta_g$ ) possède heureusement une émission bi-moléculaire caractéristique à 634 et 703 nm relative aux réactions :



Ces émissions sont faciles à enregistrer. Elles ont l'avantage d'être proportionnelles au carré de la concentration en  $O_2 (^1\Delta g)$ .

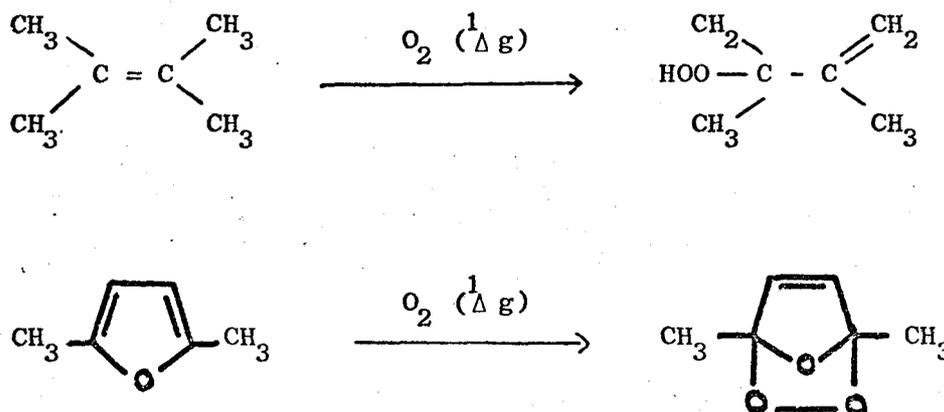
La spectroscopie d'émission permet de détecter simultanément  $O_2 (^1\Delta g)$  et  $O_2 (^1\Sigma^+ g)$  mais en les séparant. Elle permet de travailler dans un domaine de pression assez large et dans des systèmes où des molécules organiques sont présentes. Mais elle ne permet pas d'atteindre des concentrations absolues ce qui limite fortement son utilisation.

#### IV - A - 6. METHODES CHIMIQUES DE DETECTION ET DE DOSAGE

##### IV -A.6.1. Dosage par réaction avec un composé organique (24, 37, 41, 47, 49, 59).

Si une substance réagit avec l'oxygène moléculaire ( $O_2 (^1\Delta g)$ ), et non pas avec l'oxygène à l'état fondamental, la concentration de l'espèce excitée peut être déterminée à partir des quantités de réactant consommé ou des produits formés.

On utilise ici les propriétés chimiques de  $O_2 (^1\Delta g)$  qui réagit facilement sur les doubles liaisons éthyléniques des composés organiques. En particulier la réaction avec le tétraméthyleéthylène (TME) ou le 2,5 Diméthylfuran (2,5 DMF) se fait avec un rendement de 100 %.

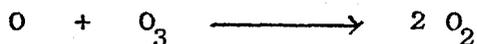


IV - A.6.2. Dosage par l'ozone (4, 7, 11, 24, 58).

La réaction de l'oxygène moléculaire excité avec l'ozone peut être utilisée comme méthode de dosage. On suit la disparition de l'ozone, par spectroscopie d'absorption, à la longueur d'onde  $\lambda = 253,7$  nm correspondant à la réaction :



Cette méthode est assez délicate car il faut tenir compte de la réaction secondaire :



Les méthodes actuelles de dosage de l'oxygène moléculaire singulet sont lourdes, lentes et délicates. Les résultats obtenus sont sujets à discussions suivant les conditions dans lesquelles on travaille et il est difficile d'obtenir une valeur sûre de la concentration.

B - METHODES DE DOSAGE SUSCEPTIBLES D'ETRE APPLIQUEES A O<sub>2</sub> (<sup>1</sup>Δg)

L'étude précédente montre que parmi les méthodes actuellement utilisées pour le dosage de O<sub>2</sub> (<sup>1</sup>Δg), aucune ne permet une détermination rapide et efficace de la concentration.

D'autres procédés existent qui permettent de doser des espèces instables et qui n'ont pas été appliquées à l'oxygène singulet.

IV - B - 1. EFFUSION A TRAVERS UN TROU CAPILLAIRE : JAUGE DE WREDE-SPARTECK (62)

Cette 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 de diffusion. 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.

Dans le présent travail, seules des molécules d'oxygène existent dans le milieu et la méthode ne peut être appliquée que si les géométries des états moléculaires à séparer sont très différentes.

IV - B - 2. PHOTOMETRIE DE FLAMME (63 à 67).

La photométrie de flamme consiste à additionner des traces d'un métal alcalin, ou d'un de ses sels, à une flamme. Le métal entre en équilibre avec les radicaux H et OH. La lumière émise par l'alcalin diminue en proportion. Les hydrures et les hydrates émettent aussi. En principe leurs concentrations peuvent être déterminées par l'enregistrement de leurs spectres de bandes d'émission ou d'absorption.

Diverses considérations limitent l'emploi de cette 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
- cette méthode n'est applicable qu'aux espèces instables (radicaux, atomes).

#### IV - B - 3. EMPLOI DE TRACEURS (68 à 71).

Ce procédé est voisin du précédent. On ajoute un composé qui réagit avec les atomes à doser (par exemple pour de l'hydrogène  $N_2O + H \longrightarrow OH + N_2$ ) et conduit à la formation d'un corps stable ( $N_2$ ) dont on mesure la quantité.

Cette méthode, comme la précédente, ne s'applique qu'à la mesure de concentrations d'espèces instables (radicaux ou atomes).

#### IV - B - 4. METHODE PAR ECHANTILLONNAGE (72)

Une telle méthode est plus satisfaisante que les précédentes. Le principe en a été décrit par R.M. FRISTROM (72) pour doser des atomes d'hydrogène.

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.

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 mesure.

#### IV - B - 5. METHODE DE DOSAGE PAR PIEGEAGE ET MESURE DIFFERENTIELLE DE DEBITS

Ce dispositif a été imaginé par B. VIDAL pour le dosage d'atomes d'hydrogène (73).

Sa méthode consiste à faire réagir un flux dérivé du flux principal, de l'ordre de quelques %, sur un réactif adéquat (par exemple de l'iode dans le cas de l'hydrogène) et à s'affranchir des contraintes imposées par une détente adiabatique. Cela implique que le réactif doit être immédiatement situé derrière l'orifice de prélèvement.

Une simple mesure différentielle de débit pour un flux piégé et un flux témoin ne contenant pas l'espèce à doser, conduit à la concentration absolue en atomes d'hydrogène.

Parmi les techniques que nous venons d'exposer et qui n'ont pas été appliquées au dosage de l'oxygène singulet, la seule que nous puissions retenir est celle par piégeage et mesure différentielle de débit. Elle présente, en effet, sur les autres l'avantage d'être simple dans sa réalisation, rapide et peu onéreuse du fait qu'elle ne nécessite aucun matériel particulier.

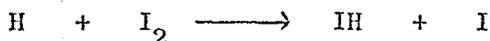
Cependant avant de l'adapter à l'oxygène moléculaire singulet nous avons tenu à la mettre en oeuvre dans le cadre où elle a été conçue afin d'en étudier les caractéristiques.

#### IV - B - 6. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA METHODE DE DOSAGE DES ATOMES D'HYDROGENE PAR PIEGEAGE ET MESURE DIFFERENTIELLE DE DEBIT

La technique de prélèvement mise au point diffère de celle utilisée pour les sondes adiabatiques par le fait que l'on doit travailler 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 tel 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 torrs, 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 torrs dans le circuit principal, on obtient encore quelques torrs dans le circuit dérivé. La réaction n'étant pas complètement arrêtée, il convient de placer l'iode, produit de piégeage, au plus près de l'orifice de prélèvement afin que la réaction évolue le moins possible. Ainsi la réaction des atomes d'hydrogène se fait à la fois avec la phase solide et la phase gazeuse de l'iode.



Les produits de la réaction sont piégés dans de l'azote liquide (IH et  $I_2$  en excès) et le flux restant est mesuré (72).

Dans le présent travail, l'hydrogène moléculaire est dissocié par une décharge de microondes. Le gaz atteignant l'orifice de prélèvement est donc un mélange  $H/H_2$ .

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  $\frac{Q - Q_d}{Q}$  donne la fraction de  $H_2$  qui a été dissociée.

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 renouvelée, il se forme, sous l'influence des atomes d'hydrogène, une coque résistante qui n'autorise plus les mesures.

Le 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 vérifié à l'aide de cette méthode que les grandeurs cinétiques obtenues pour la recombinaison des atomes d'hydrogène correspondaient bien aux données de la littérature. Nous avons obtenu  $k = 6 \text{ torr}^{-2} \text{ sec}^{-1}$  pour des mesures effectuées entre 17 et 30 torrs.

Cette méthode présentant une simplicité et une rapidité d'exécution satisfaisantes, et offrant des garanties de fiabilité suffisante, nous l'avons appliquée au dosage de l'oxygène moléculaire singulet.

CHAPITRE V

REALISATION

ET MISE AU POINT DU DOSAGE

DE L'OXYGENE MOLECULAIRE SINGULET

REALISATION ET MISE AU POINT DU  
DOSAGE DE L'OXYGENE MOLECULAIRE SINGULET

Préalablement à la mise au point proprement dite de la méthode de dosage, il nous a d'abord fallu construire un dispositif de création de l'oxygène moléculaire singulet devant produire les espèces excitées en quantités suffisantes pour que les erreurs de mesures soient minimisées. Parallèlement nous avons dû choisir une méthode de détection qui permette de comparer les résultats obtenus par la méthode de piégeage à ceux de la littérature.

V - 1. CREATION ET DETECTION DE L'OXYGENE MOLECULAIRE SINGULET

Le montage que nous avons retenu est inspiré de celui de W.S. GLEASON (49) et de J.N. PITTS (4).

Nous travaillons à des pressions variant entre 1 et 5 torrs pour lesquelles la durée de vie de l'oxygène moléculaire ( $^1\Delta g$ ) est environ de 45 ns (4)

V - 1.1. Appareillage de base

L'appareillage initial, destiné à produire et à détecter l'oxygène moléculaire ( $^1\Delta g$ ) comprend successivement :

- une source d'oxygène
- une cavité résonante reliée à un générateur d'ondes centimétriques
- une chambre réactionnelle permettant d'observer la lumière émise par chimiluminescence
- un dispositif de détection et d'enregistrement
- une pompe à palettes.

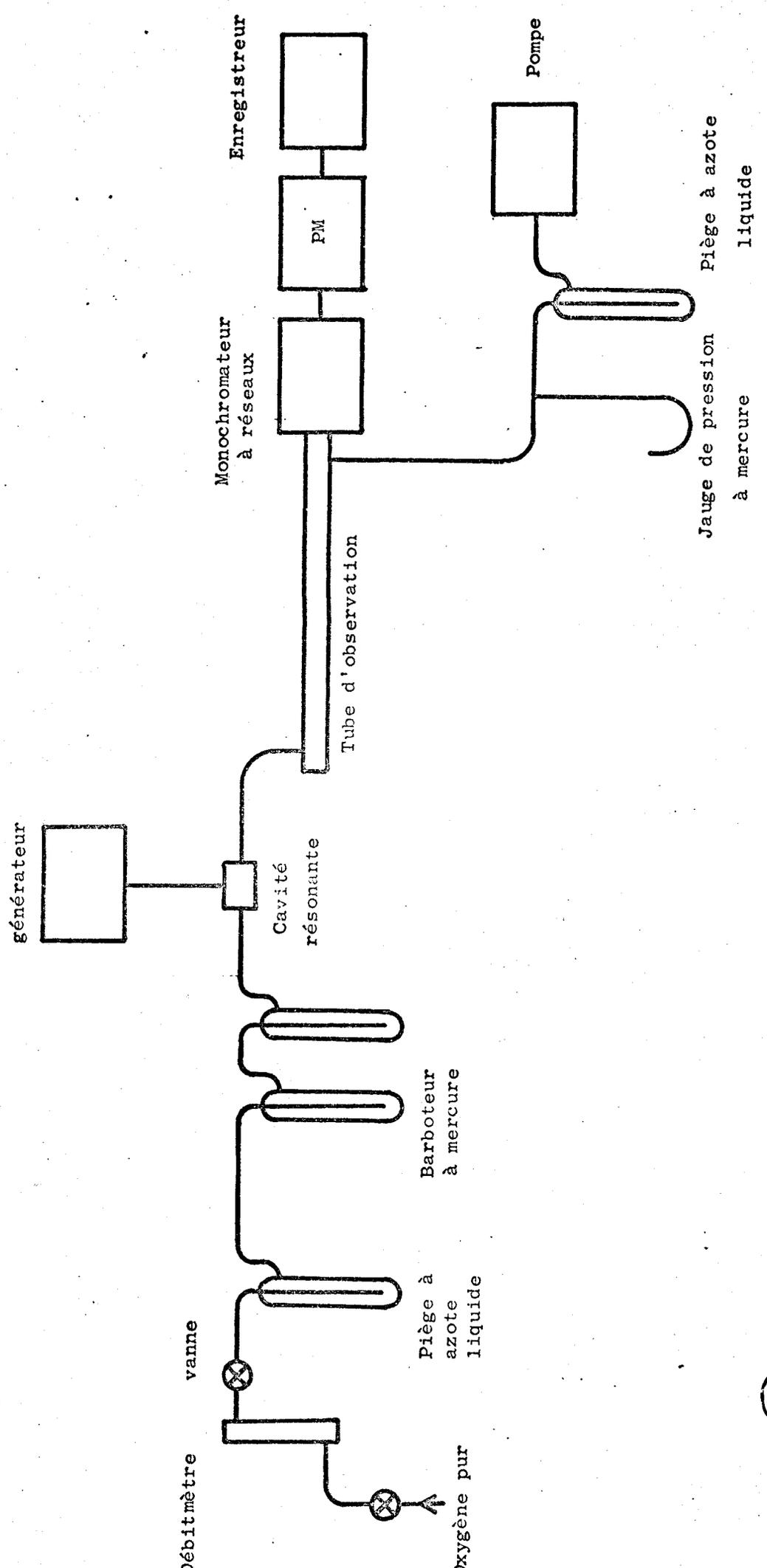


Figure 6. Schéma du montage de base



a) la source d'oxygène

L'oxygène doit être très pur (Air Liquide qualité S : 99,99 %)

b) La cavité résonante

Nous utilisons une cavité résonante réalisée et construite au laboratoire (73-74). Elle permet un haut rendement de l'excitation.

Cette cavité est reliée à un générateur d'ondes centimétriques "Radarmed Deutsche Electronick" fonctionnant dans la bande légale des 2450 MHz et dont la puissance varie entre 0 et 200 Watts.

La cavité est traversée par un tube en quartz au sein duquel s'effectue la décharge.

c) La chambre réactionnelle

La chambre réactionnelle est constituée d'un tube cylindrique de Pyrex de 35 mm de diamètre et de 600 mm de long, terminé aux deux extrémités par des rodages plans sur lesquels sont collées des fenêtres de verre.

Une des fenêtres permet l'observation de la chimiluminescence.

A quelques centimètres de la fenêtre arrière et perpendiculairement au corps de la chambre, se situe l'arrivée du flux provenant du tube de décharge. Le départ vers la pompe est à quelques centimètres de la fenêtre d'observation (voir fig.7 ).

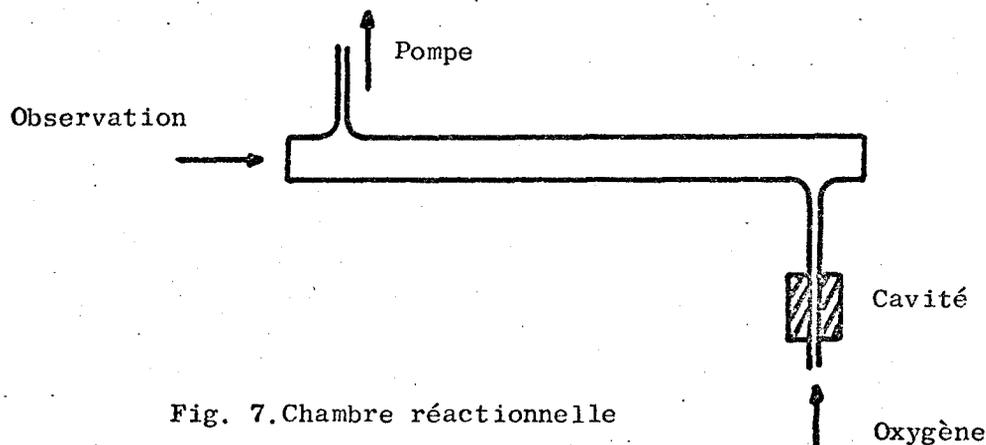


Fig. 7. Chambre réactionnelle

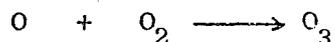
d) Le dispositif de détection

Il est placé dans le prolongement du tube d'observation, côté fenêtre, et est composé d'un monochromateur à réseaux, CODERG, type MSV, d'un photomultiplicateur EMI 9558 A et d'un enregistreur SERVOGOR RE S11.

V - 1.2. Fonctionnement de l'appareillage

Un courant d'oxygène est introduit dans le circuit. Ce flux d'oxygène est contrôlé et réglé à l'aide de détendeur, débitmètre et vanne, afin d'avoir une pression relativement faible, de l'ordre de quelques torrs. Le gaz passe d'abord dans un piège à azote liquide rempli de laine de verre destiné à enlever toute trace d'eau, puis il pénètre dans la cavité résonante où il est excité.

Dans la décharge, des atomes d'oxygène sont produits, conduisant, par réaction avec des molécules non dissociées à la formation d'ozone :



La présence et l'accumulation de l'ozone créant un danger d'explosion, nous avons cherché à supprimer les atomes d'oxygène. Un barbotage du courant gazeux dans du mercure avant qu'il ne passe dans la décharge permet une élimination complète (4-49). En effet une faible tension de vapeur de mercure est ainsi créée dans le circuit. Les atomes d'oxygène réagissent avec les atomes de mercure suivant les réactions :



HgO se dépose sous forme d'un film brunâtre, juste après la décharge, sur les parois du tube.

Pour éviter des retours et des projections de mercure dans le circuit, lors de la mise à pression atmosphérique du montage nous avons été obligé de fabriquer un double barboteur à sécurité (fig. 8).

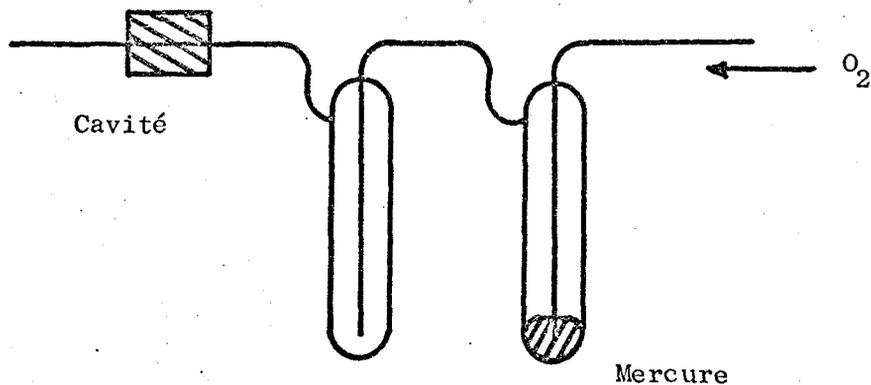


Figure 8. Barboteur

Nous avons tenté, dans un premier temps, pour éliminer les atomes d'oxygène, de faire passer le courant gazeux, après la décharge, sur des copeaux de métaux. Cette méthode a été abandonnée car l'oxygène moléculaire ( $^1\Delta_g$ ) se désactive à leur contact (125).

A la sortie de la cavité, le courant d'oxygène présente un phénomène d'émission lumineuse, de longueur variable suivant l'importance de l'excitation, dû au retour vers le niveau fondamental de molécules d'oxygène situées à divers niveaux d'excitation. Toutes ces transitions sont permises.

Etant donné la faible durée de vie de  $O_2$  ( $^1\Sigma^+_g$ ), dans les conditions où nous travaillons (4), dont quelques dixièmes de 1 % peuvent se former dans la décharge (115), nous n'avons pas tenu compte de la présence de cette espèce dans le milieu réactionnel. De plus, comme nous l'avons vu précédemment, l'oxygène moléculaire ( $^1\Sigma^+_g$ ) ne réagit pas avec les molécules organiques. Sa présence éventuelle ne perturbe donc pas le dosage de l'oxygène moléculaire ( $^1\Delta_g$ ).

Pour éviter que l'oxygène entrant dans la chambre réactionnelle ne soit souillé d'atomes de mercure, nous avons placé, dans un premier temps, après la cavité, un piège à azote liquide. Mais nous l'avons supprimé car il désactive totalement l'oxygène moléculaire singulet.

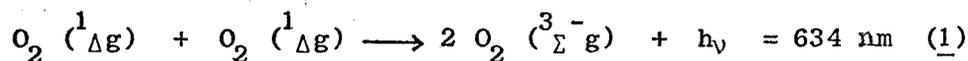
Nous n'avons jamais trouvé de trace de mercure dans les pièges à azote liquide en aval sur le circuit. Cette espèce est donc totalement transformée en HgO qui se dépose. Aucune pollution mercurielle du milieu étudié ici n'est à considérer.

A l'appui de cette observation on souligne que ne sont jamais observées d'émissions caractéristiques de Hg ou de l'un de ses dérivés (entre 500 et 800 nm ces émissions sont à 579, 576, 546 nm) (119). Nous avons uniquement enregistré comme émetteur la molécule d'oxygène ou ses complexes de collision. Le flux d'oxygène qui pénètre dans le tube d'observation n'est donc constitué que d'oxygène moléculaire à l'état fondamental ( $^3\Sigma^-g$ ) et d'oxygène moléculaire singulet ( $^1\Delta g$ ).

A la sortie du tube d'observation, le flux gazeux passe dans un piège à azote liquide, qui désactive l'oxygène moléculaire ( $^1\Delta g$ ), et est évacué par la pompe à palettes.

### V - 1.3. Observation des émetteurs

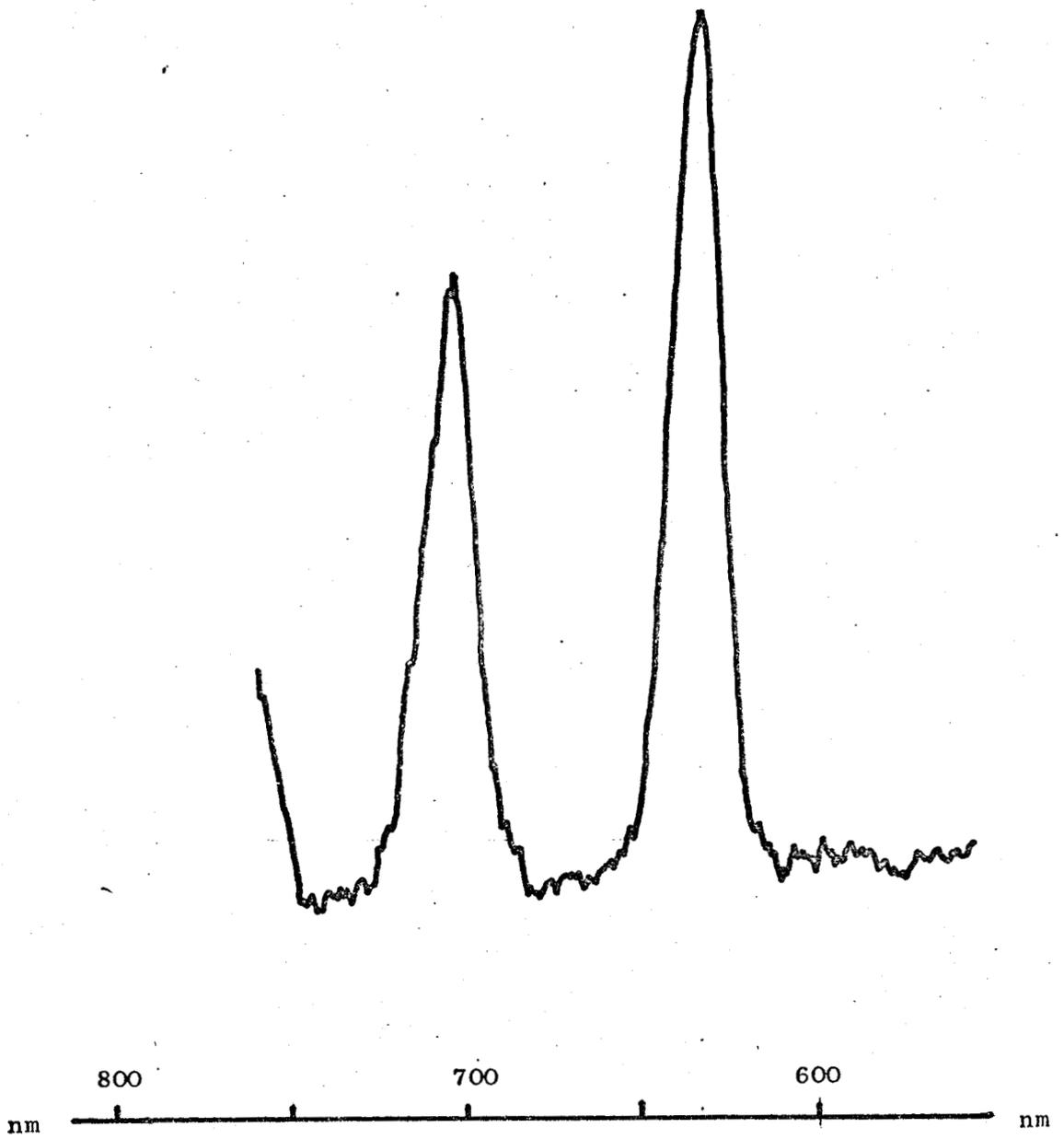
L'oxygène ( $^1\Delta g$ ) possède une émission bimoléculaire caractéristique, à une longueur d'onde  $\lambda = 634$  nm, pour laquelle l'intensité de l'émission est proportionnelle au carré de la concentration (82). Cette émission correspond à la réaction (1)



Cette émission permet l'étude de l'oxygène moléculaire ( $^1\Delta g$ ) (4). Notons cependant qu'elle ne permet d'atteindre que des concentrations relatives.

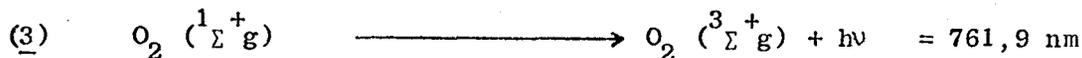
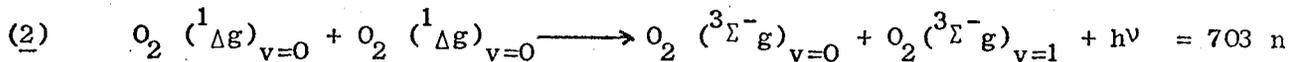
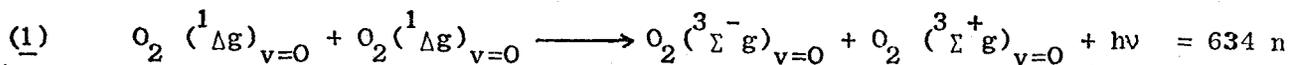
L'observation est effectuée à l'aide d'un monochromateur étalonné par nos soins afin de repérer avec précision la position relative à la longueur d'onde  $\lambda = 634$  nm.

L'enregistrement du spectre d'émission de l'oxygène dans un domaine compris entre 550 et 800 nm, comporte les bandes d'émission à 634, 703 et 761,9 nm correspondant aux réactions (1) (2) et (3).



Enregistrement du spectre d'émission





En faisant varier la puissance excitatrice du générateur de 50 à 110 Watts, le rapport d'intensité des bandes d'émission à 634 et 703 nm, varie dans un rapport constant.

De plus, nous observons nettement, en phase gazeuse, la chimiluminescence rouge signalée par J.N. PITTS (4).

## V - 2. MISE AU POINT DE LA METHODE DE DOSAGE

### V - 2.1. Etude expérimentale et choix des réactants

Le choix du produit de piégeage doit être dicté par la rapidité avec laquelle il peut réagir sur l'oxygène singulet, par sa facilité à être éliminé du milieu réactionnel lors du passage sur les parois maintenues à la température de l'azote liquide et, compte tenu du fait que l'on en utilise en excès dans une phase en régime dynamique rapide, par son coût.

Il a été précédemment souligné que l'oxygène moléculaire singulet ( $^1\Delta g$ ) pouvait s'unir facilement aux oléfines, et particulièrement avec le tétraméthyléthylène (TME) ou le 2,5 Diméthylfurane (2,5 DMF). Le rendement de ces réactions est de 100 % (49). Mais ces deux réactifs sont hélas assez coûteux.

Afin de déterminer, à partir des critères énoncés ci-dessous, le produit qui convient le mieux au piégeage de l'oxygène singulet, une étude systématique de divers hydrocarbures insaturés a préalablement été effectuée.

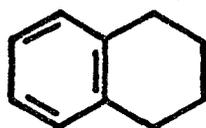
Nous avons, dans un premier stade, étudié le comportement de composés organiques solides à la température ambiante et ayant une masse moléculaire élevée donc très facilement piégeables. Ces corps sont introduits dans le milieu réactionnel par chauffage. Cependant leur trop grande facilité de piégeage les font se déposer sur les parois aussitôt qu'ils pénètrent dans le circuit. Une thermostatisation de l'ensemble de l'appareillage expérimental doit être entreprise. Néanmoins, du fait de la lourdeur des contraintes imposées par toutes ces modifications, il ne nous a pas été possible de déterminer si la disparition de la chimiluminescence est due à une réaction ou à une désactivation. Les principaux produits que nous avons étudiés dans ce cadre sont le naphthalène, le  $\beta$  naphtol et un certain nombre de corps semblables tels le tétralène (tétrahydro 1234 naphthalène) ou l'indène.



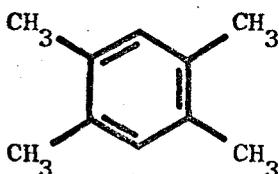
naphthalène



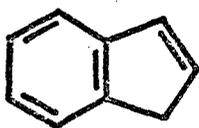
$\beta$  naphtol



tétralène



durène



indène

Principaux corps organiques solides utilisés

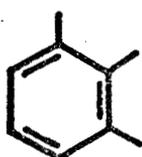
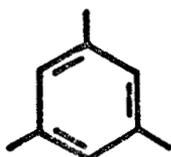
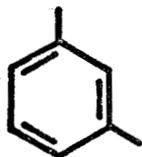
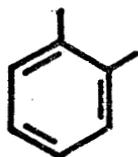
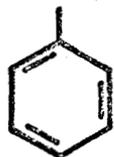
Parmi les produits liquides, notre choix s'est tout d'abord porté sur le benzène du fait des caractéristiques de son système  $\pi$  qui lui permettent de réagir facilement avec l'oxygène singulet (4). Cependant l'introduction dans le milieu réactionnel d'un excès de vapeurs benzéniques conduit à une cristallisation instantanée du produit.

Le toluène et les différents dérivés méthylés de benzène n'ont pu conduire également à des résultats significatifs.

Le cycloheptatriène, molécule riche, comme le benzène, de trois doubles liaisons mais non totalement conjuguées, de masse moléculaire suffisamment élevée pour permettre un piégeage efficace, a été longuement étudié. Mais il ne nous a pas été possible de mettre au point, à partir de ce produit, une méthode entièrement satisfaisante. De plus ce corps organique présente deux inconvénients majeurs : il est particulièrement malodorant et assez coûteux



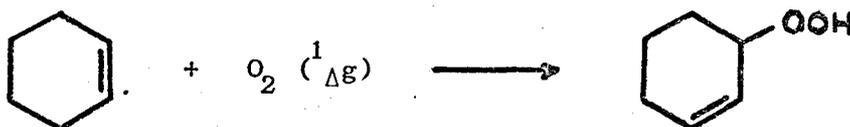
Benzène et divers dérivés méthylés



Cycloheptotriène

Principaux corps organiques liquides utilisés

Notre choix, en définitive, s'est porté sur le cyclohexène, produit lui aussi, d'utilisation courante. Le rendement de sa réaction avec l'oxygène singulet, pour former des peroxydes, est de 100 % (102) et il ne présente aucun des inconvénients précédemment signalés.



#### V - 2.2. Montage d'étude

Le montage que nous décrivons ici est réalisé pour permettre l'identification et l'étude des nombreux facteurs intervenant dans le dosage. Il s'agit d'un montage d'étude.

La concentration en  $O_2 (^1\Delta_g)$  varie en fonction de la puissance excitatrice du générateur (120), de la variation du débit gazeux et de la distance d'éloignement de la cavité résonnante (120). Les courbes d'étalonnage que nous avons déterminées sont reproduites dans les figures 9, 10, 11 et 12. Elles permettent de se placer dans les conditions d'efficacité maximales.

Le tube d'observation de la figure 7 est utilisé comme chambre réactionnelle. Il reçoit le flux gazeux qui vient de subir la décharge et contient donc, outre l'oxygène ( $^3\Sigma^-_g$ ), des molécules dans l'état ( $^1\Delta_g$ ). Ce flux peut être mesuré au moyen d'un débitmètre stabilisé grâce à un ballon d'inertie et placé entre le piège à azote liquide et la pompe. Une mesure du débit permet de connaître la concentration globale en espèces ( $^1\Delta_g + ^3\Sigma^-_g$ ).

Dans une deuxième étape, en amont de la chambre réactionnelle, on introduit du réactant en excès de façon à ce que l'oxygène ( $^1\Delta_g$ ) soit rapidement et complètement transformé en peroxydes. L'excès de produit est éliminé dans les pièges à azote liquide, ainsi que les peroxydes formés. Il ne reste donc plus, en aval, que l'oxygène moléculaire ( $^3\Sigma^-_g$ ) dont on évalue le débit.

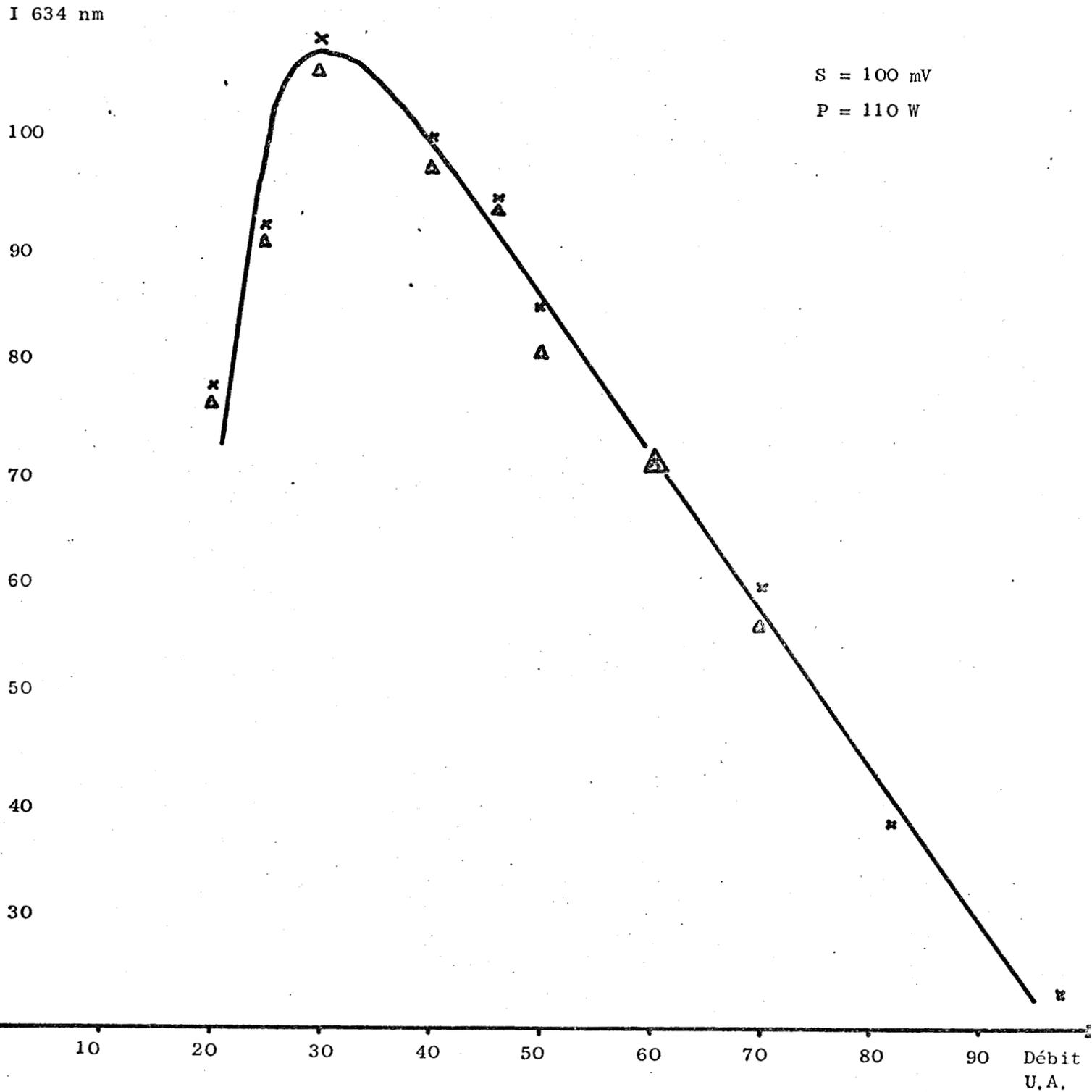


Figure 9.

Variation de l'intensité de l'émission à 634 nm en fonction du débit (1)



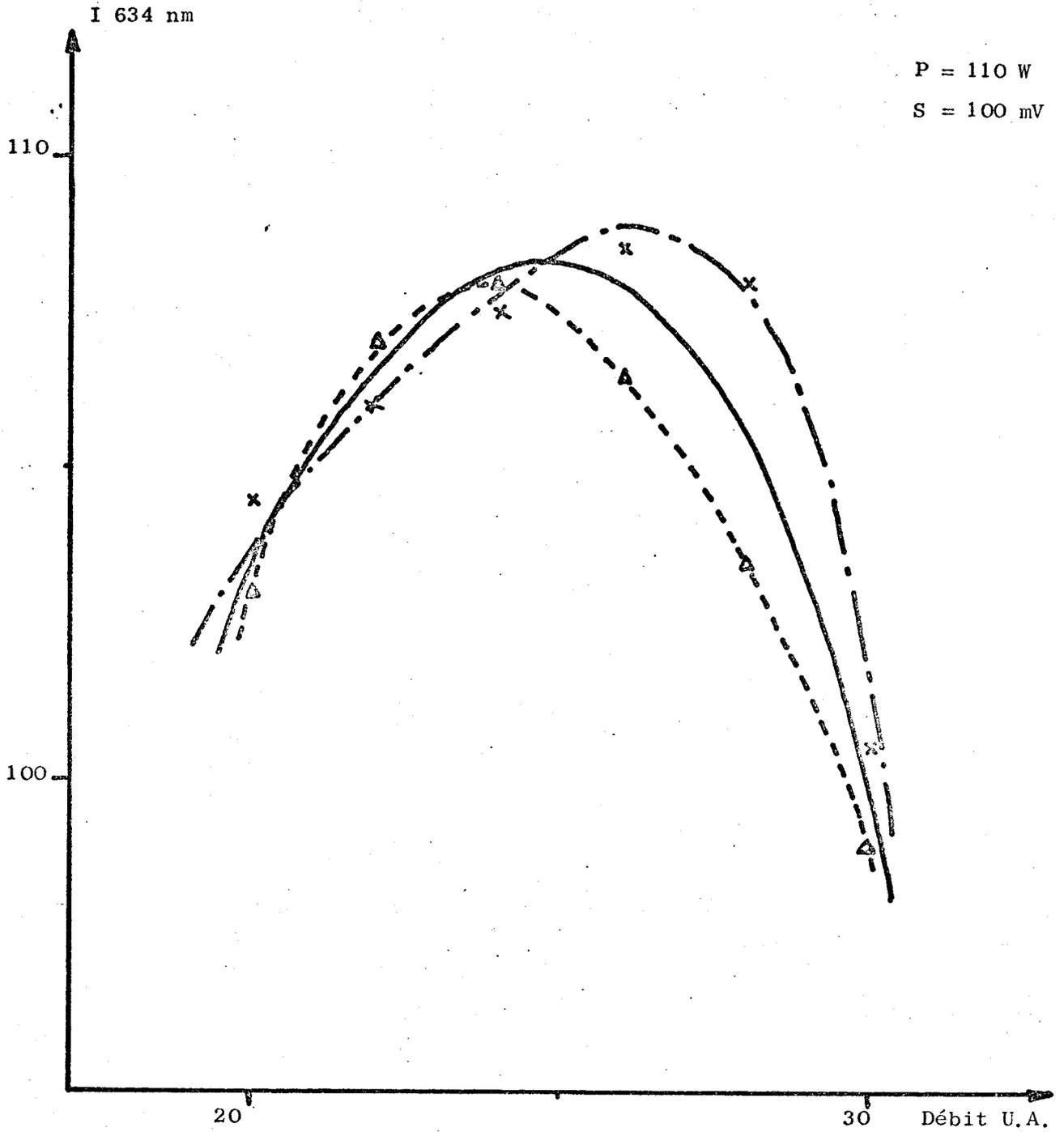


Figure 10

Variation de l'intensité de l'émission à 634 nm en fonction du débit (2)



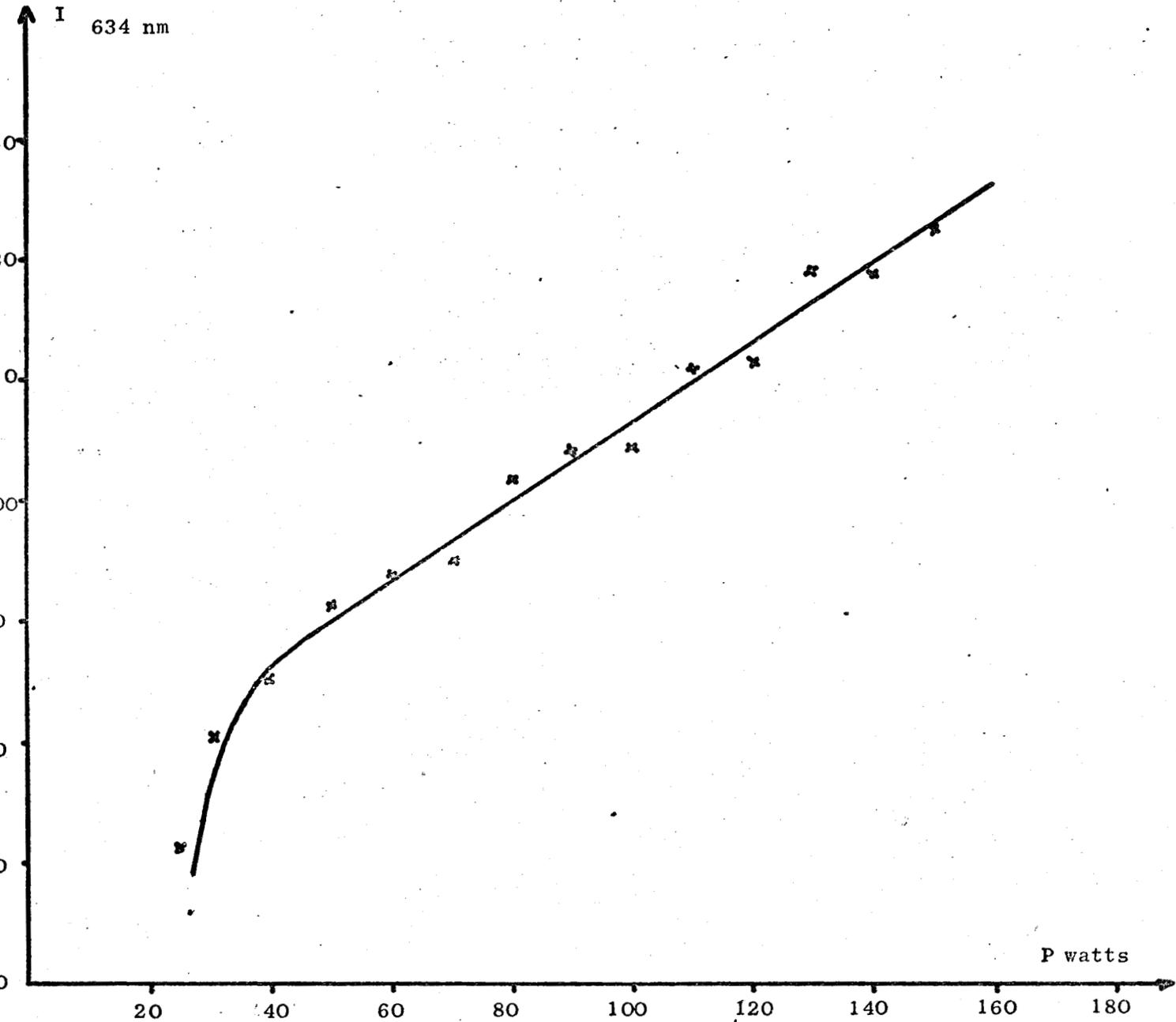


Figure 11



Variation de l'intensité de l'émission à 634 nm en fonction de la puissance excitatrice du générateur

(Débit  $D_1$ )

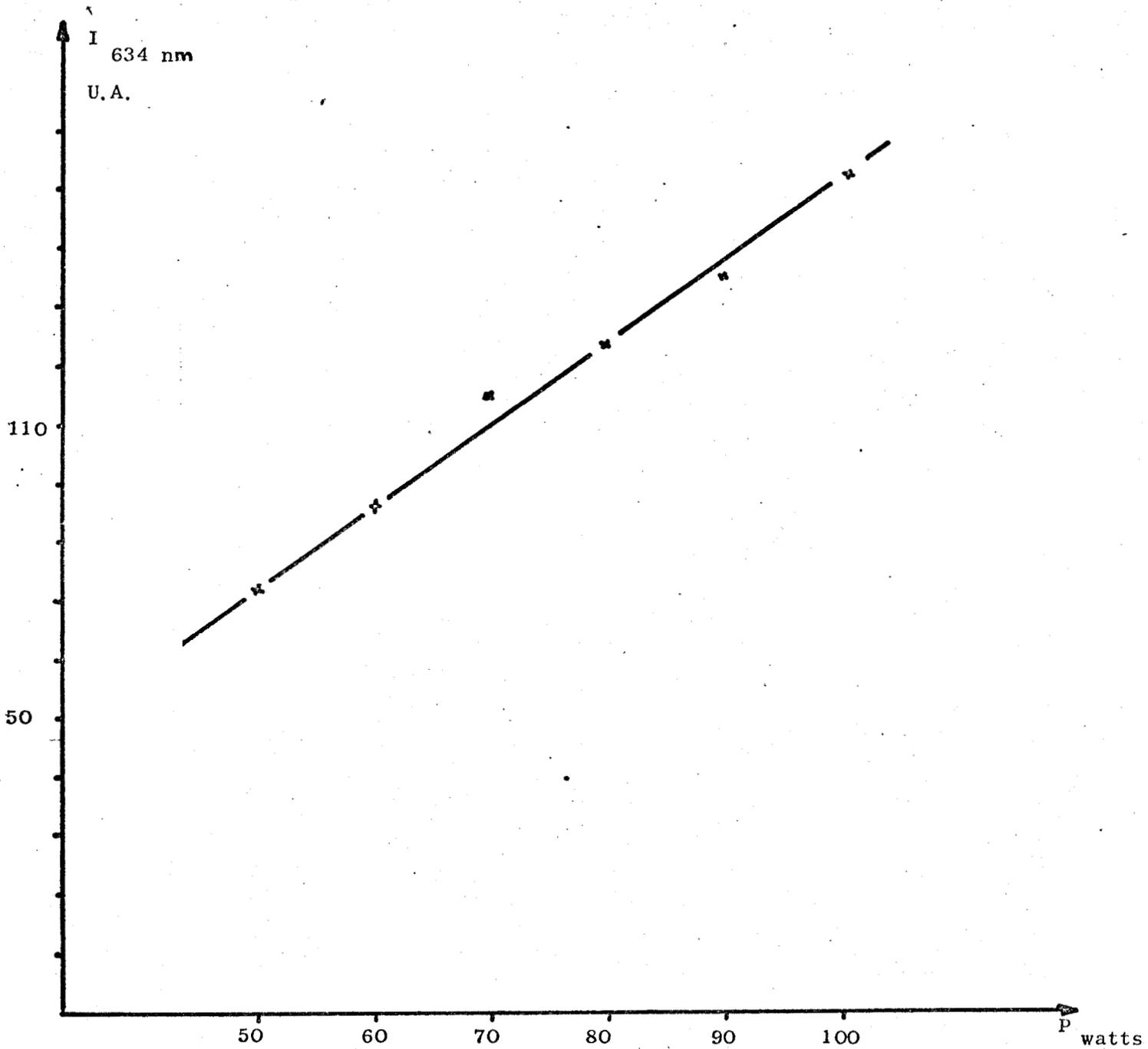
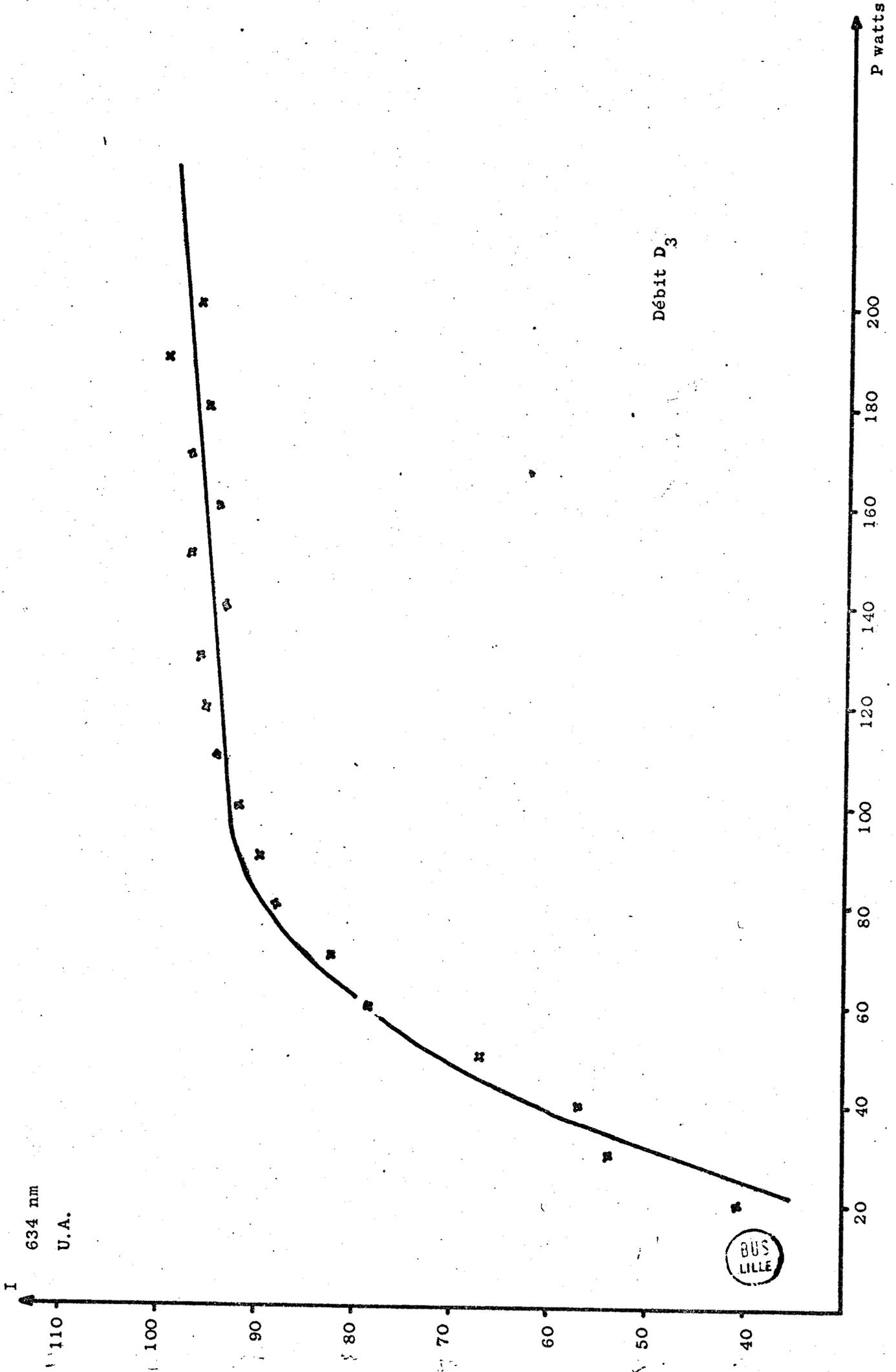


Figure 12

Variation de l'intensité de l'émission à 634 nm en fonction de la puissance excitatrice du générateur (débit  $D_2$ )



634 nm  
U.A.



I 634 nm

U. Arbitraires

70

60

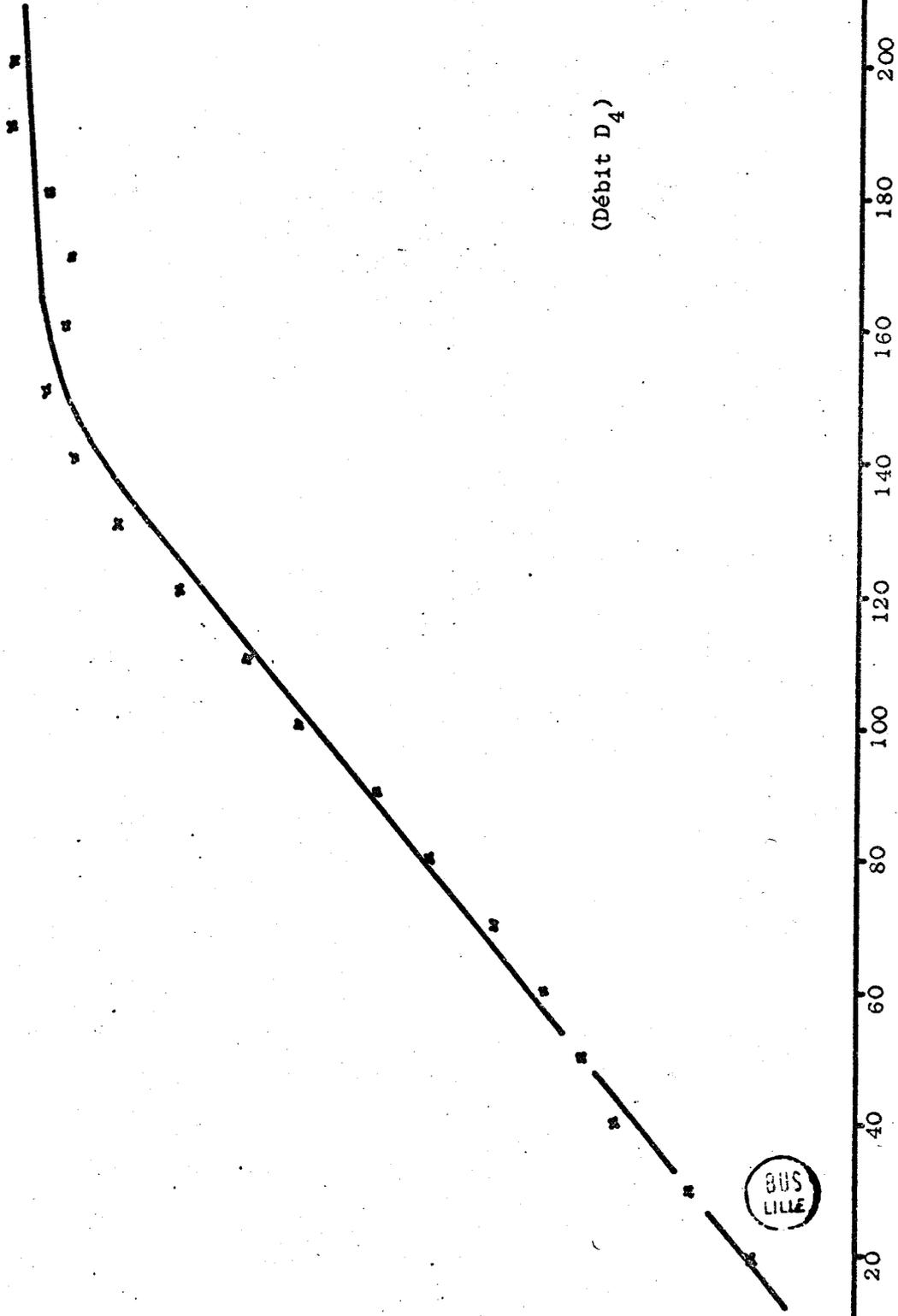
50

40

30

20

10



P<sub>watts</sub>

200

180

160

140

120

100

80

60

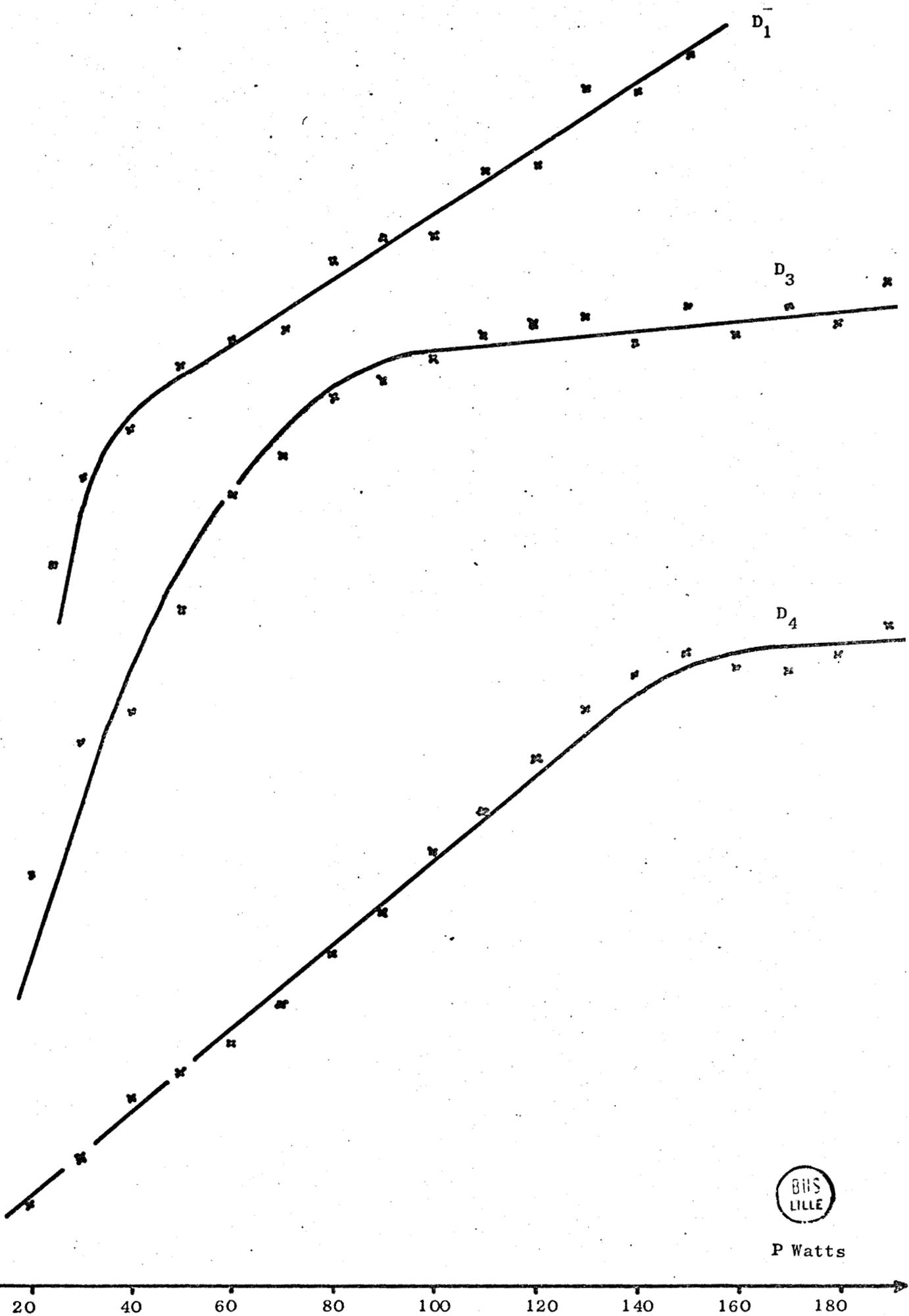
40

20



λ 634 nm

U.A.



P Watts

Variation de l'intensité de l'émission à 634 nm en fonction de la puissance à divers débits.

La comparaison des deux mesures permet de calculer le débit d'oxygène singulet et, de ce fait, sa concentration (figure 13).

Le principe du montage qui vient d'être décrit découle directement de celui mis au point, pour le dosage des atomes d'hydrogène, par B. VIDAL (73). La comparaison des résultats obtenus pour les deux espèces montre que les différences de débits enregistrées dans le cas de l'oxygène singulet sont beaucoup plus faibles que celles relevées dans l'étude de l'hydrogène atomique. En effet, pour une même puissance excitatrice, le pourcentage d'oxygène singulet formé dans le cas présent est plus faible que celui des atomes dans un flux d'hydrogène. A partir d'une molécule d'hydrogène deux atomes réactifs sont formés tandis que pour l'oxygène, une molécule de départ ne peut donner au mieux qu'une espèce excitée ( $\Delta g$ ). De plus, une grande partie de la puissance est utilisée pour former d'autres espèces éliminées au moment de la mesure.

La spécificité des résultats relatifs à l'oxygène, notamment les très faibles différences de débit, impose une modification profonde du principe même de la méthode de dosage.

La mesure différentielle des faibles quantités d'oxygène singulet présentes dans le milieu, nécessite un appareillage plus sensible et plus précis que celui dont on peut disposer pour des études de débits. Nous nous sommes alors tournés vers des mesures différentielles de pression au moyen d'une jauge de Pirani A.M.P.5. Afin de pouvoir accéder de manière continue à la mesure, nous avons couplé l'appareillage à un enregistreur (Servotrace P.E.S. 25). Il nous a été ainsi possible de mesurer couramment des variations de pression de l'ordre du dixième de torr.

De plus un certain nombre de modifications du circuit primitif se sont imposées pour affiner les mesures, augmenter la reproductibilité des flux gazeux, diminuer les fluctuations de débits et parvenir ainsi à une plus grande précision dans le dosage.

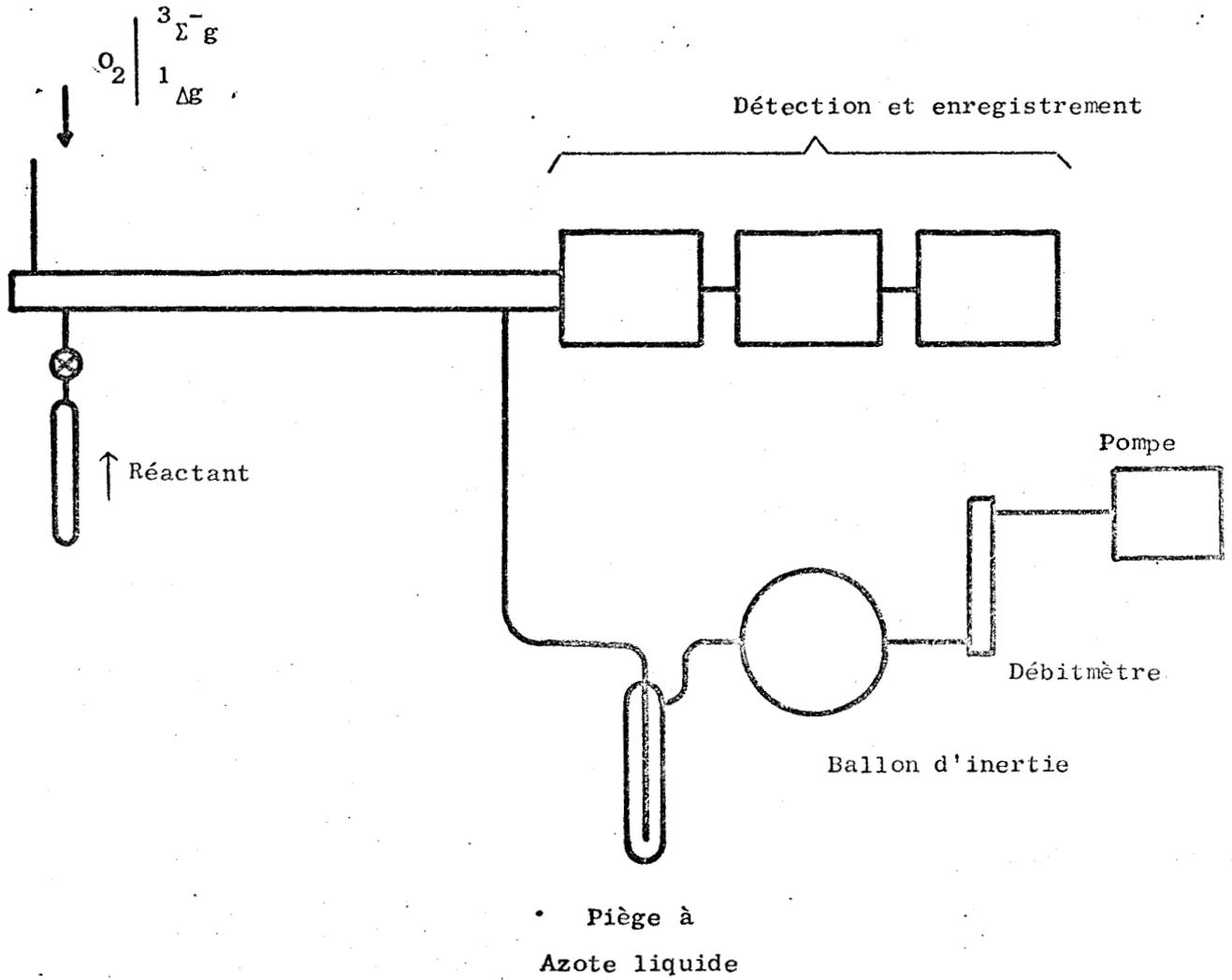


Figure 13  
Schéma de principe du montage d'étude



V - 2.3. Montage retenu pour la détermination des concentrations en oxygène moléculaire singulet

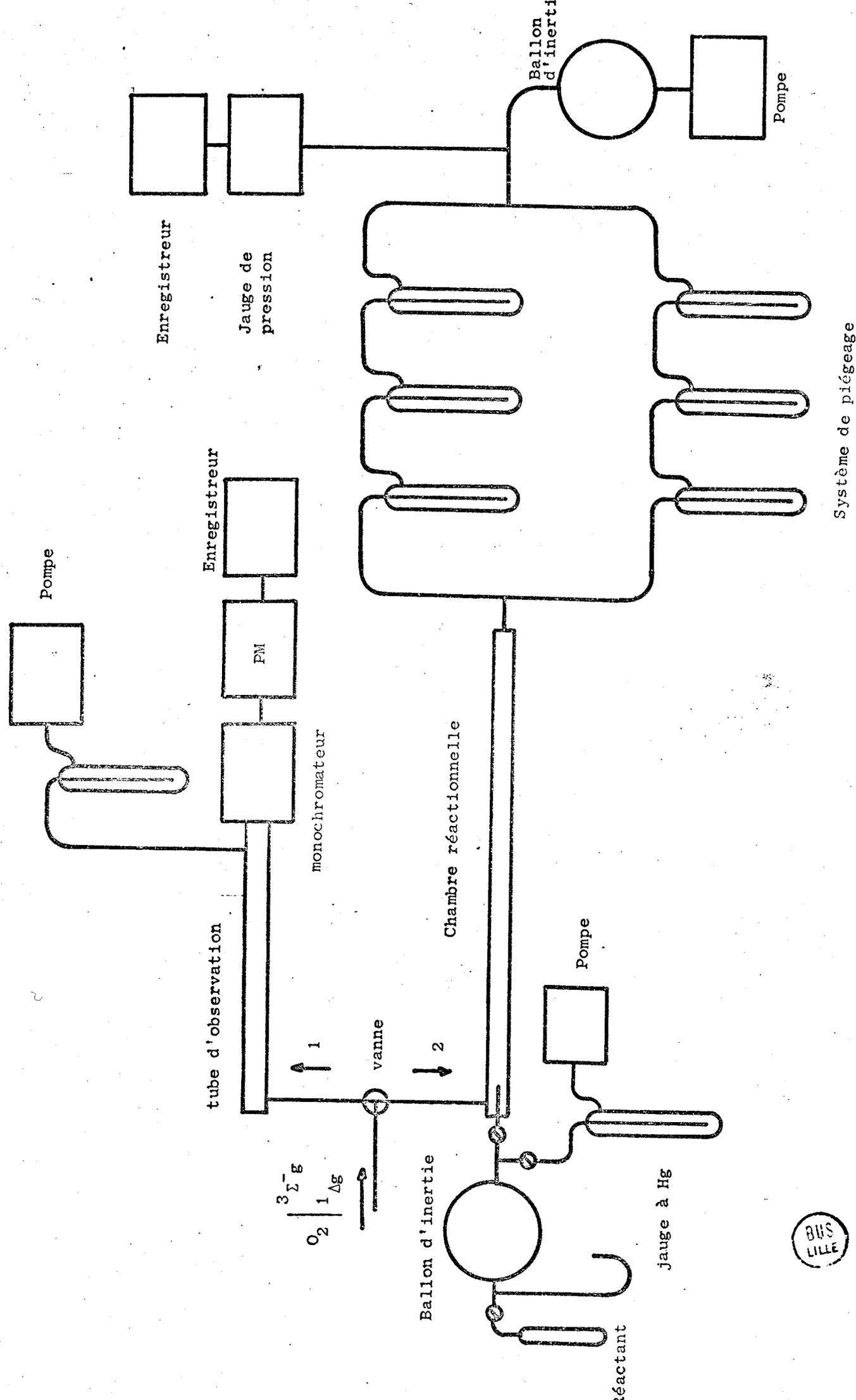
Description du montage

Le système de production de l'oxygène moléculaire singulet ( $^1\Delta g$ ) a déjà été décrit dans le paragraphe précédent.

Le montage relatif au dosage proprement dit se compose maintenant de deux parties indépendantes. Le flux gazeux sortant de la cavité résonnante peut être envoyé, à l'aide d'une vanne, soit dans l'une soit dans l'autre des branches du circuit (fig. 14) où deux pompes indépendantes en assurent la circulation.

Lorsque le flux gazeux pénètre dans la dérivation (1) qui tient lieu de circuit de contrôle, nous pouvons, à l'aide du système de détection déjà décrit, identifier et évaluer grossièrement la concentration relative totale en oxygène ( $^1\Delta g$ ) et nous placer ainsi dans les conditions désirées en agissant sur le générateur d'ondes centimétriques ou le débit du gaz. Le passage dans le circuit (2) permet alors d'effectuer le dosage correspondant de l'oxygène moléculaire ( $^1\Delta g$ ).

Le flux d'oxygène entre dans la chambre réactionnelle. Cette chambre est constituée d'un tube de pyrex de 2 m de long et de 35 mm de diamètre. L'importance de ces dimensions permet un temps de contact beaucoup plus grand entre les deux gaz, ceci favorise une réaction plus complète. Un gros ballon de pyrex (2000 cm<sup>3</sup>) est placé juste avant l'entrée du réactant dans le circuit. Une petite pompe auxiliaire, protégée par un piège à azote liquide, permet d'établir le vide dans le ballon. La mise en contact de l'échantillon organique avec le vide provoque une vaporisation immédiate du produit. La réserve de gaz ainsi créée évite les projections de liquide qui peuvent entraîner des variations de flux et de pression. De plus, lorsqu'on désire introduire le réactant en continu, ce ballon en régularise le débit et fait office de volume d'inertie. Une jauge à mercure permet de contrôler la pression dans cette partie du circuit.



BUS LILLE

A la sortie du tube réactionnel, le flux gazeux pénètre dans une double série de pièges à azote liquide montée en parallèle. Cette division permet une meilleure efficacité du piégeage.

La jauge mesurant les variations de pression est placée juste après les pièges et en amont d'un ballon d'inertie de 10 litres. Ce ballon est destiné à stabiliser les fluctuations de débits du circuit principal. Il est situé juste avant la pompe.

Après l'élaboration de la méthode de dosage, il convient maintenant d'expérimenter et de fixer tous les paramètres qui interviennent dans les mesures de la concentration en  $O_2$  ( $\Delta g$ ).

CHAPITRE VI

ETUDE DE LA REPRODUCTIBILITE  
ET DES DIVERS FACTEURS INFLUENCANT  
LA METHODE DE DOSAGE

ETUDE DE LA REPRODUCTIBILITE ET DES DIVERS FACTEURS INFLUENCANT  
LA METHODE DE DOSAGE

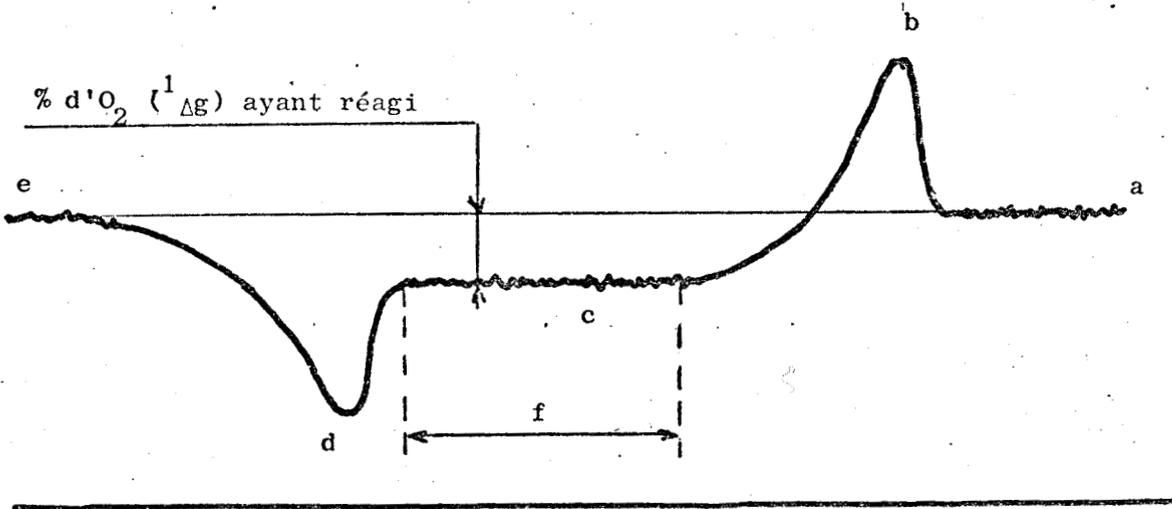
Le dispositif expérimental permettant le dosage de l'oxygène moléculaire singulet ( $^1\Delta g$ ) est en place. Il s'agit maintenant de déterminer avec précision quels sont les divers paramètres qui interviennent dans une mesure de concentration ainsi que les performances que l'on peut attendre d'un tel système.

VI - 1. EXEMPLES DE COURBES DE DOSAGE

Selon les conditions expérimentales, nous avons observé deux types de courbes de dosage. Un exemple de chacune est donné dans les figures 15 et 16.

Dans la première, l'introduction de réactant perturbe l'équilibre dynamique du circuit et provoque une augmentation de pression. Une nouvelle valeur de l'équilibre est rapidement atteinte et correspond à une pression inférieure à la pression initiale. La différence observée représente la pression d'oxygène moléculaire singulet qui a réagi avec l'hydrocarbure et a été piégé sous forme de peroxydes avec l'excès de réactif. A l'arrêt de l'introduction du réactant correspond une nouvelle perturbation. Le flux gazeux rejoint peu à peu l'état d'équilibre initial.

Le deuxième type de courbes est plus facilement interprétable puisque les deux pics parasites n'apparaissent pas. Il est observé lorsque le réactant et l'oxygène sont introduits en continu et que l'on ne fait varier que les conditions d'excitation.

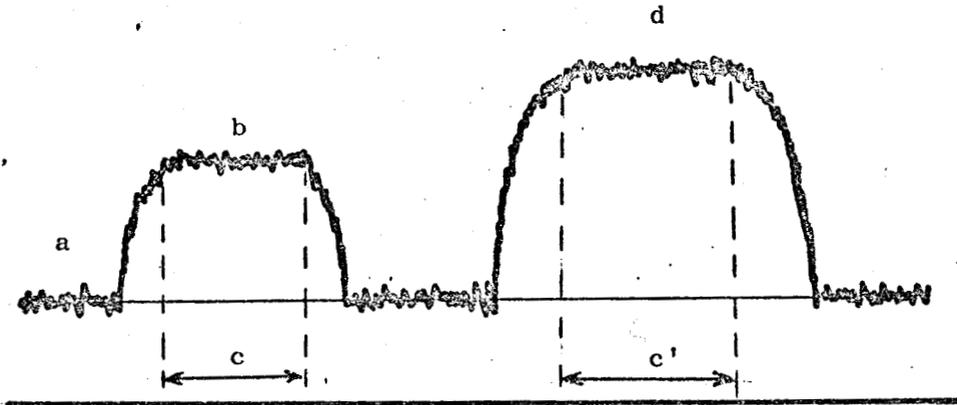


- a.  $O_2 ({}^3\Sigma^-g) + O_2 ({}^1\Delta g)$
- b. Perturbation due à l'arrivée du réactant
- c.  $O_2 ({}^3\Sigma^-g)$  restant seul
- d. Perturbation due à la coupure du flux du réactant
- e. Retour à l'équilibre
- f. Temps de lecture

Figure 15

Exemple de courbes de dosage type 1.





- a.  $O_2 (^3\Sigma^-g) + O_2 (^1\Delta g)$
- b. Diminution de pression correspondant au % d' $O_2 (^1\Delta g)$  ayant réagi
- c. Temps de lecture
- d. Autre exemple avec une excitation plus forte

Figure 16

Exemple de courbe de dosage type 2.



## VI - 2. ETUDE DE REPRODUCTIBILITE

La variation des principaux paramètres influençant la formation d'oxygène moléculaire ( $^1\Delta g$ ), tel le débit ou la puissance excitatrice, a fait l'objet d'une étude systématique afin d'établir que des conditions expérimentales identiques conduisent bien à des réponses toujours constantes du système de mesure.

## VI - 3. ANALYSE DES FACTEURS POUVANT PERTURBER LE DOSAGE

### VI - 3.1. Le dégazage

Un dégazage poussé du réactant est nécessaire pour parvenir à une mesure. Aucune différence de pression n'est observée si cette étape indispensable n'est pas effectuée.

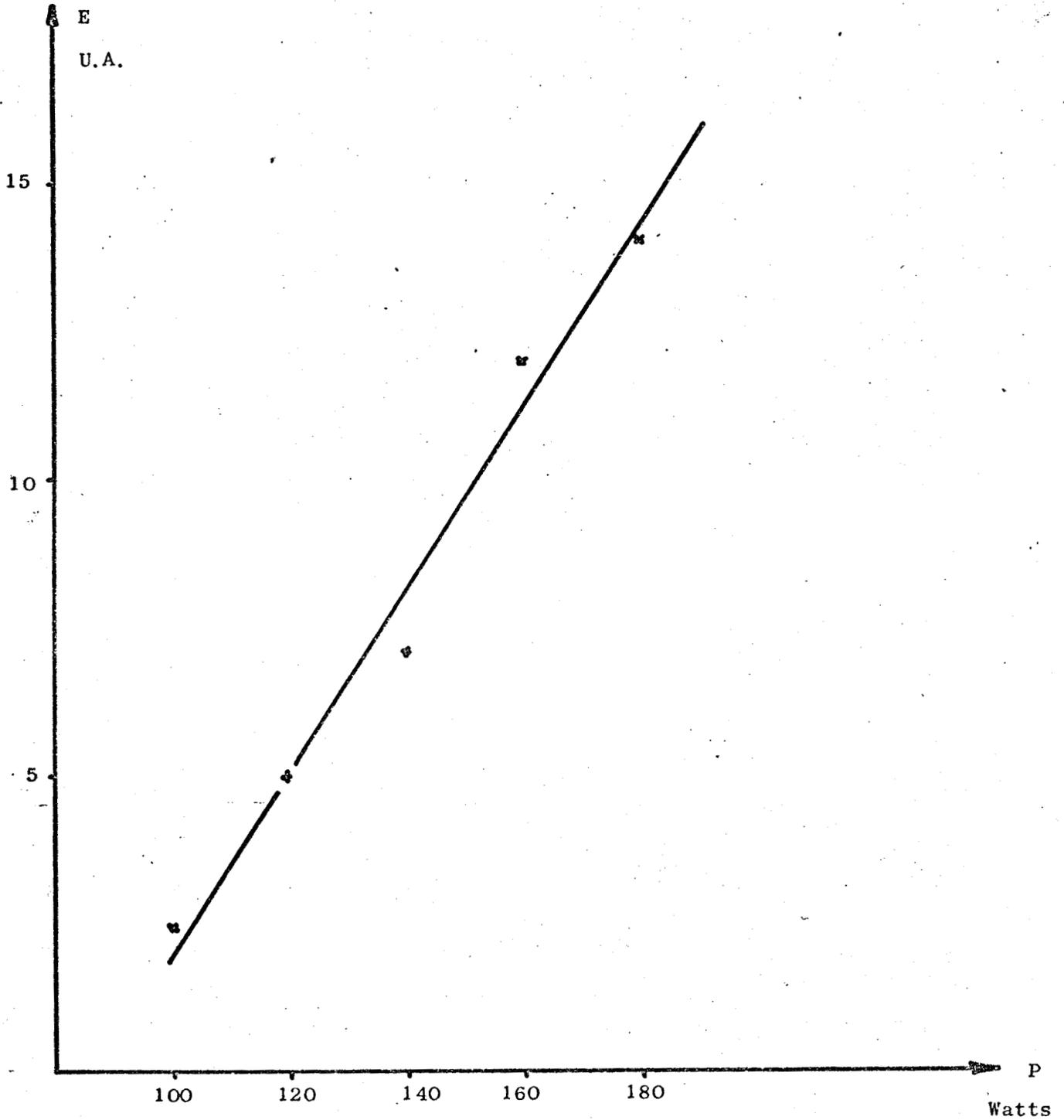
Nous avons procédé de la manière suivante :

- gel de l'hydrocarbure à l'azote liquide
- mise sous vide de l'ampoule de réactant
- isolement de l'ampoule du circuit à vide
- retour du produit à la température ambiante

Le cycle précédent est recommencé jusqu'à ce que l'ébullition constatée lors de la dernière opération ne se produise plus.

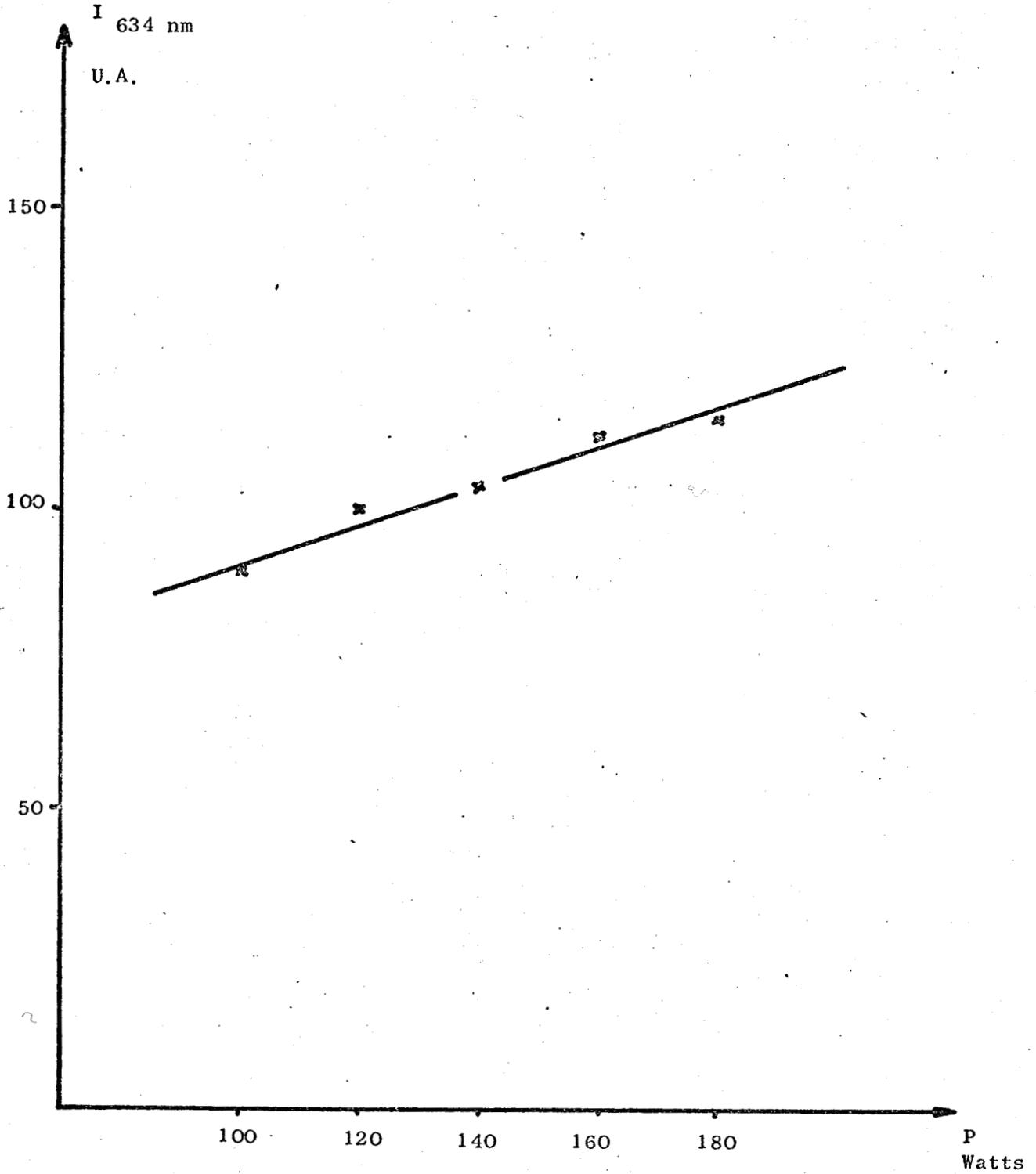
### VI - 3.2. Le piégeage

La qualité du piégeage est fondamentale pour la bonne marche de l'expérience. Une quantité infime d'hydrocarbure ou de peroxyde atteignant la jauge de pression suffit pour fausser totalement les mesures.



Variation de l'écart enregistré par la jauge de Pression en fonction de la puissance du générateur





Variation de l'intensité de la bande d'émission à 634 nm en fonction de la puissance du générateur correspondant à l'écart de pression.



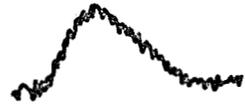
P = 60 W



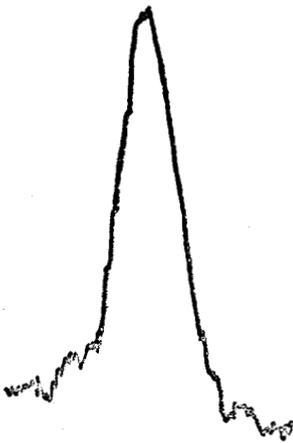
P = 40 W



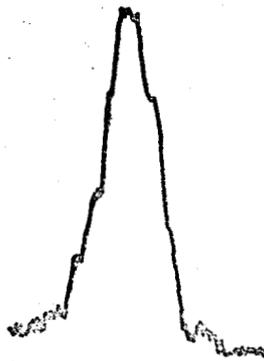
P = 20 W



P = 120 W



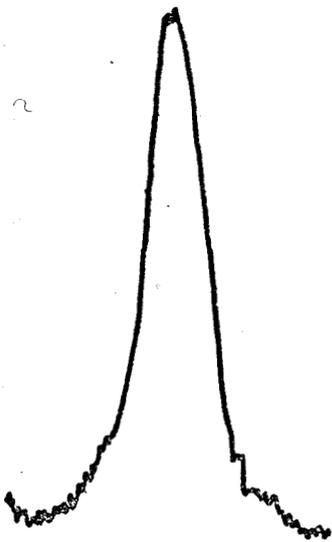
P = 100 W



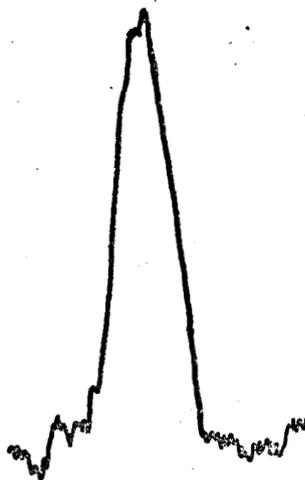
P = 80 W



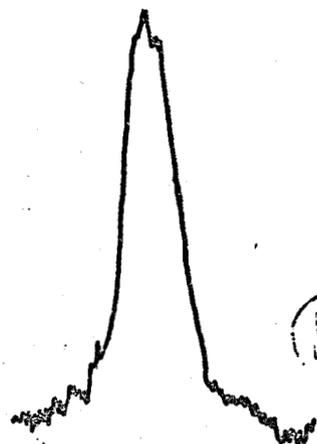
P = 180 W



P = 160 W



P = 140 W



BUS  
LILLE

Enregistrement de la bande d'émission à 634 nm à diverses puissances du générateur

On peut déceler une mauvaise efficacité du piégeage si l'addition de réactant à de l'oxygène non excité conduit à une augmentation de pression.

La saturation de piégeage est plus vite atteinte avec des pièges montés en série. Le montage des pièges en parallèle nous a donné entièrement satisfaction. La seule condition à respecter dans ce dernier cas est l'exacte similitude des deux branches de piégeage afin de bien diviser le flux et éviter les turbulences.

### VI - 3.3. Stabilisation des débits

Pour permettre une lecture facile et rapide des résultats ainsi que pour diminuer les erreurs de mesure, il est nécessaire de stabiliser au mieux les flux de gaz. L'emploi de deux gros ballons d'inertie l'un juste avant l'entrée du réactant, l'autre après la jauge de pression, permet d'obtenir un "fond continu" relativement lisse et exempt de fluctuations brutales très gênantes pour le dosage.

### VI - 4. LIMITES D'APPLICATIONS DU SYSTEME

Le principe de notre dosage est d'enregistrer une variation de pression correspondant au pourcentage d'oxygène moléculaire singulet ( $^1\Delta g$ ) formé dans la décharge excitatrice. Plus la quantité d'oxygène singulet sera importante, plus l'écart lu sur la jauge sera grand. Il n'y a pas de limite supérieure d'application. Au contraire la qualité de la mesure augmente avec la différence des deux pressions. Par contre dans des conditions expérimentales où le pourcentage d'oxygène singulet est faible, nous sommes alors limités par les qualités techniques de la jauge et essentiellement de la gamme de pressions dans laquelle nous travaillons.

C'est cette constatation qui nous a fait dériver la totalité de l'oxygène dans la partie du circuit relative au dosage. Nous avons ainsi abandonné, pour la mise au point du dosage, l'utilisation d'un montage faisant intervenir la dérivation d'une faible quantité du flux principal.

En effet nous avons précédemment établi une dérivation sur le circuit principal d'oxygène dans laquelle nous introduisons le réactant (figure 17).

Ce montage est inspiré par les travaux de B. VIDAL (73) sur l'hydrogène. La prise d'échantillon du flux est de l'ordre de quelques % et ne perturbe absolument pas le système.

Ce circuit présente plusieurs avantages:

- le réactant est toujours en excès, de ce fait, la totalité de l'oxygène ( $^1\Delta g$ ) réagit pour des quantités introduites beaucoup plus faibles que précédemment.

- de plus, il empêche le réactant ajouté de remonter dans la décharge puisque la pression du circuit dérivé est inférieure à celle du circuit principal.

Ce principe de montage n'a pourtant pas été retenu dans ce travail car la jauge de pression utilisée doit enregistrer des variations trop faibles. Cependant il peut être employé chaque fois que l'on dispose d'un matériel permettant son utilisation.

Par ailleurs, l'utilisation d'un flux dérivé n'est pas adapté au cadre du présent travail. Nous n'avons pu suivre, vu les faibles quantités d'oxygène singulet présentes dans le circuit, la variation des intensités d'émission.

#### VI - 5. EXTENSION DE LA METHODE DE DOSAGE A UN MELANGE GAZEUX

Pour un mélange d'oxygène et de plusieurs gaz, la méthode reste toujours valable à condition que le réactant reste neutre pour les espèces autres que l'oxygène ( $^1\Delta g$ ).

Dans le cas contraire, il suffit d'éliminer le corps gênant avant d'effectuer le dosage ou de trouver un autre réactant spécifique pour l'oxygène ( $^1\Delta g$ ).

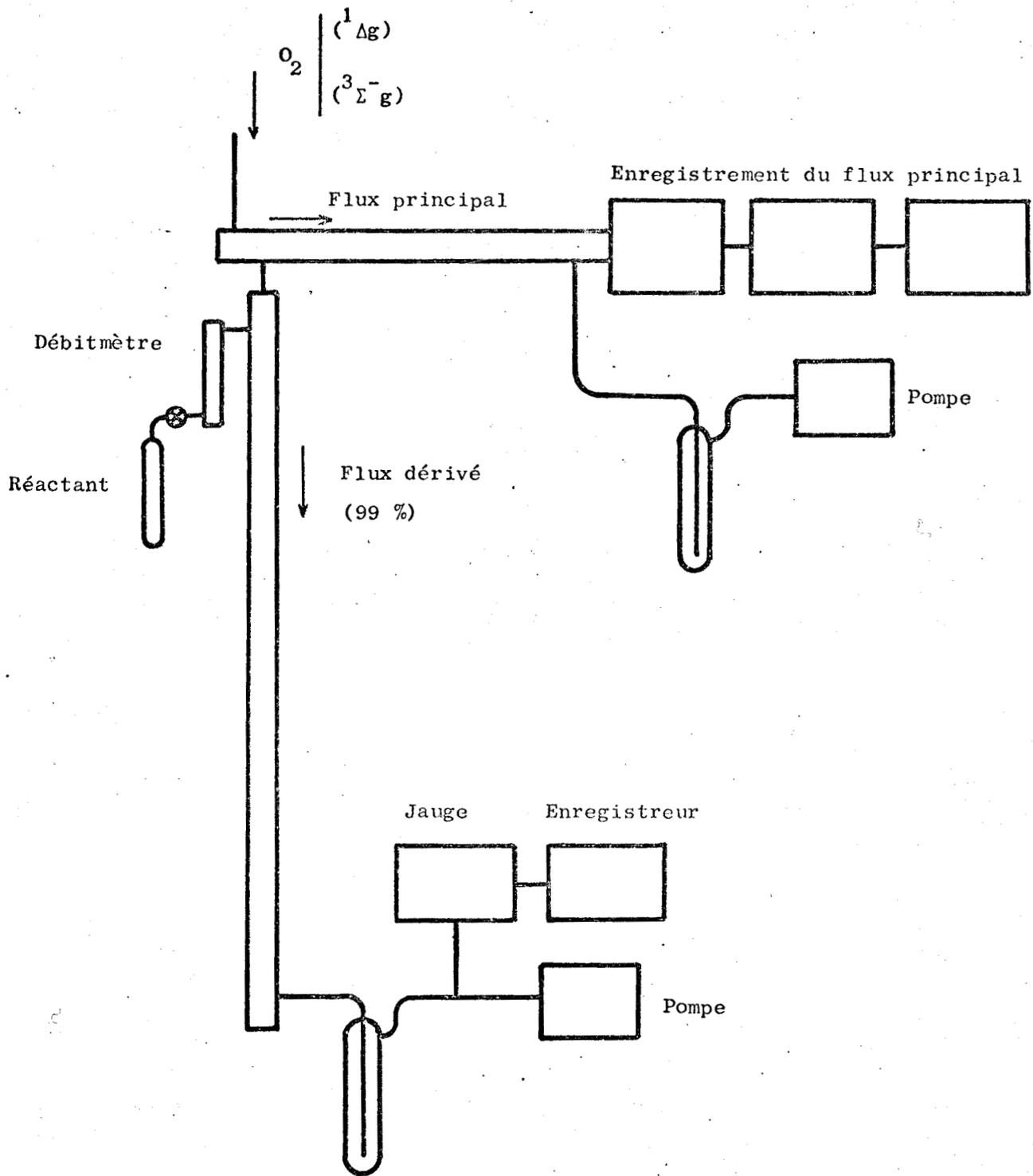


Figure 17

Montage relatif au flux dérivé



L'analyse, que nous venons de faire, des différents paramètres intervenant dans la méthode de dosage de l'oxygène moléculaire ( $^1\Delta g$ ) montre les possibilités et les limites de la technique qui a été développée dans ce travail. Des mesures précises peuvent être obtenues en respectant les conditions expérimentales décrites dans la présente partie.

C O N C L U S I O N

## CONCLUSION

Dans ce travail nous avons élaboré une méthode originale de dosage de l'oxygène moléculaire singulet ( $^1\Delta g$ ) en phase gazeuse en nous attachant à optimiser les facteurs : rapidité des mesures, simplicité de la mise en oeuvre, et prix de revient de la méthode.

La technique élaborée consiste en la mesure différentielle d'une variable physique. Une chute de pression dans le milieu à doser est induite par l'introduction d'une espèce réagissant avec l'oxygène singulet. Les produits de la réaction sont éliminés par piégeage. La mesure des pressions avant et après l'introduction du réactant permet de connaître la proportion d'oxygène singulet dans le milieu.

Une étude des produits organiques insaturés, qui permettent le piégeage, a été faite. Nous avons retenu le cyclohexène en raison de sa réactivité, de sa facilité d'emploi et de son coût.

La méthode développée est facile à mettre en oeuvre. Elle permet, de plus, d'effectuer des mesures rapides et en continu des concentrations. Son domaine d'utilisation est large, comme le montre l'étude que nous avons faite.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) Michaël ARDON, Oxygen, (1965).
- (2) HERZBERG, Spectra of Diatomic molecules, (1950).
- (3) A.G. GAYDON, Dissociation energies and Spectra of diatomic molecules, (1953).
- (4) J.N. PITTS, Chemical reactions in urban atmospheres. Proc. Symp. (1969), (Pub. 1971), 3-33.
- (5) R. J. O'BRIEN and G.M. MYERS, J. Chem. Phys., 53 (10), (1970), 3832-35.
- (6) S.J. ARNOLD, M. KUBO and E.A. OGYZLO, Advanc. chem. Serv., 77, (1968), 133.
- (7) P. WAYNE, Advanc. Photochemistry, 7, (1969), 311-371.
- (8) V. SCHUMANN, Smithsonian Contrib. Knowledge, 29, n° 1413, (1903).
- (9) G. HERZBERG, Nature, 133, (1934), 759.
- (10) G. HERZBERG, Canad. J. Phys., 31, (1953), 657.
- (11) W.J. HAMMING, Environ. Sci. Techn., 4 (12), (1970), 1147-8.
- (12) R.H. KUMMLER, M. BORTNER, Environ. Sci. Techn., 4 (12), (1970), 1148-50.
- (13) R. J. DONOVAN, L. J. KIRSCH, Chem. Phys. Lett., 7 (4), (1970), 453-4.
- (14) R.W. MURRAY, J.W.P. LIN, Ann. N.Y. Acad. Sci., 171 (Art.1), (1970), 121-9.
- (15) W.B. DE MORE and O.F. RAPER, Astrophys. J., 139, (1964), 1381.
- (16) WILSON, HASTINGS, Photophysiology, 5, (1970), 49-95.
- (17) L. J. ANDREWS, E.W. ABRAHAMSON, Chem. Phys. Lett., 10 (2), (1971), 113-16.
- (18) D. BELLUS, H. LIND, Jour. Chem. Soc. Comm., 21 (1972), 1199-200.
- (19) I.B.C. MATHESON, J. LEE, J. Amer. Chem. Soc., 94 (10), (1972), 3310-13.
- (20) T.W. SAM, J.K. SUTHERLAND, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 7, (1972), 424-5.
- (21) P.B. MERKEL, D.R. KEARNS, Chem. Phys. Lett., 12 (1), (1971), 120-2.
- (22) R.W. MURRAY and M.L. KAPLAN, J. Am. Chem. Soc., 90, (1968), 4161.
- (23) R.W. MURRAY and M.L. KAPLAN, J. Am. Chem. Soc., 91, (1969), 5358.
- (24) D.R. KEARNS, Chemical Reviews, 71 (4), (1971), 395-407.
- (25) A. U. KHAN, Science, 168, (1970), 476.
- (26) R.P. STEER, K.R. DARNALL and J.N. PITTS, Tetrahedron Lett., 43, (1969) 3365.
- (27) K. FURUKAWA, E.W. GRAY, Ann. N.Y. Acad. Sci., 171 (art. 1), (1970), 175-87.
- (28) A.M. FALICK, B.H. MAHAN and R.J. MYERS, J. Chemistry Phys., 42, (1965), 1837.
- (29) R.A. ACKERMAN, J.N. PITTS, J. Chem. Phys., 52, (1970), 1603.
- (30) M.L. KAPLAN, P.G. KELLEMER, J. Polymer. Sci. Part B, 9 (8), (1971), 565-8.
- (31) G.W. GRAMS, Tetrahedron Lett., 50, (1971), 4823-5.
- (32) M.L. KAPLAN, Chem. Technol., (1971), 621-6.
- (33) W. ADAM, J.C. LIN, J. Chem. Soc. Chem. Commun, 2, (1972), 73-74.

- (34) C.S. FOOTE, T.T. FUJIMOTO, *Tetrahedron lett.*, 1, (1972), 45-8
- (35) G. RIO, D. BRICOUT, *Tetrahedron lett.*, 34, (1972), 3583-6.
- (36) Wataru ANDO, Kazuo WATANABE, Junji SUZUKI, Toshihiko MIGITA, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, (1974), 6766.
- (37) I.B.C. MATHESON, John LEE, B.S. YAMANASHI, M.L. WOLBARSH, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, (1974), 3343.
- (38) Hitoshi TAKESHITA, Akira MORI and Shumei OHTA, *Bull. Chem. Soc. of Japan*, 47 (10), (1974), 2437-39.
- (39) Christopher S. FOOTE, Alice A. DZAKPASU and John W.P. LIN, *Tetrahedron Lett.*, 14, (1975), 1247-50.
- (40) R.D. ASHFORD and E.A. OGRYZLO, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, (1975), 3604.
- (41) John T. HERRON, Robert E. HUIE, *J. Chem. Phys.*, 51, (1969), 4164-5.
- (42) Robert H. YOUNG and Robert L. MARTIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (15), (1972), 5183-4.
- (43) W. ADAM and J.C. LIU, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (4), (1972), 1206-9.
- (44) J.C. CARMIER et Xavier DEGLISE, *C.R. Acad. Sc.*, 278 C, (1974), 215-7.
- (45) H.H. WASSERMAN, John R. SCHEFFER, John L. COOPER, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (14), (1972), 4491-96.
- (46) K. FURUKAWA and E.A. OGRYZLO, *Chem. Phys. Lett.*, 12 (2), (1971), 370-2.
- (47) P.D. BARLETT, G.D. MENDENHALL, A. P. SCHAAP, *Ann. New-York, Academy of Sciences*, 171 (Art. 1), (1970), 79-88.
- (48) C.S. FOOTE, *Science*, 162, (1968), 963-70.
- (49) W.S. GLEASON, A.D. BROADBENT, E. WHITTLE and J.N. PITTS, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (7), (1970), 2068-75.
- (50) E. WASSERMAN, V.J. KUCK, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (4), (1969), 1040.
- (51) D.R. KEARNS, A.U. KHAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (4), (1969), 1039.
- (52) Arnold M. FALICK, Bruce H. MAHAN and Rollic J. MYERS, *J. Chem. Phys.*, 42 (5), (1965), 1837-8.
- (53) J.T. HERRON, R.E. HUIE, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 171 (Art. 1), (1970), 229-38.
- (54) I.D. CLARK and R.P. WAYNE, *Mol. Phys.*, 18, (1970), 523.
- (55) R.B. CAIRNS and J.A.R. SAMSON, *Phys. Rev.*, 139, A 1403, (1965).
- (56) H. AKIMOTO, J.N. PITTS, *J. Chem. Phys.*, 53 (4), (1970), 1312.
- (57) F.D. FINDLAY, R.D. SHELLING, *J. Chem. Phys.*, 55 (2), (1971), 545-51.
- (58) R.W. MURRAY, M.L. KAPLAN, *Proc. Int. Clean Air Congr. 2nd*, (1970), (Pub.1971) 324-30.
- (59) W.S. GLEASON, I. ROSENTHAL and J.N. PITTS, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (24), (1970), 7042-44.
- (60) H.E. JEFFRIES, *Avail. Univ. Microfilms Ann Arbor Mich.*, (1972).
- (61) J.N. PITTS, *J. of the air Poll. Control. Assoc.*, 19 (1969), 658-67.
- (62) A.E. DOUGLAS et G. HERZBERG, *Can. J. Res.*, A 18, (1940), 179.

- (63) E.M. BULEWICZ, C.G. JAMES et T.M. SUGDEN, Proc. Roy. Soc., A 227, (1954), 312.
- (64) E.M. BULEWICZ, C.G. JAMES et T.M. SUGDEN, Proc. Roy. Soc., A 235, (1956), 89.
- (65) M.A.A. CLYNE et B.A. THRUSH, Trans. Farad. Soc., 57, (1961), 1305.
- (66) E.M. BULEWICZ et T.M. SUGDEN, Trans. Farad. Soc., 52, (1956), 1475.
- (67) M.A.A. CLYNE et B.A. THRUSH, Proc. Roy. Soc., A 269, (1962), 404.
- (68) C.P. FENIMORE et G.W. JONES, J. Phys. Chem., 62, (1958), 1578.
- (69) C.P. FENIMORE et G.W. JONES, J. Phys. Chem., 65, (1961), 993.
- (70) C.P. FENIMORE et G.W. JONES, J. Phys. Chem., 62, (1958), 693.
- (71) C.P. FENIMORE et G.W. JONES, J. Phys. Chem., 63, (1959), 1834.
- (72) R.M. FRISTROM, Science, 140, (1963), 297.
- (73) B. VIDAL, Thèse de Doctorat ès-Sciences, Lille, (1973).
- (74) C. DUPRET, B. VIDAL, P. GOUDMAND, Rev. Phys. Appl., S, (1970), 337.
- (75) J.F. NOXON, J. Chem. Phys., 52, (1970), 1852.
- (76) T.P.J. IZOD et R.P. WAYNE, Proc. Roy. Soc. Ser. A 308, (1968), 81.
- (77) F. STUHL et K.H. WEIGE, Can. J. Chem., 47, (1969), 1870.
- (78) S.V. FILSETH, A. ZIA et K.H. WEIGE, J. Chem. Phys., 52, (1970), 5502.
- (79) S.J. ARNOLD, Ph. D. THESIS, University of British Columbia, (1966).
- (80) F. STUHL et H. NIKI, Chem. Phys. Lett., 7, (1970), 473.
- (81) I.D. CLARK et R.P. WAYNE, Chem. Phys. Lett., 3, (1969), 405.
- (82) L.W. BADER et E.A. OGRYZLO, Discussions Faraday Soc., 37, (1964), 46.
- (83) A. MATHIAS et H.I. SCHIFF, Discussions Faraday Soc., 37, (1964), 38.
- (84) R.E. MARCH, S.G. FURNIVAL et H.I. SCHIFF, Photochem. Photobiol., 4, (1965), 971.
- (85) R.J. Mc NEAL et G.R. COOK, J. Chem. Phys., 47, (1967), 5385.
- (86) I.D. CLARK et R.P. WAYNE, Chem. Phys. Letters, 3, (1969), 9.
- (87) R.P. WAYNE et J.N. PITTS, J. Chem. Phys., 50, (1969), 3644.
- (88) H.S. JOHNSON et H.J. CROSBY, J. Chem. Phys., 22, (1954), 689.
- (89) A. FONTIJN et P.H. VREE, J. Phys. Chem., 70, (1966), 3377.
- (90) N.W. ROSENBERG, D. GOLOMB et E.F. ALLEN, J. Geophys. Res., 69, (1964), 145.
- (91) C.S. FOOTE, Accounts Chem. Res., 1, (1968), 104.
- (92) K.R. KOPECKY et H.H. REICH, Can. J. Chem., 43, (1965), 2265.
- (93) K.R. KOPECKY et C. MUMFORD, Can. J. Chem., 47, (1969), 709.
- (94) K.R. KOPECKY, J.H. VAN DE SANDE et C. MUMFORD, Can. J. Chem., 46, (1968), 25.
- (95) W. FENICAL, D.R. KEARNS, P. RADLICK, J. Am. Chem. Soc., 91, (1969), 3396.

- (96) D.R. KEARNS, W. FENICAL, P. RADLICK, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 171, (1970), 32.
- (97) F. Mc CAPRA et R.A. HANN, *Chem. Commun.*, (1969), 442.
- (98) W.H. RICHARDSON et V. HODGE, *J. Org. Chem.*, 35, (1970), 1216.
- (99) P.D. BARLETT et A. P. SCHAAP, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, (1970), 3223.
- (100) A.G. SCHULTZ et R.H. SCHLESSINGER, *Tetrahedron Lett.*, (1970), 2731.
- (101) C.S. FOOTE et R.W. DENNY, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, (1968), 6233.
- (102) K. GOLLNICK, *Advan. Photochem.*, 6, (1968), 1.
- (103) "Technical Report on Air quality criteria for Photochemical Oxidants",  
Serie final Report prepared under public health Service Contract,  
n° 86.68-35.
- (104) P.A. LEIGHTON, *Photochemistry of Air Pollution*, Acad. Press. N.Y., (1961).
- (105) J.N. PITTS, A.U. KHAN, E.B. SMITH, R.P. WAYNE, *Environ. Sci. Tech.*, 3, (1969), 241.
- (106) R.A. YOUNG et G. BLACK, *J. Chem. Phys.*, 47, (1967), 2311.
- (107) R.A. YOUNG et G. BLACK, *Symposium on chemiluminescence*, Durham, N.C.,  
*Symposium reprints*, (1965), 1.
- (108) A.M. WINER et K.D. BAYES, *J. Phys. Chem.*, 70, (1966), 302..
- (109) S.J. ARNOLD et E.A. OGRYZLO, *Can. J. Phys.*, 45, (1967), 2053.
- (110) R.A. YOUNG et G. BLACK, *J. Chem. Phys.*, 44, (1966), 3741.
- (111) D.Q. WARK et D.M. MERCER, *Appl. Opt.*, 4, (1965), 839.
- (112) L. WALLAC et D.M. HUNTEN, *J. Geophys. Res.*, 73, (1968), 4813.
- (113) R.M. BAIGER, A.C. WRIGHT et R.F. WHITLOCK, *J. Chem. Phys.*, 43, (1965), 4345.
- (114) S.J. ARNOLD, R.J. BROWNE et E.A. OGRYZLO, *Photochem. Photobiol.*, 4, (1965), 963.
- (115) A.M. FALICK et B.H. MAHAN, *J. Chem. Phys.*, 47, (1967), 4778.
- (116) R.G.W. NORRISH et R.P. WAYNE, *Proc. Roy. Soc. (London)*, Ser. A 288, (1965), 200.
- (117) K.J. LAIDLER, *J. Chem. Phys.*, 17, (1949), 221.
- (118) A.J.B. ROBERTSON, *Mass. Spectrometry*, Methuen, Londres, (1954).
- (119) R.W.B. PEARSE et A.G. GAYDON, "The identification of molecular Spectra", (1965).
- (120) Mlle J. CHAMBOUX, A.M. DIAMY, R. BEN AIM, *C.R. Acad. Sc. Paris*, t. 247, (Série C), (1973), 129-32.
- (121) Jean-Louis DUMAS, et Bruno GARNIER, *Journal de Chimie Physique*, tome 72, n° 9, (sept 1975).
- (122) K.S. LAIDLER, *The Chemical Kinetics of Excited States*, O.U.P. Oxford, (1954), p. 101.

- (123) A.U. KHAN, *Science*, 168, (1970), 476.
- (124) H.H. WASSERMAN et J.R. SCHEFFER, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, (1967), 3073.
- (125) R. O'BRIEN, Thèse 1970, Ph. D. University of Florida
- (126) H.H. WASSERMAN et Shinji TERAQ, *Tetrahedron Letters*, n° 21, (1975),  
1735-38.
- (127) C.S. FOOTE et S.W.P. LIN, *Tetrahedron Lett.*, (1968), 3267.

