

50376 1977 **180**

THESES

présentées à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de PTEND àn CPIENPEC NUVCIN

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

Pascal DEVOLDER

Ancien élève de l'Ecole Normale Supèrieure de S[†] Cloud





Deuxième thèse

CONTRIBUTION A L'ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES CHIMILUMINESCENCES DE L'AZOTE ACTIF AVEC QUELQUES HYDROCARBURES AROMATIQUES CONDENSES A 77K

Soutenues le 25 Octobre 1977, devant la Commission d'Examen Membres du jury

> M. DELHAYE M. DELHAYE O. DESSAUX P. GOUDMAND A. RASSAT C. VERMEIL J. Ph. GRIVET G. PANNETIER

Président

Rapporteurs

Examinateurs

CONTRIBUTION A L'ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES CHIMILUMINESCENCES DE

L'AZOTE ACTIF AVEC QUELQUES HYDROCARBURES AROMATIQUES

CONDENSES A 77 K

INTRODUCTION GENERALE	p.	2		
CHAPITRE I: INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE	p.	4		
CHAPITRE II: ETUDE PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE DE	ΞS			
REACTIONS DE L'AZOTE TRIPLET OU ACTIF AVEC QUELQUE	ES			
HYDROCARBURES AROMATIQUES.	p.	14		
PREAMBULE AUX CHAPITRES III, IV, V: BUTS ET MOYENS DE L'ETUDE				
COMPLEMENTAIRE, SPECTROSCOPIQUE ET CINETIQUE, DES				
CHIMILUMINESCENCES DE L'AZOTE ACTIF.	p.	35		
CHAPITRE III: ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE QUELQUES CHIMILUMINESCENCES				
DE L'AZOTE ACTIF.	p.	41		
CHAPITRE IV: ETUDE CINETIQUE DES CHIMILUMINESCENCES DE L'AZOTE				
ACTIF APRES ARRET DE LA DECHARGE MICRO-ONDES.MISE	EN			
EVIDENCE DE LUMINESCENCES DIFFEREES.	p.	61		
CHAPITRE V: QUELQUES ATTRIBUTIONS POSSIBLES POUR LA CHIMILUMI	NES-	-		
CENCE DE L'AZOTE ACTIF AVEC LE BENZENE.	p.	91		
CONCLUSION GENERALE	p.	133		

INTRODUCTION GENERALE

Cette étude spectroscopique des réactions chimiluminescentes de l'azote actif avec quelques hydrocarbures aromatiques condensés à 77 K constitue la seconde partie de notre travail. Nous avons choisi de la présenter sous forme de seconde thèse, dans un mémoire séparé, car les problèmes abordés sont de nature très différente de ceux traités dans notre première thèse. En outre, les interprétations avancées d'un côté, les observations expérimentales parfois surprenantes a priori d'un autre côté, ont nécessité une confrontation fréquente entre théorie et expérience, ce qui justifie l'importance de la partie bibliographique dans la plupart des chapitres du présent mémoire.

Enfin, ce mémoire doit se lire comme un bilan au plan expérimental, associé à une tentative de synthèse au plan de l'interprétation, en tous cas aucunement comme un point final à ce thème de recherche.

- Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique concernant d'une part l'azote actif, d'autre part les quelques réactions chimiluminescentes de l'azote actif étudiées par ailleurs.

- Le second chapitre concerne l'étude par R.P.E. des radicaux formés pendant la réaction de l'azote actif avec le benzène ou avec quelques-uns de ses dérivés.

- Après un préambule explicatif, le troisième chapitre décrit les spectres d'émission observés par réaction de l'azote actif avec des polycristaux mixtes benzène-soluté.

- La cinétique de l'intensité de l'émission lumineuse après arret de l'exitation par l'azote actif est étudiée au chapitre IV.

- Dans le cinquième chapitre, nous nous intéresserons au cas plus parti-

culier et plus simple de la réaction chimiluminescente azote actif + benzène seul. Le spectre de cette chimiluminescence est comparé à quelques spectres de phosphorescence et plusieurs interprétations possibles quant à la nature de l'émetteur sont avancées et discutées.

- Dans la conclusion, nous indiquons quelle est l'interprétation la plus probable puis nous traçons quelques perspectives tant du point de vue des expérimentations complémentaires à entreprendre que des applications possibles.

CHAPITRE I

INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE : L'AZOTE ACTIF

- I L'AZOTE ACTIF
 - I.1. Nature de l'azote actif
 - I.2. Réactivité de l'azote actif
 - I.2.1. Réactions avec les hydrocarbures : caractéristiques générales.
 - I.2.2. Mécanismes réactionnels proposés.

II CHIMILUMINESCENCES DE L'AZOTE ACTIF OU TRIPLET

II.1.Réactions chimiluminescentes de l'azote triplet avec quelques
hydrocarbures à 77 K.: travaux de O. DESSAUX.
II.1.1.Exemple de la réaction avec le benzène : résultats
II.1.2.Mécanisme réactionnel : hypothèse du complexe par trans-
fert de charge.
II.1.3.Réaction avec d'autres hydrocarbures aromatiques.
II.2.Luminescences à 4 K et 20 K de molécules polyatomiques excitées par l'azote actif : travaux de E. FAURE.
II.2.1.Méthode d'étude
II.2.2.Observations et conclusions
II.2.3. Remarques

II.3. Travaux de V.D. SHATROV et coll.

I - L'AZOTE ACTIF

I.1. Nature de l'azote actif.

L'azote actif présente à la sortie d'une décharge microondes une intense émission lumineuse jaune qui persiste sans diminution appréciable d'intensité tout au long du circuit de pompage. Cette luminescence, dite de LEWIS-RAYLEIGH, est due principalement à la transition $B^3 \Pi g \rightarrow A^3 \Sigma^{\ddagger} de$ la molécule d'azote (2). Elle résulte de la recombinaison des atomes d'azote dans leur état fondamental N(${}^4S_{3/2}$) qui constituent l'élément prépondérant de l'azote actif. En dépit de nombreux travaux, les mécanismes de population des divers niveaux vibrationnels de l'état ³ Πg sont encore controversés; deux réactions en sont cependant bien admises (2) :

- la recombinaison à 3 corps des atomes :

$$N(^{4}S) + N(^{4}S) + M \xrightarrow{5_{\Sigma_{g}}^{+}} N_{2}(^{3}Ig) + M \stackrel{1}{=}$$

- le croisement intersystème par collision à partir de hauts niveaux vibrationnels de l'état ${}^{3}\Sigma u$:

$$N_2(^{3}\Sigma_u^{+}) + M \longrightarrow N_2(^{3}\Pi g) + M \cong$$

L'azote activé contient également, au niveau de la décharge microondes, les autres espèces excitées suivantes (4) :

- l'atome d'azote dans l'état²D
- la molécule d'azote dans quelques états électroniques excités : $a^{1} \Pi g$, $C^{3} \Pi u$, $a^{1} \Sigma \overline{u}$
- la molécule d'azote dans son état fondamental $X^{1}\Sigma_{g}^{+}$ vibrationnellement excité
- des espèces chargées : l'électron libre (surtout en présence d'impuretés), l'ion $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$.

Au sortir de la décharge, la plupart des espèces constitutives de l'azote actif disparaissent rapidement :

- soit en raison d'une faible durée de vie radiative (généralement inférieure à 10^{-6} s (2)).

- soit par collisions désactivantes ou par recombinaison. Ainsi, les collisions ramèment à environ 10^{-4} s la durée de vie réelle de l'état ${}^{3}\Sigma_{u}^{\dagger}$ en dépit d'une valeur radiative élevée (~2 s) due à l'interdiction de spin de la transition de VEGARD-KAPLAN A³ Σ_{u}^{\dagger} $\rightarrow \chi^{1} \Sigma_{g}^{\dagger}$ (5).

L'importance de ce dernier état électronique $\frac{3}{2}\frac{t}{u}$ résulte de sa formation continue au sein de la luminescence jaune tout au long du circuit de pompage par recombinaison des atomes soit indirectement (réactions $\frac{1}{2}$ et $\frac{3}{2}$) soit directement (réaction $\frac{4}{2}$) (2).

Il s'ensuit que les seules espèces chimiquement importantes de la luminescence de LEWIS-RAYLEIGH sont N(${}^{4}S_{3/2}$: 9,8 eV), N₂(${}^{3}\Sigma_{u}^{+}$: 6,17 eV) et N₂(X, v = 1, 2 etc) L'inobservation de la transition de VEGARD-KAPLAN aux pressions habituelles, de l'ordre de quelques torr, est la conséquence de la grande efficacité des collisions désactivantes avec les atomes (2) (5) :

$$N(^{4}S) + N_{2}(^{3}\Sigma_{u}^{+}) \longrightarrow N(^{4}S) + N_{2}(X^{1}\Sigma_{g}^{+})$$

5

6

La concentration en azote "triplet" $N_2(T)$ c'est-à-dire dans l'état $A^3 \Sigma u^{+}$ est ainsi contrôlée par celle en atomes (6) :

$$\left[N_{2}(T)\right] = \left[N_{2}(^{3}\Sigma \overset{+}{u})\right] \sim 6 10^{-22} \left[N\right] \left[M\right] \text{ en moles/cm}^{3}$$

Il faut également signaler l'existence de deux autres réactions de désactivation de l'azote triplet (5a, b):

$$N_{2}(^{3}\Sigma_{u}^{+}) + N(^{4}S) \longrightarrow N_{2}(X) + N(^{2}P) \qquad = \\ N_{2}(^{3}\Sigma_{u}^{+}) + N_{2}(^{3}\Sigma_{u}^{+}) \longrightarrow N_{2}(X) + N_{2}(^{3}\Pi u) \qquad = \\ \qquad = \\ N_{2}(^{3}\Sigma_{u}^{+}) + N_{2}(^{3}\Sigma_{u}^{+}) \longrightarrow N_{2}(X) + N_{2}(^{3}\Pi u) \qquad = \\ N_{2}(^{3}\Sigma_{u}^{+}) + N_{2}(^{3}\Sigma_{u}^{+}) \longrightarrow N_{2}(X) + N_{2}(^{3}\Pi u) \qquad = \\ N_{2}(^{3}\Sigma_{u}^{+}) + N_{2}(^{3}\Sigma_{u}^{+}) \longrightarrow N_{2}(X) + N_{2}(^{3}\Pi u) \qquad = \\ N_{2}(^{3}\Sigma_{u}^{+}) + N_{2}(^{3}\Sigma_{u}^{+}) \longrightarrow N_{2}(X) + N_{2}(^{3}\Pi u) \qquad = \\ N_{2}(^{3}\Sigma_{u}^{+}) + N_{2}(^{3}\Sigma_{u}^{+}) \longrightarrow N_{2}(X) + N_{2}(^{3}\Pi u) \qquad = \\ N_{2}(^{3}\Sigma_{u}^{+}) + N_{2}(^{3}\Sigma_{u}^{+}) \longrightarrow N_{2}(X) + N_{2}(^{3}\Pi u) \qquad = \\ N_{2}(^{3}\Sigma_{u}^{+}) + N_{2}(^{3}\Sigma_{u}^{+}) \longrightarrow N_{2}(X) + N_{2}(^{3}\Pi u) \qquad = \\ N_{2}(^{3}\Sigma_{u}^{+}) + N_{2}(^{3}\Sigma_{u}^{+}) \longrightarrow N_{2}(X) + N_{2}(^{3}\Pi u) \qquad = \\ N_{2}(^{3}\Sigma_{u}^{+}) + N_{2}(^{3}\Sigma_{u}^{+}) \longrightarrow N_{2}(X) + N_{$$

L'ensemble des processus radiatifs ou collisionnels impliquant l'azote triplet a été discuté récemment par D.E.SHEMANSKI(1).

I.2. Réactivité de l'azote actif

I.2.1. Réactions avec les hydrocarbures : caractéristiques générales

De très nombreuses réactions en phase gazeuse de l'azote actif avec les hydrocarbures ont été étudiées, notamment par CA.WINKLER (4) ; on observe presque toujours les émissions lumineuses du radical CN tandis que l'analyse

des produits formés révèle invariablement la présence de produits de décomposition, surtout HCN. En plus faible quantité, on trouve également presque toujours C_2N_2 , CH_3CN (réactions avec alcanes ou alcènes) C_2HCN (alcynes) et NH_3 . Des composés résultant de l'addition d'hydrogène sont en outre mis en évidence dans le cas des hydrocarbures aromatiques (tableau 1). Les réactions en phase gazeuse avec le benzène ont fait l'objet de quelques publications (7) (8) (9) qui concernent l'analyse des produits formés : outre HCN, P. M.ARONOVICH et coll. (8) mettent en évidence la formation de faibles quantités de pyridine, de benzonitrile et de phénylisocyanide alors que H.A.DEWHURST (9) signale la présence d'acetylène et d'ammoniac. Aucun phénomène lumineux n'est signalé.

I.2.2. Mécanismes réactionnels proposés

Quelques auteurs (4 a, b) concluent à la formation initiale d'un complexe hautement énergétique entre l'atome et l'hydrocarbure, complexe dont la décomposition conduit enşuite aux produits observés. C'est le cas des réactions avec C_2H_2 (WINKLER (4)), avec C_6H_5CN et $C_{10}H_{12}$ (HOWARD et HILBERT (10)), avec C_6H_6 , CH_3NH_2 , $C_{10}H_{12}$ (DEWHURST (9)). Récemment, une étude très complète de la réaction de l'azote actif avec le méthanol gelé à - 79°C conduit N.N.LICHTIN (11) à une conclusion voisine : les produits observés ne peuvent résulter de la recombinaison des radicaux H' et CH_2 OH mais impliquent la dissociation directe du méthanol porté dans un état excité par l'azote atomique ou triplet, D'une manière générale, on a :

RH (hydrocarbure) + N \longrightarrow (RH.N)^{*} produits de dissociation

ARONOVICH, HOWARD et HILBERT (réactions avec benzène ou naphtalène) font en outre intervenir des réactions secondaires de l'azote actif avec les produits formés au cours de la phase initiale de la réaction :

$$C_{6}^{H_{6}} \xrightarrow{N} C_{6}^{H_{5}} \xrightarrow{N} H \xrightarrow{N} CN + C_{6}^{H_{4}} \xrightarrow{N} C_{6}^{H_{5}}$$

 C_6H_5 \xrightarrow{CN} C_6H_5CN , C_6H_5NC

II - CHIMILUMINESCENCES DE L'AZOTE ACTIF OU TRIPLET

II.1. <u>Réactions chimiluminescentes de l'azote triplet avec quelques hydrocar</u>bures à 77 K : travaux de O. DESSAUX

II.1.1. Exemple de la réaction avec le benzène : résultats

Seule la réaction avec le benzène a fait l'objet d'une étude spectroscopique et cinétique détaillée et le spectre observé dans ce cas est bien structuré : c'est pourquoi nous choisissons le benzène pour brièvement rappeler les résultats de O. DESSAUX (12).

La réaction de l'azote triplet avec le benzène condensé à 77 K provoque une émission lumineuse bleue au niveau de la surface gelée du benzène. L'analyse chimique par chromatographie en phase gazeuse du benzène ayant réagi montre l'absence de tout produit nouveau. En outre, après arrêt de la décharge, la luminescence reste constante quelques secondes (de 2 à 6 s) puis décroît exponentiellement avec une durée de vie de 2,5 s à 77 K, ce qui indique une transition interdite de type triplet singulet. Le spectre observé comprend :

- d'une part la fluorescence du benzène, qui apparaît parfois très faiblement sur les spectres surexposés

- d'autre part, une phosphorescence notée $(C_{6}H_{6},N_{2})$ dans la suite du mémoire. L'analyse vibrationnelle de ce spectre $(C_{6}H_{6},N_{2})$ montre qu'il résulte de la superposition de deux spectres dont les bandes 0 0 sont situées à 27005 et 26730 cm⁻¹, ce qui correspond à un déplacement d'environ 2400 cm⁻¹ par rapport au spectre $T_{1} \rightarrow S_{0}$ du benzène dans les verres. L'attribution vibrationnelle fait intervenir les vibrations actives de la phosphorescence du benzène, bien établies depuis les travaux de LEACH et coll. (17).

II.1.2. Mécanisme réactionnel : hypothèse du complexe par transfert de charge.

Sur la base de ces résultats spectroscopiques, O. DESSAUX attribue l'émission (C_6H_6 , N_2) à une transition $T_1 \rightarrow S_0$ d'un complexe par transfert de charge (CTC) entre l'azote triplet et le benzène : $C_6H_6^+N_2^+$. L'étude cinétique l'amène en outre à proposer le mécanisme réactionnel suivant :

formation, dans un état triplet excité, d'un complexe de collision entre l'azote triplet et le benzène (réaction rapide):

$$N_2 (^{3}T) + C_6 H_6 (S_0) \xrightarrow{\text{rapide}} C_6 H_6 N_2 (^{3}T_i)$$

9 =

conversion interne, à cinétique lente, du complexe de collision en CTC :

$$C_{6}H_{6}N_{2}^{*}(^{3}T_{1}) \xrightarrow{1ent} C_{6}H_{6}^{\pm}N_{2}^{+}(^{3}T_{1})$$
 10

phosphorescence puis dissociation du CTC

$$C_{6}H_{6}^{\pm}N_{2}^{\mp}(^{3}T_{1}) \longrightarrow (C_{6}H_{6}^{\pm}N_{2}^{\mp}(^{1}S_{0}) + hv)$$
 11

$$C_{6}H_{6}^{\pm}N_{2}^{+}(^{1}S_{0}) \longrightarrow (C_{6}H_{6}(S_{0}) + N_{2}(^{1}\Sigma_{g}^{+})$$

$$\underbrace{12}{\underline{12}}$$

A l'appui de la réaction 9, on peut signaler qu'une étape analogue, c'est-à-dire formation d'un complexe d'addition avec l'atome d'azote, a également été postulé indépendamment par P. GOUDMAND (13), WINKLER (4), HOWARD et GILBERT (10) pour interpréter certaines réactions de l'azote actif.

II.1.3. Réaction avec d'autres hydrocarbures aromatiques

O. DESSAUX et R. DEMARY (14) ont également attribué à des phosphorescences de CTC les émissions observées par réaction de l'azote triplet avec C_6H_5F , C_6H_5C1 , $C1C_6H_4C1$, $C_6H_5 - C_6H_5$: dans tous ces cas, il a été observé :

- un déplacement vers le rouge de 1500 à 8000 cm⁻¹ de la transition électronique pure du CTC par rapport à la bande O - O de l'émission $T_1 \rightarrow S_0$ de l'hydrocarbure étudié (ou de l'absorption $S_0 \rightarrow T_1$)

- un dédoublement de cette transition électronique pure.

Dans le cas de la réaction avec le toluène, la seule émission observée est la fluorescence du radical benzyle, conformément au processus réactionnel suivant: Formation du CTC :

 $C_{6}H_{5}CH_{3} + N_{2}(T) \longrightarrow (C_{6}H_{5}CH_{3}.N_{2}) (T)$

Décomposition du CTC, supposé très instable

Enfin, l'addition de naphtalène à la matrice de benzène permet l'observation de la fluorescence (faible) et de la phosphorescence du naphtalène, à l'exclusion de toute émission du CTC. O. DESSAUX interprète ce fait en faisant appel à un transfert d'énergie triplet triplet entre le CTC et le naphtalène.

II.2. Luminescences à 4 K et 20 K de molécules polyatomiques excitées par l'azote actif : travaux de E. FAURE et coll. (15)

II.2.1. Méthode d'étude

E. FAURE a également étudié les réactions luminescentes de l'azote actif avec quelques hydrocarbures aromatiques : benzène, benzonitrile, aniline, toluène et quelques molécules plus simples : C_2N_2 , HCN, SO₂, C_2H_2 . Sa méthode expérimentale diffère de celle de O. DESSAUX par plusieurs points :

- il fait réagir l'azote actif ou un mélange activé d'azote et d'argon et non l'azote triplet;

- la température de piégeage du mélange azote actif plus réactant est de 4 à 50 K. Dans son cas, le réactant se trouve en faible concentration dans une matrice d'azote solide ;

- les luminescences observées sur le doigt froid sont enregistrées soit en régime dynamique (c'est-à-dire lorsque le mélange azote actif + réactant se dépose en continu sur le doigt froid à 20 K) soit en régime statique (par réchauffement du doigt froid initialement maintenu à 4 K).

II.2.2. Observations et conclusions

Les résultats de E. FAURE, consignés brièvement dans le tableau 2, montrent que la seule émission de l'hydrocarbure étudié est sa phosphorescence $T_1 \rightarrow S_0$. La luminescence de désactivation $T \rightarrow S$ de l'azote triplet, de VEGARD-KAPLAN ($A^3 \Sigma_u^+ \rightarrow X^1 \Sigma_{\rho}^+$) est également présente.

L'interprétation retenue par E. FAURE diffère de celle de O. DESSAUX : il propose un peuplement de l'état triplet de l'hydrocarbure par transfert d'énergie à partir de l'azote triplet, ce dernier résultant de la recombinaison des atomes d'azote N(⁴S) soit au niveau de la surface du doigt froid (régime dynamique) soit par diffusion au cours du réchauffement de la matrice (régime statique). Enfin, la disparition de l'émission de phosphorescence aux fortes concentrations de benzène (au-dessus de 50 % en volume) est attribuée à la formation de dimères.

II.2.3. Remarques

Si l'absence de luminescence dans la réaction avec styrène, chlorobenzène, fluorobenzène pourrait assez bien s'expliquer par l'absence de phosphorescence (ou sa très faible intensité avec C_6H_5Cl) de ces hydrocarbures, l'absence de phosphorescence avec le phénol alors que celles du toluène et de l'aniline sont présentes est plus surprenante. En outre, la comparaison des résultats de DESSAUX et FAURE concernant le toluène montre que l'azote triplet produit une décomposition de l'hydrocarbure pur à 77 K mais pas en matrice à 20 K.

II.3. Travaux de SHATROV et coll. (16)

Ces auteurs ont étudié les réactions de l'azote actif ou triplet sur l'anthracène, le dibenzyle entre 77 et 300 K : la seule chimiluminescence observée est la phosphorescence du dibenzyle lorsqu'il est à 77 K.

Réactant	Produits observés	Référence
$\begin{array}{c} C_{2} (C_{6}H_{5})_{2} \\ C_{2}H_{4} \\ C_{2}H_{2} \\ C_{6}H_{6} \\ C_{10}H_{8} \end{array}$	$ \begin{array}{c} C_{6}H_{5}CN \\ C_{2}H_{6}, CH_{4}, C_{2}H_{2}, NH_{3}, CH_{3}CN \\ H_{2}, NH_{3}, C_{2}HCN, C_{2}N_{2} \\ C_{6}H_{5}NC, C_{6}H_{5}CN, C_{5}H_{5}N \\ C_{2}H_{2}, NH_{3} \end{array} \right\} faible \\ quantité \\ quinoline, isoquinoline \\ HD_{2}H_{2} HO_{2} CH_{2}O_{2} CH_{2}O_{2} \\ \end{array} $	(10) (4) (4) (8) (10) (8) (11)

Tableau 1 : Quelques réactions en phase gazeuse de l'azote actif.

	Réf.(12)	Réf.(15)	Réf.(16)
C ₆ H ₅ CH ₃	fluorescence du radical benzyle	Р	
C ₆ H ₆	CTC, F	Р	
c ₆ H ₅ C1, c ₆ H ₅ F	CTC	0	
pyridine	0		
C ₆ ^H 4 ^{C1} 2, biphényle	CTC		
C ₂ N ₂ , HCN		Р	
C ₂ H ₂		radical - N -	
anthracène			0
bibenzyle			Р
$C_{6}H_{5}C1, C_{6}H_{5}F$ pyridine $C_{6}H_{4}C1_{2}$, biphényle $C_{2}N_{2}$, HCN $C_{2}H_{2}$ anthracène bibenzyle	CTC O CTC	O P radical - N -	O P

Tableau 2 : chimiluminescences de l'azote actif ou triplet.

Légende du tableau :

O : Pas d'émission chimiluminescente

P (phosphorescence) F (fluorescence) de l'hydrocarbure aromatique ou émission du CTC.

CHAPITRE II

ETUDE PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE DES REACTIONS

DE L'AZOTE TRIPLET OU ACTIF AVEC QUELQUES HYDROCARBURES AROMATIQUES.

I METHODE EXPERIMENTALE

- I.1. Dispositif expérimental
- I.2. Mode opératoire
- I.3. Technique d'interprétation des spectres RPE : la méthode du second moment.
 - I.3.1. Principe
 - I.3.2. Applications
 - I.3.3. Mise en oeuvre

II METHODES DE PRODUCTION SELECTIVE D'AZOTE TRIPLET

- II.1. Méthode par trempe de l'azote actif
- II.2. Méthode par transfert
- II.3. Conclusions et discussion

III ETUDE PAR RPE DES REACTIONS DE L'AZOTE TRIPLET AVEC LE BENZENE

- III.1. Benzène h₆
- III.2. Benzène d_e
- III.3. Discussion

IV ETUDE PAR RPE DES REACTIONS DE L'AZOTE TRIPLET AVEC C_H_F ET C_H_C1

- V ETUDE PAR RPE DES REACTIONS DE L'AZOTE ACTIF AVEC QUEIQUES AUTRES HYDROCARBURES AROMATIQUES
 - toluène
 - parachlorotoluène
 - autres hydrocarbures

VI CONCLUSION DE L'ETUDE PAR RPE

Résumé du chapitre II: p. 29

Quelques réactions de l'azote actif avec des hydrocarbures condensés sur un doigt froid à 77 K ont été étudiées par RPE, notamment par FROBEN (5) et CHACHATY (6). Ce dernier met en évidence les radicaux cyclohexadiényle C_6H_7 et azacyclohexadiényle par réaction avec C_6H_6 et C_6H_5N respectivement.

I - METHODE EXPERIMENTALE

I.1. Dispositif expérimental (fig. 1).

- L'azote, de la qualité U de l'Air Liquide (99,99 %), est débarrassé de ses traces d'eau par passage à travers un piège à azote liquide. Une expérience de contrôle avec l'azote N 48 (99,998 %) a donné les mêmes résultats avec le benzène.

- L'azote est activé par passage à travers une cavité résonnante par ondes décimétriques (2450 MHz) du type de celle mise au point par BROIDA (1).

- Toutes les connections situées en amont du doigt froid sont du type "Sovirel rotulex" sans graisse.

- Le circuit de pompage est complété par une jauge de pression Pirani et une pompe Alcatel V 1025.

- Le spectromètre RPE Varian V 4502 est muni d'une cavité hyperfréquence rectangulaire V 4531.

- Dans le cas particulier du benzène, le système expérimental a été modifié de manière à faire varier la température du dépôt. Ceci a été réalisé en utilisant en partie le système à température variable V 4551 : un courant gazeux d'azote de température variable et connue remplace alors l'azote liquide à l'intérieur du doigt froid : on connaît ainsi l'ordre de grandeur de la température du dépôt.

- pureté des hydrocarbures aromatiques : généralement de qualité "pour la spectroscopie" et issus de diverses origines (Fluka, Merck, Eastman Kodak, Prolabo). Un essai avec $C_{6}H_{6}$, $C_{6}H_{5}F$, $C_{6}H_{5}C1$ purifiés par chromatographie en phase gazeuse a donné les mêmes résultats.

I.2. Mode opératoire

L'hydrocarbure étudié, préalablement dégazé sous vide primaire $(\sqrt{5} \ 10^{-2} torr)$, est condensé en plusieurs dépôts successifs sur le doigt froid,



BIIS

5:réservoir d'hydrocarbure aromatique
6:doigt froid situé dans la cavité du spectromètre RPE

dépôts entre lesquels on fait réagir l'azote triplet. Dans le cas de $C_6^R_6$, $C_6^H_5^F$, $C_6^H_5^{C1}$, on peut observer la chimiluminescence caractéristique du composé sur le doigt froid et parfois même dans le piège protégeant la pompe.

I.3. <u>Techniques d'interprétation des spectres RPE : la méthode du second actives</u> (30)

I.3.1. Principe

L'utilisation de la méthode des moments d'un spectre de résonance de s gnétique, classique en RMN depuis les travaux de VAN VLECK (29), a été de trainques pour la RPE par MARUANI (30). Depuis, elle a été abondamment utilisée motercent par CHACHATY et coll. (31), LABIACHE-COMBIER et coll. (32).

Son principe est le suivant : si G(H) est la courbe d'absorption ETE normation sée, l'origine des champs magnétiques étant définie par g = 2,CO23, le second moment M_p est l'intégrale suivante :

$$M_2 = \int G(H) H^2 dH$$

6

13

Cette intégrale peut encore s'exprimer comme la somme de 3 termes :

$$M_2 = M_{2h} + M_{2g} + \frac{\lambda^2}{4}$$
 17

où M_{2h} et M_{2g} représentent respectivement la contribution au second moment des tenseurs hyperfins et du tenseur g, λ étant la largeur monocristalline des raies. Le terme M_{2g} , qui mesure l'anisotropie du tenseur g, est de l'ordre de lO G² pour les radicaux de type II. Le terme $\frac{\lambda^2}{4}$, qui n'est autre que le second moment intrinsèque d'une raie monocristalline, tient compte des constantes de couplage non résolues : il est de l'ordre de quelques G². On pourre conce négliger $M_{2g} + \frac{\lambda^2}{4}$ devant M_{2h} qui atteint couramment plusieurs centaines de gauss² dans notre cas.

- Expressions de M_{2h} :

Si (A_i, B_i, C_i) sont les composantes principales du tenseur hyperin du noyau l de spin I_i , on a :

$$M_{2h} = \frac{1}{3} \sum_{i} I_{i} (I_{i} + 1) (A_{i}^{2} + B_{i}^{2} + C_{i}^{2})$$

Il peut être intéressant de séparer les parties isotrope et anisotrope (de séparer les parties isotrope et anisotrope (de séparer laire) du tenseur hyperfin :

$$(A, B, C) = (A^{d}, B^{d}, C^{d}) + (a, a, a)$$

Pour les radicaux de type I, il advient, en passant au formalisme des densités de spin dans le cadre de la formule de Mc CONNELL (33) $a_i = Q \rho_i$, ρ_i étant la densité de spin sur le carbone portant le proton i:

$$(A, B, C) = \rho_{i}(A_{o}^{d}, B_{o}^{d}, C_{o}^{d}) + Q \rho_{i}$$

où A_o^d , B_o^d , C_o^d sont les composantes principales du tenseur hyperfin anisotrope du radical malonyle (34), ramenées à une densité de spin unité :

$$A_o^d = 12,53 \text{ G}$$
 $B_o^d = -0,07 \text{ G}$ $C_o^d = -12,47 \text{ G}$

On a alors, dans le cas de protons,

$$M_{2h} = \frac{1}{12} \sum_{i} \left(\frac{(A_o^d)^2 + (B_o^d)^2 + (C_o^d)^2}{Q^2} + 3 \right) a_i = \frac{1}{12} \sum_{i} \left(\frac{312}{Q^2} + 3 \right) a_i^2 = \frac{19}{19}$$

Dans le cas de protons pour lesquels les composantes du tenseur hyperfin anisotrope sont très faibles, la formule 19 ci-dessus se simplifie :

$$M_{2h} = \frac{\frac{1}{2}a_1^2}{4}$$

C'est en particulier le cas des protons en β de l'orbitale non appariée ou des protons pour lesquels le mécanisme d'interaction hyperfine semble d'origine hyperconjugative (par exemplec $_{6}H_{7}^{*}$; CH₂N[•](33)) .A titre d'exemple, l'anisotropie des couplages des hydrogènes du radical H₂C = N est inférieure à 2 G, comparée à une valeur isotrope de 88 G (35).

I.3.2. Applications

En phase solide, les spectres RPE sont souvent peu structurés, ce qui rend plus délicate leur attribution à un radical particulier. La méthode du second moment peut alors permettre de vérifier l'exactitude d'une hypothèse ou inversement, de rejeter une attribution. Il suffit en effet de comparer la valeur mesurée du second moment avec celle calculée à partir des expressions 180019. Les valeurs des constantes de couplage sont soit connues d'après le spectre du radical en phase liquide, soit calculées par une méthode théorique. En outre, une autre propriété du second moment s'avère intéressante dans le cas d'un spectre comprenant plusieurs entités : lorsque 2 radicaux de second moment respectif X et Y sont en concentrations x et 1 - x, le second moment global vaut :

$$M_{0} = x X + (1 - x) Y$$

I.3.3. Mise en oeuvre

a) Valeurs théoriques

Nous avons calculé les seconds moments utilisés dans ce travail soit à partir des valeurs connues expérimentalement du tenseur hyperfin (formule 18) en phase solide, soit à partir des constantes de couplage déterminées en phase liquide (formule 19).

b) Valeurs expérimentales

Plutôt que d'utiliser l'expression 16, qui nécessite une intégration du spectre expérimental $\frac{dG}{dH}$, nous avons mesuré le second moment sur le spectre expérimental lui-même :

$$M_2 = \int \frac{dG}{dH} H^3 dH$$

En outre, par commodité, l'origine des champs magnétiques a été placée au centre du spectre (dG/dH = 0) et non à g = 2,0023, l'erreur introduite étant de l'ordre de grandeur des termes négligés.

II - METHODE DE PRODUCTION SELECTIVE D'AZOTE TRIPLET

Deux méthodes de production sélective de l'azote triplet, c'est-àdire dans l'état ${}^{3}\Sigma \overset{1}{u}$, ont été proposées :

- la méthode par "trempe" de O. DESSAUX (2)

- la méthode par "transfert" de STEDMAN et SETSER (3)

II.1. Méthode par trempe de l'azote actif

Cette méthode se fonde sur l'observation suivante : par passage à travers un piège refroidi à 77 K, la postluminescence jaune de l'azote actif est exaltée tandis qu'elle disparaît dès la sortie du piège. Cette "trempe" de l'azote actif semble donc éliminer la majeure partie des atomes d'azote avec, par voie de conséquence :

- une augmentation de la concentration en azote triplet par suite des recombinaisons d'atomes (réaction 1, 3 et 4 du chapitre I).

- une diminution des collisions désactivantes de N $_2$ (T) par la réaction suivante :

 $N(^{4}S) + N_{2}(^{3}\Sigma_{u}^{+}) \longrightarrow N_{2}^{*}(^{1}\Sigma_{g}^{+}) + N(^{4}S)$

L'efficacité de cette méthode est illustrée par l'expérience suivante : si, tous paramètres fixés : (pression d'azote, puissance électrique fournie à la cavité microondes), on refroidit à 77 K le piège A (fig. 1), on observe une diminution d'un facteur de 15 à 20 du signal RPE des atomes d'azote. Avec notre appareillage de la figure 1, la limite de sensibilité du spectromètre RPE rapport signal/bruit = 1 - est atteinte pour une pression d'azote inférieure à 4 torr.

II.2. Méthode par transfert

STEDMAN et SETSER (3) ont également proposé une méthode par transfert d'énergie à partir des atomes d'argon excités par décharge microondes :

$$\operatorname{Ar}^{*}({}^{3}P_{2}, {}^{3}P_{0}) + N_{2}({}^{1}\Sigma_{g}^{+}) \longrightarrow \operatorname{Ar}^{*}(S_{0}) + N_{2}({}^{3}\Sigma_{u}^{+})$$

Ces auteurs détectent, en aval de la zone de mélange argon excité + azote, les bandes de VEGARD KAPLAN ${}^{3}\Sigma^{+}_{U} \rightarrow {}^{1}\Sigma^{+}_{g}$ à l'exclusion de toute autre émission. Cette méthode est plus délicate à mettre en œuvre car nous n'avons pu obtenir la disparition du signal RPE des atomes que pour une certaine valeur du rapport de la pression partielle d'argon à la pression totale, typiquement de l à 6. Par ailleurs, une étude complémentaire menée au laboratoire montre que l'azote triplet par transfert contient toujours une concentration en atomes mesurable par dosage chimique (4).

II.3. Conclusions et discussion

Pour la plupart des expériences réalisées en RPE, nous avons employé la méthode par trempe dans des conditions telles que le signal RPE de l'atome d'azote soit inobservable (généralement : pression ≼ 3 torr, un seul piège à azote liquide A entre cavité et doigt froid). En fin d'expérience, le dewar du piège A est enlevé de manière à faire alors réagir l'azote actif total.

III - ETUDE PAR RPE DES REACTIONS DE L'AZOTE TRIPLET AVEC LE BENZENE

III.1. Benzène h

Nous n'avons jamais observé un quelconque signal RPE caractéristique d'un état triplet excité (vers 1500 G) par réaction de l'azote triplet avec le benzène. Seuls des signaux RPE qui sont stables après arrêt de la décharge microondes apparaissent dans la zone des 3300 G.

Le spectre RPE obtenu à 77 K (figure 2) est constitué d'une partie centrale non résolue séparant deux quadruplets faiblement résolus caractéristiques du radical cyclohexadiényle $C_{6}H_{7}$. Dans certains cas, on ne distingue que les deux raies extrêmes des deux quadruplets avec un écart δ de l'ordre de 130 G. Lorsque la température croit de 77 K à 150 K environ, on constate une augmentation très nette de la résolution tandis que le second moment du spectre reste constant. Ce phénomène, que nous avons également observé en matrice de méthanol, est probablement dù aux mouvements moléculaires d'ampleur croissante avec la température. (14) Au-dessus de 150 \sim 170 K, l'intensité totale du spectre diminue rapidement mais le radical $C_{6}H_{7}$, dont la vitesse de disparition est plus lente, reste pratiquement seul juste avant la disparition de tout signal RPE (fig. 2c). Les constantes de couplage mesurées dans ce travail sont les suivantes :

 $a_{CH_2}^H \simeq 48 \pm 2 G$ a_{CH}^H or the $\simeq 9 G$ a_{CH}^H para $\simeq 11 G$.

La comparaison du spectre des fig. 2a ou b avec le spectre expérimental ou simulé de C_6H_7 (fig. 3) montre la présence d'au moins une autre espèce radicalaire dans la partie centrale du spectre. Pour en déterminer les caractéristiques, nous avons fait appel à la technique du second moment.

Si l'on adopte J'hypothèse que le spectre observé résulte de la superposition des spectres des radicaux cyclohexadienyle $C_{6}H_{7}$ et phényle $C_{6}H_{5}$, la valeur du second moment expérimental $M_{2} = (730 \pm 30)G^{2}$ permet de conclure que ces deux radicaux sont en concentrations pratiquement égales (tableau 3). La validité de l'hypothèse de la présence de $C_{6}H_{5}$ est renforcée par les arguments ou observations suivants:

- arguments d'ordre chimique :

De très nombreuses études des réactions de l'azote actif avec les hydrocarbures (7) montrent que l'acte initial du processus réactionnel consiste souvent en une expulsion d'un atome d'hydrogène, ce que confirment quelques





études par RPE (6) (5). Cette rupture homolytique d'une liaison C-H est parfois attribuée à un choc avec l'azote triplet (7 a). De plus, dans le cas particulier de la réaction avec le benzène, le mécanisme réactionnel proposé par ARONOVICH (25) suppose la formation de $C_{6}H_{5}$. Enfin, la présence de $C_{6}H_{7}$ nécessite la formation d'atomes d'hydrogène par rupture d'une liaison C-H.

- arguments d'ordre spectroscopique:

Le spectre RPE de la figure 2 a est très voisin de ceux observés par radiolyse du benzème pur et attribués à la présence des radicaux C_6H_5 et C_6H_7 (8 a, b). Quelques auteurs ont observé le radical phényle à 4 K ou 77 K (9) : en particulier, BENNETT (9 b) observe, dans le cas d'une matrice de benzème h_6 , un triplet asymétrique (17,5 G à bas champ, 21,5 G à haut champ) lui même résolu en un triplet de constante de couplage 6,5 G. La structure du triplet du radical phényle n'apparait pas dans notre spectre (comme dans les réf. 8a, b) :

- d'une part en raison de sa superposition avec le quadruplet central de $\rm C_{6}H_{7}^{-}.$

- d'autre part, à cause de la largeur de raie importante : par comparaison avec la réf.10, cette largeur est d'environ 8 G à 77 K.

III.2. <u>Benzène hexadeutérié</u> (d₆)

Notre interprétation est également cohérente avec l'étude de la réaction de l'azote triplet avec le benzène hexadeutérié : dans ce cas, le spectre RPE ne présentant aucune structure, a été caractérisé par son second moment ; le tableau 3 indique que l'hypothèse de la formation en concentrations voisines de C_6D_5 et C_6D_7 se vérifie assez bien. Ajoutons qu'à plusieurs reprises le spectre RPE de C_6D_6H a également été faiblement observé au cours de cette réaction.

III.3. Discussion

Les arguments précédents rendent donc probable la présence de radicaux phényle. Cependant, la technique d'interprétation du second moment ne permet pas d'exclure la présence d'autres espèces de second moment voisin de celui de C_6H_5 , pas plus que celle d'autres radicaux, outre C_6H_7 et C_6H_5 . En outre, quand la réaction avec l'azote triplet ou l'azote actif se prolonge (au-delà de 30' avec l'azote actif pour fixer les idées) on observe une augmentation relative de la partie centrale du spectre par rapport aux ailes ainsi qu'une diminution progressive de la résolution. Parmi les divers autres radicaux susceptibles de se former, on peut émettre quelques hypothèses : - le radical phénylcyclohexadiényle $C_{6H_5}C_{6H_6}$ formé par addition de C_{6H_5} sur une molécule de benzène environnante. Cette addition du radical phényle sur les aromatiques, classique à température ordinaire (Par ex : 11), peut également se produire à 77 K : $C_{6H_5}C_{6H_6}$ accompagne en effet C_{6H_5} formé en matrice benzénique par voie chimique (9 b); en outre la radiochimie du benzène est également interprétée à partir de la formation des radicaux C_{6H_5} , C_{6H_7} , $C_{6H_5}C_{6H_6}$ (12); la présence de ces deux derniers radicaux a également été postulée par photolyse par éclairs laser (26).

- l'observation de luminescences différées (voir chapitre IV) implique l'existence d'une ionisation en cours de réaction avec l'azote triplet. On peut donc envisager également l'hypothèse de la formation d'électrons ainsi que d'ions $C_6H_6^+$, $C_6H_6^-$. Toutes ces espèces ioniques chargées doivent donner un signal RPE étroit et sans structure eu égard à la largeur de raie (par ex. : M_2 pour $C_6H_6^+ \simeq 30 \text{ G}^2$). Cependant, on peut estimer que leur contribution au spectre RPE observé est peu importante pour la raison suivante : l'exposition du doigt froid à la lumière visible provoque la recombinaison électron cation (chapitre IV). Or, après arrêt de la décharge microondes, le spectre RPE ne montre aucune évolution : ceci indique une faible contribution d'éventuels radicaux ions.

Nous avons également étudié la réaction de l'azote actif avec le benzène ou avec le benzène contenant 5 10^{-2} M de naphtalène. Dans les deux cas, le spectre RPE observé est identique à celui observé par réaction de l'azote triplet avec le benzène.

IV - ETUDE PAR RPE DES REACTIONS DE L'AZOTE TRIPLET AVEC C H F ET C H C1.

Les spectres RPE observés avec ces composés présentent :

- un triplet central plus ou moins bien résolu
- deux raies distantes de 80 à 85 G
- deux raies distantes de 130 G.

Dans le cas de $C_{6}H_{5}F$, le spectre RPE, légèrement asymétrique, montre une évolution très différente des intensités respectives des ailes et du centre en fonction de la puissance hyperfréquence (fig. 4), ce qui indique la présence de deux espèces radicalaires. Comme pour $C_{6}H_{6}$, nous attribuons les deux spectres à la superposition de radicaux phényle et de type cyclohexadiényle. De très nombreux radicaux de type cyclohexadiényle ont été étudiés par RPE; radicaux formés par radiolyse, photolyse ou réaction avec l'hydrogène actif. Dans tous les cas, la constante de couplage des protons du groupe CH₂ est de l'ordre

de 45 G tandis que celle des protons du cycle est d'environ 10 G. Les résultats de la littérature concernant le site d'addition de l'atome d'hydrogène par rapport au substituant sont variables :



Afin de préciser la nature des radicaux présents, nous avons comparé second moment et écart & entre les raies extrêmes pour les spectres obtenus d'une part avec le benzène, d'autre part avec ses dérivés monohalogénés:

- le second moment ayant une expression quadratique en fonction des constantes de couplage, sa valeur est pour l'essentiel déterminée par le terme $(a_{CH_2}^{H})^2$ dans les radicaux de type cyclohexadienyle. On doit trouver pour les radicaux de type I ou II un second moment du même ordre de grandeur que pour C₆H₇, environ 1000 G².

- Etant donné la pluralité des sites d'addition possibles, seules es raies extrêmes du triplet dû à CH_2 sont observées, avec un écart δ égal à la somme des constantes de couplage augmentée de la largeur de raie σ :

$$\delta = \sum_{\mathbf{i}} a_{\mathbf{i}}^{\mathbf{H}} + \sigma$$

Les valeurs respectives de δ et de $\Sigma a_i + \sigma$ pour $C_6 H_7^{\bullet}$ sont environ 132 et 133 G. Nous avons vérifié que la formule ci-dessus est bien vérifiée pour une série de radicaux de type I ou II obtenus par une méthode photolytique (14) avec les résultats suivants :

radical de type I : $\delta \approx 130 \text{ G}$ radical de type II : $\delta \approx 110 \text{ G}$ radical de type III (ex. : C_6H_6D ; $C_6H_5C_6H_6^{\bullet}$): $\delta \approx 86 \text{ G}$ - Conclusions

La largeur totale δ du spectre et la valeur relativement élevée du second moment impliquent la présence de radicaux de type I avec C_6H_5F et C_6H_5Cl . Les raies distantes de 85 G pourraient être attribuées à des radicaux de type III. Le triplet central (écart hyperfin : C_6H_5F a^H \sim 16 G ; C_6H_5Cl a^H \sim 20 G) ne peut être attribué à un radical de type cyclohexadiényle et serait donc celui du radical phényle.

Les énergies de dissociation des différentes liaisons impliquées sont (15) :

D $(C_{6}H_{5} - H) = 103 \text{ kcal/mole}$ D $(C - F) \sim 114 \text{ kcal/mole}$ D $(C - C1) \sim 78 \text{ kacl/mole}$ D $(C_{6}H_{5}CH_{2} - H) = 83 \text{ kcal/mole}$

On constate que l'arrachement d'un atome de fluor n'est pas favorisé ; par ailleurs, aucun spectre RPE n'est observé par réaction de l'azote actif sur C_6F_6 ; il semble donc que le mécanisme de la réaction avec C_6H_5F soit identique à celui intervenant avec C_6H_6 . Remarquons cependant que par photolyse de C_6H_5F et Na déposés séparément en matrice inerte, KASAI (16) observe la formation de C_6H_5 au lieu de l'anion avec d'autres aromatiques. De même, à la différence d'autres dérivés fluorés du benzène, la radiolyse X de C_6H_5F en matrice d'adamantane produit le radical C_6H_6F au lieu de l'anion (17).

Par contre, une rupture de la liaison C - C1 plutôt que C - H est probable comme en témoignent les réactions d'azote ou d'hydrogène activé avec quelques hydrocarbures monochlorés (18). Par radiolyse β , TROFIMOV (19) observe que la concentration en radicaux de type cyclohexadiényle est beaucoup plus faible avec C₆H₅Cl qu'avec C₆H₆. En outre, en utilisant la technique d'addition de pièges à radicaux (20) KIKKAWA a montré que par passage à travers une décharge radiofréquence (28 MHz), C₆H₆ et C₆H₅Cl forment le radical phényle tandis que le toluène donne le radical benzyle. Enfin, il a été montré récemment (21) que la désactivation du premier état singulet de C₆H₅Cl admet 2 processus concurrents : d'une part le croisement intersystème vers l'état triplet, d'autre part la décomposition en radical phényle et atome de chlore. Très récemment FESSENDEN (27) a observé le radical phényle en phase liquide par capture électronique dissociative de C₆H₅Br ; il constate que des radicaux de type III accompagnent souvent le radical phényle.



i.

V - ETUDE PAR RPE DES REACTIONS DE L'AZOTE ACTIF AVEC QUELQUES AUTRES HYDRO-CARBURES AROMATIQUES : TOLUENE, PARACHLOROTOLUENE, BIPHENYLE, NAPHTALENE, PYRIDINE.

- Toluène

Par action de l'azote actif, un spectre généralement non structuré est observé. En accord avec les résultats spectroscopiques (2), nous l'attribuons au radical benzyle (un triplet peu résolu de constante de couplage a^H \sim 15 G apparaît parfois). Cependant, le second moment observé excède celui du radical benzyle (tableau 3). Par radiolyse du toluène, BUBEN (22) attribue la faible proportion de radicaux de type cyclohexadienyle à une différence de réactivité de l'atome d'hydrogène selon qu'il est expulsé du cycle (cas de C₆H₆) ou du groupement méthyle (cas de C₆H₅CH₃).

- Parachlorotoluène

Avec ce composé, le spectre observé montre la présence nette de radicaux de type cyclohexadiényle et benzyle (triplet central : $a^{H} \sim 16$ G).

- Autres hydrocarbures

- Des radicaux résultant de l'addition de l'hydrogène se forment également par réaction de l'azote actif avec le biphényle et la pyridine (fig. 5). Avec le naphtalène, le spectre RPE sans structure, de faible second moment (tableau 3)ne montre aucune trace de radicaux de type cyclohexadiényle. Signalons que par action de l'hydrogène actif sur le naphtalène, un même spectre sans structure est observé (23) alors que le radical $C_{10}H_9$ donne un triplet ($a_{CH_0}^H \sim 33$ G) (14).

VI CONCLUSIONS DE L'ETUDE PAR RPE

RÉSUMÉ DU CHAPITRE II

Pour la plupart des hydrocarbures aromatiques étudiés, l'effet de l'azote triplet ou actif est de produire la rupture homolytique de la liaison la plus faible. Ceci est sans aucun doute lié à l'extrême réactivité des atomes d'azote et (ou) à l'énergie disponible soit dans leur recombinaison (225 kcal/ mole) soit dans la désactivation de l'azote triplet (142 kcal/mole). Une étude très récente (24) montre que lors de la recombinaison des atomes d'hydrogène sur une surface à basse température, la majeure partie de l'énergie est transférée à la surface. En outre, bien que l'atome d'hydrogène diffuse aisément dans les hydrocarbures à 77 K (28), sa capture avec formation d'un radical de type cyclohexadiényle semble une réaction très efficace.



Par ailleurs, il faut remarquer l'analogie de nos résultats et de leur interprétation avec les travaux portant sur la radiolyse X, γ ou β (sur ce sujet, voir aussi chapitre IV). Or, le mécanisme d'interaction entre rayonnement et matière aboutit à la formation d'espèces chargées : électrons, anions, cations ; ces espèces sont habituellement facilement piégées dans les verres à basse température. Puisque l'énergie disponible dans la réaction avec l'azote triplet permet largement une ionisation, un tel processus peut être envisagé dans notre cas : c'est ce que confirmera l'observation de faibles luminescences différées (chapitre IV). Cependant, pour reprendre l'exemple de la réaction avec le benzène, le réchauffement du doigt froid ne permet pas d'observer un quelconque signal RPE imputable à des ions. On doit donc conclure que la concentration en radicaux ions est faible par rapport à celle des radicaux neutres.

Enfin, remarquons que l'interception des électrons par des radicaux neutres tels que $C_6^{H_7}$ (ou leur ionisation) conduit à des entités diamagnétiques telles que $C_6^{H_7}$ ou $C_6^{H_7}^+$.

Radical ou réaction étudiée	Second moment $M_2 \approx M_{2h} G^2$	Réf	δ' (G)
с ₆ н ₇ .	1240	(14) (a)	135
с ₆ н ₅ .	matrice d'argon 170 matrice de C ₆ D ₆ 190 matrice de C ₆ H ₆ > 210	(9) (a)	
Concentrations égales de $C_6^{H_5}$ et $C_6^{H_7}$	matrice d'argon 705 matrice de C ₆ D ₆ 715 matrice de C ₆ H ₆ > 725	(a)	
$C_{6}^{H} + N_{2}^{T}$	730 <u>+</u> 30	(b)	132
Concentrations égales de C_6D_5 et C_6D_7 .	∿ 4 7	(a)	
$C_{6}D_{6} + N_{2}(T)$	45 + 10	(b)	
$C_6H_5F + N_2(T)$	670 ⁺ 100	(b)	128
$C_{6}H_{5}C1 + N_{2}(T)$	∿ 500	(b)	130
с ₆ н ₅ сн ₂ .	180	(31) (a)	:
$C_6H_5CH_3 + N$	∿ 300	(b)	
$C_{10}^{H}H_{8} + N$	170	(b)	
C ₁₀ H ₉ .	∿ 55 0	(14) (a)	
$C_{6}H_{5}N + N$	∿ 250	(b)	72
с ₆ н ₅ nн.	150	(31) (a)	
С ₆ H ₄ C1CH ₃ , С ₆ H ₅ С ₆ H ₅		(b)	∿ 130

Tableau 3. Seconds moments ou écart entre raies extrêmes pour quelques spectres de RPE des réactions de l'azote activé ou pour quelques radicaux apparentés.

(a) valeur théorique, calculée avec les données de la référence citée.

(b) valeur expérimentale mesurée dans ce travail.

Second moment: M_2 en (Gauss)² Ecart δ : en Gauss

PREAMBULE AUX CHAPITRES III, IV, V

BUTS ET MOYENS DE L'ETUDE COMPLEMENTAIRE, SPECTROSCOPIQUE ET CINETIQUE, DES CHIMILUMINESCENCES DE L'AZOTE ACTIF.

I INTRODUCTION

Objectifs de l'étude complémentaire des chimiluminescences

II METHODE EXPERIMENTALE ET OBSERVATIONS GENERALES

- II.1. Appareillage
- II.2. Produits chimiques
- II.3. Observations générales





Fig.6: dispositif expérimental pour l'étude spectroscopique ou

cinétique des chimiluminescences: 1:vers la bouteille d'azote U 2,4:pièges à azote liquide 3:cavité microondes 5:arrivée de l'hydrocarbure aromatique 6:doigt froid avec fenêtre d'observation(pointillé) 7,8:jauge pirani et pompe I - INTRODUCTION : Objectifs de l'étude complémentaire des chimiluminescences

Dans le but de préciser la nature de l'émetteur (C_6H_6,N_2) nous avons entrepris une étude systématique tant du point de vue spectroscopique que cinétique des réactions de l'azote actif avec le benzène contenant divers solutés.

 L'azote actif total a été préféré à l'azote triplet pour les raisons suivantes :

- les spectres RPE sont identiques que la réaction se fasse avec l'azote actif ou triplet;

- dans le cas de polycristaux mixtes benzène-soluté, les spectres des chimiluminescences sont identiques mais plusintenses avec l'azote actif ; en outre, en travaillant à faible pression, de l'ordre de 2 torr, la postluminescence jaune de Lewis-Rayleigh est très faible devant la chimiluminescence localisée sur le doigt froid, ce qui permet d'étudier cette dernière seule;

- signalons de suite qu'en ce qui concerne les chimiluminescences avec le benzène seul, objet du chapitre V, les spectres observés sont distincts selon que l'on fait réagir l'azote actif ou triplet.

2) Le mécanisme de formation et de désactivation radiative de l'émetteur $(C_{6}H_{6}N_{2})$, proposé antérieurement (28), comprend une étape obscure à cinétique lente (transition non radiative) avant l'émission de la phosphorescence (réaction 10 du chapitre I). On peut donc espérer mettre en évidence cette étape non radiative par une étude cinétique en se servant de la grande efficacité du transfert triplet-triplet de l'émetteur $(C_{6}H_{6}N_{2})$ vers un accepteur tel que le naphtalène. Pour ce faire, nous avons sélectionné des composés accepteurs de durée de vie d'état triplet très différentes tels que la benzophénone – $\tau \sim 10^{-2}$ s – le naphtalène d8 – $\tau \sim 20$ s – pour lesquels les caractéristiques émettrices de l'état triplet sont parfaitement connues (durée de vie, rendement quantique d'émissions, etc...).

3) Un troisième accepteur, la carbazole, facilement ionisable, par exemple par photolyse biphotonique (1), doit permettre d'évaluer l'influence du paramètre potentiel d'ionisation. En effet, de la conclusion de l'étude RPE, il ressort en particulier un parallélisme avec les résultats radiochimiques ; ceci peut conduire à rechercher l'existence des phénomènes lumineux qui suivent habituellement les radiolyses (2) : luminescence isotherme, luminescence stimulée, thermoluminescence.

4) En outre, en adoptant divers accepteurs dont les énergies de l'état triplet sont assez différentes, on peut espérer mettre en évidence l'influence de ce facteur sur l'efficacité du transfert à partir de l'état triplet (C_0H_6,N_2)

5) Enfin, la bonne reproductibilité du spectre observé lorsque le benzène contient un soluté accepteur (ou par réaction avec le toluène seul) contraste avec le caractère assez aléatoire des phénomènes observés par réaction de l'azote actif avec le benzène seul ; dans ce cas, la largeur et l'intensité des diverses bandes du spectre sont peu reproductibles d'un enregistrement à l'autre ; il en résulte un caractère plus ou moins diffus du spectre qui rend difficile toute analyse vibrationnelle et implique, comme le suggère d'ailleurs O. DESSAUX, la recherche des conditions expérimentales permettant l'enregistrement de spectres mieux résolus.

Dans ce but, nous avons abandonné la méthode spectroscopique photographique au profit du système monochromateur et photomultiplicateur ; ceci a l'avantage de permettre des enregistrements rapides et fréquents. Parmi de nombreux enregistrements, nous avons pu ainsi en obtenir quelques uns de structure vibrationnelle relativement bien définie.

II - METHODE EXPERIMENTALE ET OBSERVATIONS GENERALES

II.1. Appareillage

Le dispositif d'étude spectroscopique des chimiluminescences (fig. 6) est formellement analogue à celui employé pour l'étude RPE :

- le doigt froid, d'un diamëtre de 5 cm environ, baigne dans le courant gazeux d'azote actif. La surface chimiluminescente, constituée par toute la sur-
face du doigt froid portant le dépôt, présente un maximum d'intensité dans la zone d'arrivée du gaz activé,

- l'observation lumineuse se fait perpendiculairement au flux gazeux, à travers une fenêtre de quartz contre laquelle se trouve la fente d'entrée du monochromateur. Le spectromètre comprend les éléments suivants :

- monochromateur : Coderg MSV (1200 traits par mm).
- photomultiplicateur : PM: EMI 9558 QB dont la sensibilité spectrale est pratiquement constante de 200 à 600 nm avec un faible maximum vers 420 nm.
- amplificateur : Coderg MAIS.
- enregisteur : Servotrace PES 25.

L'étalonnage en longueur d'onde du spectromètre est préalablement établi avec une lampe Zn Cd Hg;

- le circuit de vide est complété par une jauge de Pirani et une pompe Alcatel V 1025.

II.2. Produits chimiques

- les échantillons de benzène h6 de diverses origines sont généralement de qualité spectroscopique,

- l'anthracène et le naphtalène h8 sont des produits Merck pour scintillation,

- la carbazole (Fluka purum) et la benzophénone (Koch light puriss) ont été recristallisés deux fois sans l'éthanol,

- le toluène Merck pour spectroscopie a été bidistillé,

- naphtalène d8 (98,6%)
 - benzène d6 (99,6%) } service des molécules marquées du C.E.A.

II.3. Observations générales

Avant l'envoi de tout dépot, l'abaissement à 77K de la température du doigt froid provoque une exaltation très nette de la luminescence jaune de Lewis-Rayleigh au contact immédiat de la surface froide. L'apparition de ce film lumineux jaune autour du doigt froid s'explique probablement (3) par la valeur négative de l'énergie d'activation du coefficient de recombinaison à 3 corps des atomes d'azote. On envoie dans le circuit à vide une petite quantité d'hydrocarbure en ouvrant un court instant le robinet du réservoir. Il se produit alors une extinction de la luminescence jaune de Lewis-Rayleigh dans la zone de mélange avec l'azote. Dès que l'hydrocarbure est condensé sur le doigt froid, la luminescence jaune réapparaît tandis qu'une chimiluminescence est émise au niveau de la surface du dépôt condensé sur le doigt froid.

Visuellement, l'intensité I_p de cette chimiluminescence dépend de plusieurs paramètres :

- puissance fournie par le générateur microondes : I_p augmente avec cette puissance de manière parallèle à la luminescence de l'azote;

- pression d'azote : I_p augmente rapidement avec la pression jusqu'à environ 5 à 10 torr puis reste stationnaire bien que l'intensité de la luminescence de Lewis-Rayleigh, proportionnelle au carré de la concentration en atomes, continue d'augmenter;

- temps : I_p diminue lentement au cours du temps après chaque envoi d'hydrocarbure ; cette diminution est d'autant plus que la pression d'azote est plus élevée.

Dans quelques cas, $(C_6H_6, C_6D_6, C_6H_5C1)$ une émission de faible intensité est observable en phase gazeuse dans la zone de mélange azote hydrocarbure.

Remarque

La technique expérimentale que nous avons utilisée consiste en une condensation brutale à 77 K du mélange des vapeurs de soluté et de benzène : ceci laisse prévoir une multiplicité des sites de piégeage du soluté, en substitution ou non dans le réseau de la matrice. En outre, une condensation à la surface du liquide contenu dans le réservoir accompagne instantanément chaque envoi de vapeur de benzène : des microcristaux peuvent donc être entraînés par le flux de vapeur, ce qui peut conduire à la formation d'agrégats microcristallins composés de molécules de soluté ou de solvant. On peut donc s'attendre à ce que la répartition d'un soluté au sein du polycristal de benzène ne soit pas uniforme, à la différence de ce qui se passe par solidification brutale d'une solution très diluée. Les divers mécanismes de transfert d'énergie rappelés au début du chapitre suivant peuvent donc intervenir au sein du polycristal condensé sur le doigt froid.

CHAPITRE III

ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE QUELQUES CHIMILUMINESCENCES DE L'AZOTE ACTIF.

I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE : INTERACTIONS PAR TRANSFERT D'ENERGIE ENTRE UN ETAT EXCITE ET UN ETAT FONDAMENTAL : MECANISMES D'EXCITATION ET DE DESACTIVATION

- I.1. Mécanismes de transfert d'énergie
 - I.I.1. Transferts d'énergie dans un verre
 - I.1.2. Transferts d'énergie dans un cristal
 - I.1.3. Transferts d'énergie en phase non condensée

I.I.4. Conclusion

- I.2. Mécanismes d'interaction entre une molécule diatomique dans un état électronique paramagnétique et un hydrocarbure aromatique à l'état excité
 - I.2.1. Oxygène
 - I.2.2. Monoxyde d'azote

II <u>CHIMILUMINESCENCES DE L'AZOTE ACTIF AVEC QUELQUES HYDROCARBURES : ETUDE</u> SPECTROSCOPIQUE

- II.1. Réactions de l'azote actif avec des polycristaux mixtes benzène-soluté
- II.2. Réactions de l'azote actif avec un polycristal de toluène, de parachlorotoluène ou mixte toluène-benzène
 - II.2.1. Toluène
 - II.2.2. Parachlorotoluène
- II.3. Réactions de l'azote actif avec quelques autres hydrocarbures aromatiques ou saturés
 - II.3.1. Chimiluminescences de courte durée de vie
 - II.3.2. Chimiluminescences de longue durée de vie

II.4. Conclusion et discussion préliminaire

III <u>CONCLUSION ET DISCUSSION</u> : quelques mécanismes possibles pour l'émission de la chimiluminescence

Résumé du chapitre III :p. 58

I - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE : INTERACTIONS PAR TRANSFERT D'ENERGIE ENTRE UN ETAT EXCITE ET UN ETAT FONDAMENTAL : MECANISMES D'EXCITATION ET DE DESACTIVATION

L'existence des chimiluminescences rend probable un transfert d'énergie entre l'azote actif et le soluté aromatique dispersé à 77 K dans une matrice polycristalline. A priori, un tel transfert peut s'effectuer soit : - de manière directe, du gaz activé vers le soluté, - de manière indirecte, en faisant intervenir dans une étape intermédiaire un état excité de la matrice.

Quoi qu'il en soit, on doit donc envisager d'une part un transfert d'énergie entre hydrocarbures (solvant ou soluté) et d'autre part une interaction gaz-hydrocarbure.

I.l. Mécanismes de transfert d'énergie

Il nous faut donc rappeler brièvement quels sont les mécanismes connus de transfert de l'énergie entre un donneur D et un accepteur A en l'absence de phénomènes de diffusion

 $D + A \longrightarrow D + A$ brièvement $D \rightarrow A$

Ces transferts non radiatifs entrent donc en compétition avec l'émission radiative du donneur.

I.I.I. Transferts d'énergie dans un verre

L'efficacité de ces transferts, qui croissent avec la concentration de l'accepteur, peut être caractérisée par une distance critique R₀ telle que la durée de vie de D soit réduite de moitié. Deux mécanismes très distincts de transfert ont été proposés théoriquement et vérifiés expérimentalement:

a) transfert par résonance : théorie de FORSTER (12)

La probabilité de ce type de transfert croît :

- d'une part avec l'importance du recouvrement entre le spectre d'émission de D et le spectre d'absorption de A,

- d'autre part avec la durée de vie de D.

Ce transfert par résonance rend valablement compte des transferts singulet-singulet et triplet-singulet :

$$s_{D}^{*} \rightarrow s_{A}^{*}$$
 $T_{D}^{*} \rightarrow s_{A}^{*}$ $\underline{20}$

Dans ce deuxième cas, la faible valeur de la force d'oscillateur de la transition $T_1 \rightarrow S_0$ de D est compensée par sa plus grande durée de vie (par rapport à celle de S_D). La distance critique R₀ est dans ce cas de 50 à 100 Å.

b) transfert par échange : théorie de DEXTER (12)

Ce type de transfert, qui fait intervenir une intégrale de recouvrement entre des orbitales moléculaires de D et A, voit sa probabilité décroître très rapidement dès que D et A ne sont plus en contact : les distances critiques sont en général inférieures à 20 Å. Les transferts $T_D \rightarrow T_A$ appartiennent à ce type de transfert qui est en outre favorisé par un recouvrement des spectres d'absorption et d'émission $T_1 \leftrightarrow S_0$ de D et A. Pour une répartition uniforme de molécules d'accepteur, la distance critique R_0 (en Å) s'exprime en fonction de la concentration critique en accepteur A_0 par : (12b)

$$R_0 = \frac{7,35}{(A_0)^{1/3}}$$

21

Signalons que d'autres types de transfert ont été avancés notamment par MARTINEZ ($T_D \rightarrow T_A^*$) (12b) et par KELLOG et BENNETT (2 $T_D \rightarrow T_D^*$ et $S_D^* + T_A \rightarrow S_D + T_A^*$) (12c).

I.1.2. Transferts d'énergie dans un cristal

Dans un cristal, l'énergie électronique ne peut plus être considérée comme localisée sur une molécule (ou un atome) que pendant un temps très court par rapport à la durée de vie de l'état excité : c'est la migration de l'exciton triplet ou singulet. Ce transfert d'énergie par exciton augmente considérablement la probabilité des transitions non radiatives, ce qui explique l'absence de phosphorescence des cristaux aromatiques à 77 K ou à 4 K.

I.1.3. Transferts d'énergie en phase non condensée

Dans les verres peu visqueux ou les liquides, le mécanisme prédominant de désactivation des espèces excitées triplet ou singulet devient la collision; les constantes de vitesse de désactivation deviennent alors contrôlées par la diffusion. Il en résulte généralement l'absence de phosphorescence en solution à température ordinaire alors que les fluorescences sont peu affectées en raison de leur

constante de désactivation radiative beaucoup plus grande.

I.1.4. Conclusion : les 3 principaux mécanismes de transfert d'énergie:

I.2. Mécanismes d'interaction entre une molécule diatomique dans un état électronique paramagnétique et un hydrocarbure aromatique à l'état excité

Nous nous intéressons ici aux mécanismes physiques de désactivation des états triplets en excluant les réactions chimiques (la photooxidation par exemple).

Le rôle de l'oxygène dans la désactivation("quenching")des états excités est connu depuis longtemps bien que l'importance relative des divers mécanismes soit encore discutée.

I.2.1. Oxygène

a) transfert d'énergie (13)

Pour l'oxygène, la présence de deux niveaux électroniques de basse énergie : ${}^{1}\Delta_{g}$ (7883 cm⁻¹) et ${}^{1}\Sigma_{g}$ (12815 cm⁻¹)rend possible un mécanisme classique de désactivation par simple transfert d'énergie :

 ${}^{3}\mathbf{T}_{1} + {}^{3}\mathbf{O}_{2} \rightarrow {}^{1}\mathbf{S}_{0} + {}^{1}\mathbf{O}_{2} \ ({}^{1}\boldsymbol{\Sigma}_{g}^{+} \text{ ou } {}^{1}\boldsymbol{\Delta}_{g}) \qquad 23$

Ce mécanisme de transfert triplet triplet a été mis en évidence en phase gazeuse pour quelques hydrocarbures aromatiques, dont le benzène, le naphtalène et quelques uns de leurs dérivés (14).

b) augmentation du taux de croisement intersystème

On sait depuis les travaux d'EVANS (15) que l'oxygène accroît notablement le taux de conversion interne $S_0 \rightarrow T_1$. Divers modèles théoriques tentent d'expliquer cet effet (pour une revue exhaustive : voir réf. 13)

- soit par mélange direct de l'état triplet avec les états singulets supérieurs (HOYTINK),
- soit par mélange indirect par formation intermédiaire de complexes par transfert de charge (MULLIKEN, MURRELL).

KAWAOKA, KHAN et KEARNS (13) ont comparé l'importance respective des divers mécanismes précédents : ils concluent que le mécanisme par transfert d'énergie est 100 à 1000 fois plus rapide que les processus conduisant à un accroissement de la conversion intersystème. En outre, pour la même raison, ils rejettent également le mécanisme par transfert d'électron et celui dû au champ magnétique induit par le spin de l'oxygène.

c) les interprétations plus récentes, notamment par BIRKS (12a) FORMOSINHO (16) ou PORTER et coll. (17) rendent compte de la désactivation du premier triplet T_1 en termes de complexes de collision : la conversion intersystème $T_1 \rightarrow S_0$ s'explique par des transitions non radiatives entre exciplexes d'énergie voisine et de même multiplicité :

$${}^{3}T_{1} + {}^{3}\Sigma_{g} \xrightarrow{-} \div {}^{1,3,5} (T_{1} + {}^{3}\Sigma_{g}) \\ \text{exciplexe}}$$

$${}^{1}(T_{1} + {}^{3}\Sigma_{g}) \xrightarrow{+} {}^{1}(S_{0} + {}^{1}\Sigma_{g}) \xrightarrow{+} {}^{1}S_{0} + {}^{1}\Sigma_{g} \xrightarrow{+} {}^{1}S_{0} + {}^{1}\Sigma_{g} \xrightarrow{+} {}^{1}S_{0} \xrightarrow$$

Signalons qu'un mécanisme de transfert d'énergie de l'oxygène singulet vers un dérivé aromatique dans son état triplet a été récemment proposé pour interpréter une augmentation de la fluorescence en présence d'oxygène : c'est le mécanisme appelé "singlet oxygen feedback" (18):

$$T_1 + {}^{1}O_2 ({}^{1}\Delta_g \text{ ou } {}^{1}\Sigma_g^+) + S_1 + {}^{3}\Sigma_g^-$$

KASHA (19) a également proposé le transfert bimoléculaire suivant :

 ${}^{1}o_{2} + {}^{1}o_{2} + s_{0} \rightarrow s_{1} + {}^{3}o_{2} + {}^{3}o_{2}$

I.2.2. Monoxyde d'azote

La désactivation par le monoxyde d'azote a également fait l'objet de quelques travaux expérimentaux (12a) (17b) (16b). La plupart des mécanismes proposés auparavant pourl'oxygène sont possibles sauf celui par transfert d'énergie puisque le premier état excité de NO est à 37.900 cm⁻¹. Par exemple, le mécanisme de désactivation des triplets par formation d'un complexe doublet ou quartet est le suivant :

3
₁ + 2 _{NO} $\stackrel{2}{\leftarrow}$ 2,4 (T₁, NO) \rightarrow 2 (T₁, NO) \rightarrow 2 (S₀, NO) \rightarrow 1 S₀ + 2 NO

25

Selon PORTER et coll. (17b), le mécanisme ci-dessus, c'est-à-dire de croisement intersystème assisté dans l'exciplexe avec NO, s'accompagne d'uneinteraction avec des états de transfert de charge $^{2}(M^{+} NO^{-})$; ceci permettrait d'interpréter le fait que pour les triplets hauts en énergie (> 15.000 cm⁻¹) la désactivation par NO devient plus rapide qu'avec l'oxygène.

II - CHIMILUMINESCENCES DE L'AZOTE ACTIF AVEC QUELQUES HYDROCARBURES : ETUDE SPECTROSCOPIQUE

II.1. Réactions de l'azote actif avec des polycristaux mixtes benzène-soluté

Nous avons étudié les chimiluminescences par réaction de l'azote actif avec le dépot formé par condensation de solutions de naphtalène h_8 ou d_8 , de benzophénone ou de carbazole dans le benzène h_6 ou d_6 . La concentration du soluté dans la solution placée dans le réservoir est de l'ordre de 10^{-2} ML⁻¹; au sein du dépot de benzène condensé sur le doigt froid, cette valeur n'est pas atteinte car après totale vaporisation de la solution benzénique, il reste toujours une partie du soluté collé aux parois du réservoir.

Résultats

Dans tous les cas, la chimiluminescence se constitue des émissions caractéristiques du soluté, à l'exclusion de l'émission (C_6H_6 , N_2). Quand elle est présente, la fluorescence du soluté est toujours très faible par rapport à sa phosphorescence.

L'étude cinétique à quelques longueurs d'onde de la vitesse de disparition de l'émission lumineuse après coupure de la décharge confirme les conclusions



zène contenant 1,2 10⁻² M de naphtalène.

BUS

bas:Fig.9:spectre de la chimiluminescence de l'azote actif avec un polycristal de benzène contenant 10^{-2} M de benzophénone.

de l'analyse spectroscopique, compte tenu de temps de réponse de l'enregistreur (& = 0,4 s) : les fluorescences et la phosphorescence de courte durée de vie (benzophénone) disparaissent instantanément, tandis que pour les phosphorescences de durée de vie mesurable, on observe une décroissance dont la durée de vie est du même ordre de grandeur que celle de l'état triplet du soluté.

La résolution des spectres de phosphorescence est voisine de celle observée dans les verres du genre EPA à 77 K. Le spectre de faible intensité et peu résolu qui apparaît aux courtes longueurs d'onde dans le cas du carbazole ou du naphtalène coıncide avec le maximum de la fluorescence du soluté inclus et disparaît instantanément quand l'azote actif cesse s'atteindre le doigt froid : c'est donc la fluorescence du soluté étudié.

L'aspect du spectre observé avec la benzophénone (fig. 9) appelle cependant quelques remarques en raison de sa structure vibrationnelle : bien que la bande 0-0 attribuée à la transition électronique pure $T_1 + S_0$: $v_{00} = 24.089 \text{ cm}^{-1}$ soit en bon accord avec celle relevée par ailleurs, (v_{00} cristal 24.110 ; v_{00} verre 23.860 à 24.250 (5)) la structure vibrationnelle s'interprète avec une fréquence de vibration d'environ 850 cm⁻¹ au lieu de la vibration bien connue du carbonyle $v_{C=0} \approx 17.00 \text{ cm}^{-1}$. Cette particularité est à rapprocher des observations de DUBARRY (4) ultérieurement confirmées par ROUSSET (5); ce dernier observe dans un monocristal de benzophénone deux spectres de phosphorescence : I et II,de durées de vie différentes ($\tau I = 0,18 \text{ ms} \tau II = 2,6 \text{ ms}$), de structure vibrationnelle normale ($\Delta v \approx 1700 \text{ cm}^{-1}$), mais cont les bandes 0-0 sont respectivement à 24.110 et 23.125 cm⁻¹. L'intensité du spectre II, décalé vers le rouge de 1000 cm⁻¹ par rapport au spectre I, décroît quand la perfection du cristal augmente : il devient au contraire prépondérant avec des échantillons polycristallins obtenus par cristallisation de la benzophénone surfondue. ROUSSET propose l'interprétation suivante :

- le spectre I, qui coïncide avec ceux observés dans les verres, est attribué à l'exciton triplet de la benzophénone,

- le spectre II correspondrait aux molécules de benzophénone piégées dans des difauts du cristal et dont l'énergie de l'état triplet serait diminuée de la profondeur du piège.

Quoi qu'il en soit, la superposition des spectres I et II donne un spectre analogue à celui que nous observons, avec une fréquence vibrationnelle d'environ

850 cm⁻¹. Cette interprétation implique que la matrice de benzène ne soit pas homogène et contienne des microcristaux, ainsi que le laisse d'ailleurs prévoir le mode opératoire (voir partie expérimentale). En outre, DUPUY (6) et MARTINEZ (25) ont montré que le benzène favorise la formation d'agrégats : alors que les solutions de chrysène, naphtalène, phénanthrène dans le n-heptane, qui est "bon" solvant au sens où on l'entend depuis SHPOLSKI(7), ne montrent que la fluorescence et la phosphorescence du soluté, la fluorescence retardée apparaît dès qu'on ajoute à la solution du benzène à la concentration de 10⁻³ M.

En outre, la variation de concentration du soluté dans les dépots successifs de benzène favorise également l'inhomogénéité de la matrice. Tous ces facteurs favorisent les interactions solvant-soluté.

Remarque

On connaît de nombreux exemples illustrant l'influence de la nature du solvant sur la luminescence du soluté (voir par exemple:LEACH (8), discussion de ROUSSET (8), LOPEZ-DELGADO (9), LAMOTTE et JOUSSOT-DUBIEN (10)). Dans certains cas extrêmes, on peut observer, avec le même couple soluté-solvant, deux phosphorescences du soluté qui diffèrent par la position de la bande 0-0 et (ou) par leur durée de vie : par exemple, xanthone (26), propiophénone et acétophénone (27).

II.2. <u>Réactions de l'azote actif avec un polycristal de toluène, de parachloroto-</u> luène ou mixte toluène benzène

II.2.1. Toluène

La réaction de l'azote actif avec le toluène soit pur, soit en solution de 5 % en volume dans le benzène permet l'observation de la fluorescence verte

du radical benzyle (fig. 10) : $\lambda_{0,0} = 461$ nm. Outre le spectre très étroit de fluorescence du radical benzyle, on remarque la présence de quelques bandes larges et de faible intensité ($\lambda_{max} = 396$, 422) qui correspondent à une émission lumineuse de longue durée de vie (elle persiste encore 30 secondes après la coupure de la décharge microondes).

II.2.2. Parachlorotoluène

De même, par action de l'azote actif sur le parachlorotoluène, une fluores



verte ($\lambda_{0,0}$ = 466 nm) est émise : c'est probablement celle du radical parachlorobenzyle car, comme pour tout radical benzyle substitué (11):

- son spectre est très voisin de celui du radical benzyle,

- il présente un léger déplacement vers le rouge de la bande 0-0 par rapport à celle du radical benzyle,

- en outre, le spectre observé est extrêmement voisin de celui de la fluorescence du radical p-méthyl benzyle (fig. 3 de ref. 11b ou fig. 1 de 11a) : comme pour ce dernier, la substitution en para augmente l'intensité de la bande 0-0 qui devient alors la plus intense du spectre.

On relève également la présence de 2 bandes larges ($\lambda_{max} = 406$, 427nm) et de faible intensité situées à plus grande énergie que la bande 0-0 du radical.

II.3. <u>Réactions de l'azote actif avec quelques autres hydrocarbures aromatiques ou</u> saturés

Nous avons également étudié, de manière plus qualitative, les chimiluminescences apparaissant par réaction avec quelques composés ci-dessous, en prêtant une attention particulière à la durée de vie de l'émission.

II.3.1. Chimiluminescences de courte durée de vie

Par réaction de l'azote actif avec les composés suivants : naphtalène, phénanthrène, anthracène, méthylcyclohexane, cyclohexane, isopentane,on observe soit aucune émission lumineuse, soit une faible fluorescence violette attribuée à l'émetteur CN, qui est presque toujours présent par réaction de l'azote activé avec un hydrocarbure. La fluorescence de CN est également la seule émission observée par réaction avec un polycristal de cyclohexane contenant 5.10⁻² M d'anthracène.

En outre, aucune émission lumineuse n'est observée par réaction de l'azo triplet avec un verre méthylcyclohexane-isopentane (50 % - 50 %) contenant 10 % en volume de benzène.

Dans tous les cas rapportés ci-dessus, il n'existe aucune luminescence de longue durée de vie qui persiste quelques secondes après arrêt de l'azote actif.

II.3.2. Chimiluminescences de longue durée de vie

a) Par réaction de l'azote triplet ou actif avec des mélanges cyclohexanebenzène (2/3, 1/3) ou méthylcyclohexane (1/2) - benzène (1/2) une chimiluminescence bleue de même durée de vie mais d'intensité plus faible qu'avec le benzène pur ($\tau \sim 3s$) est observée. Ces hydrocarbures saturés n'émettant pas de chimiluminescence de longue durée de vie, celle-ci doit être attribuée à l'émetteur (C_6H_6,N_2).

b) Par réaction de l'azote actif sur le cyclohexane contenant 2.10^{-2} ML⁻¹ de naphtalène d₈, il y a émission de la phosphorescence verte du naphtalène, identifiée par son spectre et sa longue durée de vie caractéristique ($\tau \sim 25$ s). Il en est de même pour une solution 5.10^{-2} ML⁻¹ de naphtalène d₈ dans la pyridine.

A ce propos, rappelons que si par action de l'azote triplet la pyridine n'émet aucune luminescence, nous avons cependant observé une très faible luminescence bleue de longue durée de vie (τ de quelques secondes) avec l'azote actif.

II.4. Conclusion et discussion préliminaires

Les résultats exposés précédemment conduisent à envisager au moins deux types de transfert triplet-triplet dans les réactions de l'azote actif :

a) L'extinction de l'émission (C_{6H_6}, N_2) au profit de la phosphorescence de l'accepteur dans les polycristaux benzène accepteur laisse supposer la présence d'une désactivation très efficace de l'état triplet de l'émetteur (C_{6H_6}, N_2) au profit de l'état triplet de l'accepteur.

b) L'émission de la phosphorescence du naphtalène en matrice de cyclohexane conduit à envisager d'autre part l'existence d'un transfert d'énergie directement de l'azote actif vers un hydrocarbure aromatique. Un tel transfert d'énergie entre états électroniques excités d'une molécule diatomique et d'un hydrocarbure aromatique est assez rare : nous avons passé en revue au début de ce chapitre quelques exemples connus de tels transferts dansle cas particulièrement favorable de l'oxygène dans l'état fondamental ${}^{3}\Sigma_{g}$. La comparaison avec l'oxygène ${}^{3}\Sigma_{g}$ s'avère d'autant plus intéressante car on peut s'attendre à ce que l'azote dans son état paramagnétique triplet ${}^{3}\Sigma_{u}^{+}$ désactive les états singulets ou triplets comme les espèces paramagnétiques 0₂ (${}^{3}\Sigma_{g}^{-}$) NO (${}^{2}\Pi_{3/2}$) ou les métaux de transition.

III - <u>CONCLUSION ET DISCUSSION</u> : quelques mécanismes possibles pour l'émission de la chimiluminescence

1) L'observation de la phosphorescence du naphtalène en matrice de cyclohexane ou de pyridine implique un transfert d'énergie triplet à partir de l'azote. La très faible intensité des fluorescences d'une part, l'absence de la fluorescence de l'anthracène en matrice de cyclohexane ou de benzène d'autre part, sont en faveur d'un donneur à l'état triplet : ce dernier ne peut être que l'azote triplet ${}^{3}\Sigma_{u}^{+}$ en raison de sa durée de vie environ 10⁴ plus longue que celle des autres espèces de l'azote actif. Quant au mécanisme de transfert, on peut envisager diverses hypothèses :

a) soit un transfert par échange (réaction 22) : FAURE (29) conclut à un tel mécanisme en matrice de gaz rare avec une distance critique de 12,6 Å ave le benzène. Dans notre cas, la plus faible valeur de la durée de vie du donneur (10⁻⁴ s au lieu de 2s) est compensée par la possibilité de collisions entre l'azote triplet et l'accepteur. En raison de la grande différence d'énergie entre états triplets du donneur et de l'accepteur (fig. 18) le passage par un état triplet excité de l'accepteur suivi d'une relaxation électronique est possible:

$${}^{3}N_{2} + A({}^{1}S_{0}) \rightarrow A({}^{3}T_{1}) + {}^{1}N_{2}$$
$$A({}^{3}T_{1}) \longrightarrow A({}^{3}T_{1})$$

26

Remarquons que dans le cas du transfert triplet-triplet entre benzène (D) et naphtalène (A), MARTINEZ (12b) interprète la valeur anormalement élevée de la distance critique (29Å) en faisant appel à un transfert $T_D \rightarrow T_A^*$.

Avec des accepteurs de bas niveau triplet ((CN)₂, SO₂, Hg) la réaction avec l'azote triplet conduit en phase gazeuse à l'émission de la phosphorescence de l'accepteur (20). Cette régle de conservation de spin est cependant parfois mise en défaut, par exemple dans la réaction avec NO (20):

 $N_2 ({}^3\Sigma_u^+) + NO ({}^2\pi) \rightarrow N_2 ({}^1\Sigma_g^+) + NO ({}^2\Sigma^+)$

Dans nos conditions expérimentales, un processus analogue est peu probable puisque les fluorescences observées sont faibles voire inexistantes. b) soit la formation intermédiaire d'un exciplexe entre l'azote triplet et l'accepteur suivi d'une relaxation rapide puis d'une dissociation:

$$N_{2} ({}^{3}\Sigma_{u}^{+}) + A ({}^{1}S_{0}) \neq {}^{3}({}^{3}\Sigma_{u}^{+}, S_{0}) \neq {}^{3}({}^{1}\Sigma_{g}^{+}, T_{1}) \rightarrow {}^{3}({}^{1}\Sigma_{g}^{+}, T_{1})$$

$$\rightarrow A ({}^{3}T_{1}) + N_{2} ({}^{1}\Sigma_{g}^{+}) \qquad \underline{27}$$

Remarquons que l'exciplexe formé par ce mécanisme précédent est formellement analogue à celui intervenant dans un processus de désactivation des singulets par l'oxygène (16b):

$$0_2 (3_{\Sigma_g}) + 1_{S_1} \stackrel{2}{\leftarrow} 3(3_{\Sigma_g}, S_1)$$

c) les 2 mécanismes précédents rendent compte du peuplement de l'état triplet de l'accepteur sans intervention de la matrice. Dans un polycristal de benzène, on peut également envisager la formation de l'exciton triplet du benzène qui transfererait ensuite son énergie triplet à l'accepteur situé au voisinage dans le microcristal :

$$N_{2} ({}^{3}\Sigma_{u}^{+}) + C_{6}H_{6} ({}^{1}S_{0}) + \begin{cases} C_{6}H_{6} ({}^{3}T_{1}) \\ \phi u \end{pmatrix} + C_{6}H_{6} ({}^{3}T_{1}) \\ 3({}^{3}\Sigma_{u}^{+}, C_{6}H_{6}) \\ C_{6}H_{6} ({}^{3}T_{1}) + A ({}^{1}S_{0}) + C_{6}H_{6} ({}^{1}S_{0}) + A ({}^{3}T_{1}) \end{cases} \xrightarrow{28}$$

L'existence de nombreux états triplets supérieurs du benzène (21) (fig. 18) pourrait favoriser la réaction 28.

2) La disparition de l'émission (C_6H_6,N_2) en présence d'un accepteur peut a priori s'expliquer par un classique transfert triplet triplet :

$${}^{3}(C_{6}H_{6}, N_{2}) + A({}^{1}s_{0}) \rightarrow {}^{1}(C_{6}H_{6}, N_{2}) + A({}^{3}T_{1})$$

Cependant, puisque en matrice de benzène l'émission $(C_{6}H_{6}N_{2})$ disparaît pour une concentration de naphtalène de 10⁻³ M dans le réservoir, la distance caractéristique de ce transfert est supérieure à 73,5 Å ce qui est d'un ordre de grandeur supérieur aux distances critiques habituelles pour le mécanisme d'échange (12)

(rappelons que cette conclusion doit être nuancée en raison des réserves concernant l'homogénéité du polycristal formulées dans la partie expérimentale). Il faut donc admettre qu'en présence d'un accepteur :

- soit il n'y a pas formation de l'émetteur (C_6H_6,N_2) dont le processus de formation serait alors inhibé par l'accepteur,
- soit il y a bien formation de (C_{6H_6}, N_2) mais seulement au voisinage des molécules d'accepteur : ces dernières seraient en quelque sorte les "défauts de réseau" du polycristal benzénique et recueilleraient dans leur état triplet de plus basse énergie la majeure partie de l'énergie amenée par l'azote actif ; dans cette hypothèse, la désactivation par transfert triplet triplet (réaction 29) peut alors s'effectuer efficacement.

3) Par analogie au "singlet oxygen feedback mecanism" on ne peut exclure la possibilité d'une excitation (18) de l'état triplet de l'accepteur (par exemple le naphtalène) ou de celui de l'émetteur de la chimiluminescence (C_6H_6,N_2) :

$$N_2 ({}^{3}\Sigma_{u}^{+}) + A ({}^{3}T_1) \rightarrow N_2 ({}^{1}\Sigma_{g}^{+}) + A ({}^{3}T_1) \xrightarrow{34}$$

а

Ъ

с

d

e

31

Remarquons que par cette réaction, l'accepteur peut atteindre son seuil d'ionisation

4) Dans les mécanismes précédents, l'azote triplet a été envisagé sous l'angle d'un vecteur d'énergie triplet. En raison de son paramagnétisme, il peut jouer le rôle exactement inverse, c'est-à-dire celui de désactiver les états excités singulet ou triplets, conformément au schéma réactionnel suivant : (cas des triplets)

 ${}^{3}\Sigma_{u}^{+} + T_{1} \stackrel{?}{\leftarrow} {}^{1}, {}^{3}, {}^{5}({}^{3}\Sigma_{u}^{+}, T_{1})$ ${}^{5}({}^{3}\Sigma_{u}^{+}, T_{1}) \rightarrow {}^{5}({}^{5}N_{2}, S_{0}) \rightarrow {}^{5}N_{2} + {}^{1}S_{0}$ ${}^{3}({}^{3}\Sigma_{u}^{+}, T_{1}) \rightarrow {}^{3}({}^{3}N_{2}^{*}, S_{0}) \rightarrow {}^{3}N_{2}^{*} + {}^{1}S_{0}$ ${}^{1}({}^{3}\Sigma_{u}^{+}, T_{1}) \rightarrow {}^{1}({}^{1}\Sigma_{g}^{+}, S_{0}) \rightarrow {}^{1}\Sigma_{g}^{+} + {}^{1}S_{0}$ $\rightarrow {}^{1}({}^{1}\Sigma_{g}^{+}, S_{1}) \rightarrow {}^{1}\Sigma_{g}^{+} + {}^{1}S_{0}$

Des réactions analogues ont été proposées par PARKER (22) et FORMOSINHO (16c) comme processus faisant suite à la dissociation de l'excimère formé après collision de deux triplets identiques. L'état quintet intervenant dans la réaction <u>31b</u> de la molécule d'azote serait l'état ${}^{5}\Sigma_{g}^{+}$. Pour les états triplets ${}^{3}N_{2}^{*}$ d'énergie supérieure à l'état ${}^{3}\Sigma_{u}^{+}$ (réaction <u>31c</u>), on peut penser aux états ${}^{3}\pi_{g}$ (rappelons que cet état ${}^{3}\pi_{g}$ est peuplé par transfert à partir de ${}^{3}\Sigma_{u}^{+}$ au sein de l'azote actif) ou ${}^{3}\Sigma_{u}^{-}$.

5) L'émission de la fluorescence $D_1 \rightarrow D_0$ de quelques radicaux de type benzyle pose le problème de la formation du radical et du peuplement de l'état doublet excité D_1 de ce radical. Avec l'azote triplet, le mécanisme proposé antérieurement (28) consiste en une formation directe du radical R' à l'état D_1 par l'intermédiaire d'un complexe par transfert de charge :

$$RH + N_2 ({}^{3}\Sigma_{u}^{+}) \rightarrow (C_6H_5CH_3^{\pm}N_2^{+})(T) \rightarrow R^{\bullet} (D_1) + {}^{2}H^{\bullet} + {}^{1}N_2 \qquad 32$$

En présence des atomes de l'azote actif,le radical R' peut aussi résulter de la réaction suivante, avec formation du radical NH dans un état triplet fondamental ${}^{3}\Sigma$ ou excité ${}^{3}\pi$

$$RH + N ({}^{4}S) \rightarrow R' (D_0 \text{ ou } D_1) + {}^{3}NH$$
 33

Il est également possible de dissocier l'étape de la formation du radical (réactions 32 ou 33) de celle de son excitation à l'état D_1 :

$$R^{\bullet}(D_0) + N_2 ({}^{3}\Sigma_{u}^{+}) \rightarrow R^{\bullet}(D_1) + {}^{1}N_2 \qquad \underline{34}$$

Cette réaction <u>34</u> a une probabilité analogue à la réaction de transfert triplet singulet du type $T_D^* \rightarrow S_A^*$ (réaction <u>20</u>). Il faut enfin remarquer qu'il n'y a ni émission de la phosphorescence du toluène ni émission de la chimiluminescence (C_6H_6,N_2) lorsque le toluène est dispersé en polycristal benzénique. Toutefois, la désactivation de ces niveaux triplets par transfert $T_1 \rightarrow D_1$ est peu probable pour les raisons suivantes :

- il persiste une luminescence de longue durée de vie d'énergie supérieure à celle du niveau D₁,

- pour les radicaux benzyle (23) ou duryle (24) formés par radiolyse en matrice vitreuse, la luminescence de la molécule mère et la fluorescence du radical sont observées de manière indépendante suivant le mode d'excitation (stimulation par infra-rouge par exemple) ou la température (premier ou second pic de thermoluminescence).

RÉSUMÉ DU CHAPITRE III

Les observations et conclusions du présent chapitre peuvent se résumer de la manière suivante:

- -pour un soluté aromatique dispersé dans une matrice polycristalline, la réaction avec l'azote actif conduit, en principe, à l'observation de la phosphorescence du soluté.
- -par contre, lorsque ce soluté forme facilement un radical de type benzyle, on observe alors l'émission de la fluorescence du radical aux dépens de la phosphorescence du soluté, cette dernière n'apparaissant pas.
- -la présence d'une émission chimiluminescente pour des matrices polycristallines aussi différentes que le benzène, la pyridine ou le cyclohexane, son absence en matrice vitreuse, impliquent l'existence de plusieurs mécanismes de peuplement de l'état triplet émetteur du soluté, avec intervention ou non de la matrice.

CHAPITRE IV

ETUDE CINETIQUE DES CHIMILUMINESCENCES DE L'AZOTE ACTIF APRES ARRET DE LA DECHARGE MICROONDES. MISE EN EVIDENCE DE LUMINESCENCES DIFFEREES.

I RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE : LUMINESCENCES DIFFEREES APRES RADIOLYSE OU PHOTO-IONISATION

- I.I. Composition spectrale, luminescence isotherme, thermoluminescence
- I.2. Stimulation optique
- I.3. Cinétique de la luminescence isotherme différée
- I.4. Conclusion
- I.5. Cas particulier du benzène et de ses dérivés

II ETUDE CINETIQUE DE L'INTENSITE DES CHIMILUMINESCENCES

- II.1. Vérifications préliminaires
- II.2. Cas des polycristaux mixtes soluté-benzène II.2.1. Coupure de la décharge (descente) II.2.2. Allumage de la décharge (montée)
- II.3. Cas des polycristaux purs de benzène h6 ou d6
- II.4. Cas des polycristaux de toluène ou mixtes toluène-benzène

III LUMINESCENCES DIFFEREES APRES REACTION DE L'AZOTE ACTIF : MISE EN EVIDENCE ET ETUDE SOMMAIRE

- III.1. Mise en évidence directe
- III.2. Confirmations cinétiques indirectes
- III.3. Luminescence isotherme à 77 K
 - III.3.1. Spectroscopie
 - III.3.2. Excitation ou stimulation optique
 - III.3.3. Cinétique

- III.4. Thermoluminescence
- III.5. Conclusion

IV CHIMILUMINESCENCES DIFFEREES : HYPOTHESES ET DISCUSSION

- IV.1. Processus d'ionisation
- IV.2. Migration et piégeage des charges
- IV.3. Emission de la luminescence isotherme à 77 K
- IV.4. Emission de la thermoluminescence
- IV.5. Remarques

V INTERPRETATIONS DES OBSERVATIONS CINETIQUES

- V.1. Cinétique de la désactivation de l'état triplet par 0₂ ou NO : travaux de SIEGEL et coll
- V.2. Excitation et désactivation simultanées par l'azote triplet : deux mécanismes concurrents permettant d'interpréter la surintensité ?
- V.3. Interprétation de la phase rapide et de la phase lente du signal de montée ou du signal de descente.

Résumé du chapitre IV : p. 85

Dans ce chapitre nous rapportons les résultats de l'étude cinétique de l'évolution de l'intensité I de la chimiluminescence après arrêt de la décharge microondes générant l'azote actif. En outre, nous avons mis en évidence l'existence d'une émission lumineuse de très faible intensité qui persiste bien après l'arrêt de la décharge microondes : elle reste visible à l'oeil nu pendant 15 à 30 minutes. Cette chimiluminescence est à rapprocher des luminescences différées observées après radiolyse ou photoionisation et dont nous allons brièvement rappelerles caractéristiques générales.

I - RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE : LUMINESCENCES DIFFEREES APRES RADIOLYSE OU PHOTOIONI-SATION

Les luminescences différées émises après radiolyse ont fait l'objet d'un grand nombre de travaux, notamment par MAGAT, KIEFFER et coll (2) (pour d'autres revues exhaustives, voir L. KEVAN (3), HAMILL (4)). Les luminescences différées après photoionisation d'hydrocarbures aromatiques, par exemple les amines aromatiques, ont les mêmes caractéristiques qu'après radiolyse (5).

I.I. Composition spectrale, luminescence isotherme, thermoluminescence

Dans le cas de matrices vitreuses ou polycristallines contenant un soluté aromatique (naphtalène, biphényle, amine aromatique, etc...), la luminescence différée comprend une luminescence isotherme (LI) et une thermoluminescence (TL) généralement composée de deux pics observables successivement par réchauffement. La LI et le premier pic de TL correspondent à la recombinaison électron cation, le second pic de TL à la recombinaison anion cation (2) (6) (20).

La luminescence différée (LI ou TL) comprend la fluorescence et la phosphorescence du soluté, avec un rapport des rendements quantiques phosphorescence sur fluorescence beaucoup plus grand que par irradiation dans la bande d'absorption $S_0 \rightarrow S_1$.

I.2. Stimulation optique (2 à 6)

Ces luminescences différées peuvent être stimulées par irradiation dans les bandes d'absorption des électrons ou des radicaux anions : par exemple, dans les verres non polaires, le spectre d'absorption de l'électron solvaté est une bande

large entre 700 et 2000 nm (6a). La composition spectrale de cette luminescence photostimulée est identique à celle de la luminescence différée.

La concentration en électrons piégés est beaucoup plus faible dans les polycristaux que dans les verres (7). Outre les espèces chargées (électrons, anion cations), des radicaux libres neutres sont également observés soit par addition d'hydrogène (exemple: $C_{10}H_9$ avec le naphtalène) (6 à 8), soit par élimination d'hy drogène (radicaux benzyle ou duryle avec toluène ou durène) (6 à 7). Dans ce cas, la fluorescence du radical est émise lors du second pic de TL alors que seule la luminescence du soluté (fluorescence + phosphorescence) apparaît dans la LI à 77 K et dans le premier pic de TL (6a).

I.3. Cinétique de la luminescence isotherme différée

La loi cinétique du déclin d'une LI est généralement conforme à la loi de DEBYE-EDWARDS (9) :

$$I(t) = f(t^{-m})$$

Dans le cas du biphényle en matrice vitreuse de méthylcyclohexane (6b), cinétique prend la forme particulière suivante,initialement proposée par BAGDASARYAN (10) (I : fluorescence ou phosphorescence) :

$$\frac{Io}{I(t)} = 1 + k (t - to)$$
 35

La même loi cinétique est observée :

- d'une part quelle que soit la température d'irradiation et d'observation entre 4,2 K et 77 K,

- d'autre part pour des temps compris entre 10^{-6} s et 10^{+3} s après la radiolyse pulsée.

Ces deux observations sont conformes au modèle de recombinaison électron cation par effet tunnel proposé parKIEFFER, ERSHOV et coll. (11) pour interpréter la LI.

I.4. Conclusion

Les luminescences différées résultent du peuplement des états excités du soluté par recombinaison des espèces chargées. Par radiolyse pulsée en phase liquic on montre que les états excités du soluté S peuvent également être peuplés par transfert d'énergie à partir d'états excités du solvant RH (12). Ainsi, les états excités S_1 et T_1 du naphtalène sont peuplés plutôt par transfert d'énergie en solution de benzène (réaction 36a) et plutôt par recombinaison d'espèces chargées en solution de cyclohexane (réactions 36b à 36f). Par contre, l'espèce transitoire prépondérante en solution d'eau ou d'alcool est le radical $C_{10}H_9$ ' (réaction 36h)

$1_{\text{RH}}^{*}, 3_{\text{RH}}^{*} + \text{S} \rightarrow 3_{\text{S}}^{*}, 1_{\text{S}}^{*} + \text{RH}$	а
$RH \xrightarrow{\gamma} RH^{+} + e^{-}$	Ъ
$RH^+ + S \rightarrow S^+ + RH$	с
$e^{-} + S \rightarrow S^{-}$	d
$s^{+} + s_{}^{-} + s_{}^{*}, 3_{}^{*}$	e
s ⁺ + e ⁻	f
s + RH + J s ou s + RH	g
$RH^+ + S^- \rightarrow SH^+ + R^+$	h

36

Quelques modèles théoriques (5c, 18) ont été proposés pour expliquer la prépondérance de la phosphorescence par rapport à la fluorescence au sein de l'émission différée, en particulier sur la base de transitions non radiatives à partir d'un complexe par transfert de charge (e, cation) (5c)

I.5. Cas particulier du benzène et de ses dérivés

Par ailleurs, VERMEIL et coll. (13) ont récemment étudié les luminescences et les TL (phosphorescences) issues de la photolyse dans l'ultraviolet du benzène en matrice de gaz rare à 4 K. L'augmentation du rapport phosphorescence/fluorescence (d'un facteur 20 en matrice d'argon) quand la longueur d'onde d'excitation diminue (de 206 à 124nm) est interprétée par un modèle de conversion interne par cascade par l'intermédiaire des états excités supérieurs.

Par irradiation γ du benzène en matrice d'hydrocarbure à 77 K,BROCKLEHURST (7) signale l'observation d'une très faible thermoluminescence non identifiée. Dans les mêmes conditions, la photolyse ultraviolette au lieu de la radiolyse γ permet l'observation par RPE des radicaux du solvant mais il n'y a aucune thermoluminescence (14). En outre, il n'y a ni thermoluminescence, ni radicaux par photolyse de solution des composés suivants : C₆H₅F, C₆H₅Cl, benzophénone, pyridine (14).

Après radiolyse du biphényle en solution benzénique DEROULEDE (6a) met é évidence, à côté des espèces chargées suivantes : électron solvaté, anion et catio du biphényle, une bande vers 385 nm attribuée à C_6H_6 .

II - ETUDE CINETIQUE DE L'INTENSITE DES CHIMILUMINESCENCES

L'évolution de l'intensité lumineuse soit après "coupure" - c'est le sig de "descente" - soit après "allumage" - c'est le signal de montée"- de la décharge a été étudiée pour quelques couples solvant soluté. Dans le cas du benzène h₆, nous avons également examiné l'influence d'une brusque variation de la puissance électromagnétique fournie à la cavité.

II.1. Vérifications préliminaires

Il a d'abord fallu vérifier que les phénomènes transitoires décrits ciaprès n'avaient pas pour origine ni le dispositif d'excitation des gaz ni la chaîn de détection de la luminescence. Pour ce faire, la cavité microondes et le photomultiplicateur étant disposés exactement au même endroit que pour l'étude cinétiqu d'une chimiluminescence, nous avons mesuré les temps de montée (< 0,8 s) et de descente (< 0,5 s) de la luminescence jaune de LEWIS-RAYLEIGH compte tenu du temps de réponse du système d'enregistrement (< 0,4 s). La valeur légèrement supérieure du temps de montée montre que l'établissement du régime stationnaire de la cavité n'est pas instantanée. Ceci n'affecte cependant pas les temps de montée ou de descente de la fluorescence du radical benzyle qui sont négligeables à 6 torr. En outre, une mesure directe de la vitesse d'écoulement du gaz en fonction de la pre sion a été réalisée dans nos conditions expérimentales bien définies (position de la cavité, circuit de pompage) au moyen du simple dispositif suivant : une photodi placée au contact de la cavité microondes déclenche le balayage X d'un oscilloscop au moment de la coupure de la décharge tandis que le signal du PM, envoyé sur la voie Y, enregistre la disparition de la luminescence jaune au niveau du doigt froi Pour fixer les idées, l'intervalle de temps entre coupure de la décharge et dispar tion des atomes d'azote au contact du doigt froid varie de 0,3 s à 10 torr à 1,1 s à l torr. C'est sur la luminescence globale (sans monochromateur) que l'étude ciné tique a porté. Comme l'émission de phosphorescence est soit seule soit prépondéran et qu'en outre les éventuelles fluorescences (B $\Sigma \rightarrow X \Sigma$ de CN, S₁ \rightarrow S₀ du soluté etc. disparaissent bien plus vite que les phosphorescences (tableau 4), la cinétique de la luminescence globale reflète la cinétique de la population de l'état triplet

émetteur.

II.2. Cas des polycristaux mixtes soluté-benzène (fig. 12 et 13)

II.2.1. Coupure de la décharge (descente)

Un exemple caractéristique de la variation de la luminescence après coupure de la décharge (point A) est représenté sur la figure 12

- la phase AB correspond à la disparition des lumières parasites émises par la décharge,

- une augmentation brève de la luminescence (point C) précède parfois sa décroissance dans laquelle on peut distinguer trois phases :
 - une phase "rapide" CD, caractérisée par une diminution rapide et apparemment linéaire,
 - une phase "lente" DE, approximativement exponentielle en exp (- t/τ_d) avec τ_d (descente) du même ordre de grandeur que celui de l'émission $T_1 \rightarrow S_0$ de l'hydrocarbure inclus comme soluté dans le polycristal de benzène,
 - postérieurement à cette phase lente, il subsiste une très faible luminescence "différée" qui décroît lentement.

La surintensité (point C) est plus ou moins nette d'une expérience à l'autre ; il n'a pas été possible de déterminer avec précision l'origine de cette absence de reproductibilité ; il semble cependant que l'importance relative de la surintensité diminue lorsque la pression d'azote augmente. Les phases lente et rapide ne peuvent être distinguées pour la benzophénone en raison de la faible durée de vie de la luminescence. Dans les autres cas l'importance des phases rapide et lente dépend uniquement de la pression d'azote : à faible pression (< 1,5 torr) la phase rapide n'existe pratiquement pas tandis que son importance croît avec la pression ; pour fixer les idées, on peut évaluer la phase rapide à environ 50 % de l'intensité totale vers 6 torr.

II.2.2. Allumage de la décharge (montée) (fig. 13)

L'allure de la variation d'intensité lorsqu'on allume la décharge (A) est symétrique du cas précédent : on trouve successivement une phase rapide C'D' et une phase lente D'E' caractérisée par un temps de montée τ_m du même ordre de grandeur que τ_d . Comme pour la descente, la phase rapide tend à disparaître à faible pressior.

II.3. Cas des polycristaux de benzène houd (fig. 14)

Comme dans le cas précédent, la cinétique de montée ou de descente présente une phase rapide puis une phase lente dont l'allure est plus ou moins exponentielle. Il persiste également, après la phase lente, une faible luminescence



A:arrêt de la décharge B:diminution instantanée par disparition de la lumière de la décharge C:augmentation rapide au moment où l'azote activé cesse d'arriver au contact du doigt froid:"surintensité" CD:phase rapide DE:phase exponentielle lente Fig 13:bas:"signal de montée"(droite)et"signal de descente"(gauche)dans

le cas du polycristal mixte benzophénone benzène

ILL

A'C':allumage de la décharge C'D':phase rapide D'E':phase lente

lintensité lumineuse de la chimiluminescence

résiduelle différée. Les temps de montée et de descente mesurés au début de la phase lente sont respectivement d'environ 2 à 3s et3 à 7s pour le benzène h₆ et d₆.

Dans le cas particulier du benzène h₆, nous avons étudié l'influence d'une variation instantanée de la puissance électromagnétique fournie à la cavité microondes. Pour une augmentation brutale de cette puissance, l'intensité de la luminescence présente successivement (fig. 15):

- une diminution instantanée, symétrique de la surintensité,

- puis une rapide augmentation,

- enfin, une diminution lente pour attendre un nouvel état stationnaire.

Dans le cas d'une diminution instantanée de la puissance, les phénomènes sont exactement symétriques ; toutes ces observations, cohérentes avec l'étude du signal de descente, témoignent de la complexité du mécanisme réactionnel de ces chimiluminescences.

Pour le benzène d₆, la courbe de montée est encore plus surprenante puisqu'elle présente parfois un minimum quelques secondes après l'allumage (fig. 14).

La comparaison avec l'étude cinétique de DESSAUX (1),limitée au signal de des cente du benzène h₆, appelle deux remarques :

- primo, cet auteur observe un palier d'intensité constante entre coupure de la décharge (A) et surintensité (C) ; la durée de ce palier diminue lorsque l'on élève la température du doigt froid en augmentant la pression d'azote (durée du palier à 77 K : environ 6 s ; à 100 K \sim 2 s).

Avec notre dispositif expérimental, l'intervalle de temps entre A et C, qui atteint 1,2 s à basse pression (0,8 torr), reste toujours du même ordre de grandeur que celui imputable à la vitesse d'écoulement de l'azote. Cependant, la valeur du temps de réponse de notre appareillage n'exclut pas l'existence éventuelle d'un palier de faible durée.

- secundo, la présence des deux phases rapide et lente est visible sur certaines reproductions photographiques présentées par cet auteur (fig. 6 de réf. 1).

II.4. Cas des polycristaux de toluène ou mixtes toluène-benzène (fig. 16)

A forte pression d'azote (> 6 torr), les temps de montée et de descente





Fig 15: évolution de l'intensité lumineuse de la chimiluminescence après une brusque variation de la puissance électrique fournie à la cavité:

B': augmentation de l'intensité montée:A':augmentation de puissance des lumières parasites de la décharche C':diminution d'intensité de la chimiluminescence précédant une rapide augmentation B:diminution des lumières paradescente:A:diminution de puissance C:surintensité puis diminution rapide sites de la décharge

I :intensité lumineuse de la chimiluminescence

de la fluorescence du radical benzyle sont pratiquement instantanés (\sim 0,5 s). Après disparition de cette fluorescence, il persiste une faible luminescence différée qui décroît lentement. Vers l torr, le temps de descente n'est plus instantané ($\tau_{d} \sim$ 1,2s) car la luminescence différée n'est plus négligeable devant la luminescence directe produite par l'azote triplet.

Nous n'avons jamais observé une surintensité après coupure de la décharge.

III - LUMINESCENCES DIFFEREES APRES REACTION DE L'AZOTE ACTIF : MISE EN EVIDENCE ET ETUDE SOMMAIRE

L'étude cinétique qui précède concerne la chimiluminescence "directe" c'est-à-dire celle émise pendant ou immédiatement après la réaction avec l'azote actif. Dans ce paragraphe est rapportée la mise en évidence et l'étude de lumines-cences "différées" qui persistent après coupure de la décharge pendant un interval-le de temps grand devant τ_d .

III.1. Mise en évidence directe (fig. 17)

Faisant suite à la phase lente, il subsiste une très faible luminescence qui décroît lentement et peut rester visible à l'oeil nu jusqu'à 30 minutes après coupure de la décharge. Cette luminescence résiduelle a été observée dans la plupart des réactions étudiées (tableau 4) avec cependant une intensité particulière dans les deux cas benzène-naphtalène et benzène-benzonitrile.

En présence d'un courant d'azote, la luminescence résiduelle différée résulte de la superposition d'une luminescence isotherme et d'une thermoluminescence qu'il est possible de dissocier par simple variation du débit d'azote. En effet, il a été montré précédemment (1) que la température superficielle du dépôt condensé sur la doigt froid augmente par simple réchauffement avec le débit d'azote (on peut ainsi atteindre 200 K). Mettant à profit cette remarque, il est possible d'observer successivement la luminescence isotherme puis la thermoluminescence, comme l'illustre l'expérience suivante : après coupure de la décharge, on fait le vide dans le montage afin de ramener à 77 K la température du dépôt ; on constate alors une rapide diminution de la luminescence différée qui se réduit alors à la seule luminescence isotherme à 77 K : l'intensité de cette dernière décroît très lentement pour devenir négligeable environ 30 minutes après. Si on fait ensuite à nouveau passer un courant d'azote - sans allumer la décharge - de manière à réchauffer le dépôt on observe alors une très nette exaltation de luminescence qui persiste d'autant moins longtemps

que le débit d'azote est plus fort. Cette thermoluminescence est également très intense si on fait rapidement évaporer l'azote liquide du doigt froid.

III.2. Confirmations cinétiques indirectes

Dans le cas du toluène ou de la benzophénone, la courte durée de vie de la luminescence directe permet d'observer l'intensité propre de la luminescence différée immédiatement après arrêt de la décharge : par exemple, pour une pression d'environ l torr, l'intensité propre de la luminescence différée peut atteindre 10 % de la valeur de la luminescence directe dans la réaction avec le toluène (fig. 16).

De même, les temps de descente mesurés avec le toluène ou la benzophénone correspondent au début de la luminescence différée. Enfin, avec le benzène h_6 , le signal de descente n'est jamais exponentiel et le temps de descente moyen τ_d augmente au fur et à mesure qu'on le mesure plus longtemps après coupure de la décharge : c'est encore une preuve indirecte de la présence d'une luminescence différée qui décroît lentement.

III.3. Luminescence isotherme à 77 K

III.3.1. Spectroscopie

Nous n'avons pu enregistrer le spectre de la luminescence isotherme (LI) en raison de sa très faible intensité. Toutefois, dans le cas du naphtalène comme soluté, l'interposition d'un filtre vert diminue exactement dans le même rapport l'intensité de la chimiluminescence directe (dans ce cas, la phosphorescence du naphtalène) et celle de la luminescence isotherme différée. En outre, il est logique de supposer que la luminescence différée est également émise avant coupure de la décharge, c'est-à-dire simultanément à la luminescence directe. Puisque l'intensité de la première peut atteindre 5 à 10 % de la seconde et que le plus souvent on observe un seul et unique spectre, on doit en déduire que ces deux luminescences émettent dans la même gamme de longueurs d'onde.

III.3.2. Excitation ou stimulation optique

Au cours du lent déclin de la LI, nous avons irradié un bref instant le dépôt avec une lampe à incandescence filtrée afin d'éliminer l'absorption $S_0 \rightarrow S_1$ du soluté (λ > 350 nm) : il se produit alors une exaltation de luminescence qui décroît ensuite exponentiellement avec une durée de vie égale à celle de la phosphorescence du



74

Fig 16:signal de descente (gauche) et signal de montée(droite)dans le cas du toluène

A(A'):coupure(allumage) de la décharge AC(A'C'):intervalle de temps dû à la vitesse d'écoulement du gaz

CDE(C'D'E'): phases rapide et lente confondues après E: luminescence différée

EUS

I :intensité lumineuse de la chimiluminescence

soluté (ex : naphtalène) ou non mesurable (toluène).

Après une telle brève irradiation, la LI retourne à une valeur stationnaire inférieure. Une irradiation continue prolongée conduit à la disparition de la LI et de la thermoluminescence. L'exposition du dépôt à la lumière visible de la pièce éteint également les luminescences différées.

Une telle stimulation optique de la LI s'observe également, mais avec une plus faible intensité, par irradiation dans les gammes de longueur d'onde suivantes (cas du mélange naphtalène-benzène) :(λ en nm)

filtre Plexiglass ($\lambda > 380$) + filtre MTO A 420 b (360< $\lambda < 500$ et $\lambda > 660$) filtre Plexiglass ($\lambda > 380$) + solution aqueuse de CuSO₄ ($\lambda > 600$) filtre Plexiglass ($\lambda > 380$) + filtre MTO H 415 b (330 < λ <500, 3000 > $\lambda > 1500$)

Il est donc possible de stimuler la luminescence différée par irradiation dans le visible ou l'infra-rouge.

III.3.3. Cinétique (figure 17)

Dans tous les cas, l'intensité I de la LI à 77 K à l'instant t a été trouvée conforme, avec une excellente approximation, à la loi suivante (équation 35) :

 $\frac{I_0}{I} = 1 + a (t - t_0) \qquad a \sim 1 \ge 2 \min^{-1} \text{ suivant la nature du soluté.}$ L'instant t_o pris comme origine des temps pour la cinétique est d'environ 1 minute après arrêt de la décharge (t_o >> τ_d).

III.4. Thermoluminescence

Dans le seul cas où il a pu être enregistré (naphtalène en matrice benzénique), le spectre de la thermoluminescence est celui de la phosphorescence du naphtalène donc identique à celui de la luminescence directe.

III.5. Conclusion

Cette étude des luminescences différées faisant suite à la réaction avec l'azote actif montre des caractéristiques extrêmement voisines de celles des luminescences observées après radiolyse. Il convient donc d'examiner si on peut leur trouver une origine commune, à savoir l'ionisation.



de l'intensité I de la luminescence différée isotherme à 77K en fonction du temps.Dans l'encart,droite I₀/I en fonction du temps. :thermoluminescence:augmentation de l'intensité I de la luminescence différée lors du réchauffement du doigt froid
IV- CHIMILUMINESCENCES DIFFEREES : HYPOTHESES ET DISCUSSION

Les luminescences différées après réaction avec l'azote actif peuvent donc raisonnablement être attribuées à des recombinaisons électron-cation ou anion-cation. Ceci implique la nécessité d'une ionisation du soluté ou (et) du solvant au cours de la réaction avec l'azote.

IV.1. Processus d'ionisation

Les potentiels d'ionisation sont abaissés d'environ 1 eV en matrice à basse température par rapport à la valeur en phase gazeuse (13b). L'examen du schéma énergétique (fig. 18) montre qu'une ionisation directe par l'azote triplet selon la réaction est thermodynamiquement impossible :

$${}^{3}N_{2} ({}^{3}\Sigma_{u}^{+}) + RH \longrightarrow RH^{+} + e^{-} + {}^{1}N_{2}$$
 37

38

39

Par contre, l'azote triplet peut porter l'hydrocarbure sans son continuum d'ionisation par transfert d'énergie vers le soluté préalablement excité dans son premier état triplet :

$${}^{3}N_{2} + RH ({}^{3}T_{1}) \rightarrow RH ({}^{3}T_{1}) + {}^{1}N_{2}$$

RH $(T_{1}) \rightarrow RH^{+} + e_{m}^{-}$

Ce dernier mécanisme est formellement analogue à l'ionisation biphotonique (5).

L'énergie nécessaire à l'ionisation peut également être atteinte lors d'une recombinaison des atomes d'azote au contact du doigt froid :

$$N(^{4}S) + N(^{4}S) + RH \rightarrow e_{m} + RH^{+} + N_{2}(X^{1}\Sigma_{g}^{+})$$

IV.2. Migration et piégeage des charges

L'électron mobile e_m issu de la photoionisation peut, soit être intercepté par des pièges physiques (défauts du polycristal), soit être capturé par des pièges chimiques pour former des anions (radicaux, soluté) :

$$e_{m} \rightarrow e_{p}$$
 (piège physique)
 $e_{m} + RH \rightarrow RH$
 $e_{m} + R' \rightarrow R$

S'il ne peut être piégé, par exemple en raison d'une saturation des pièges l'électron mobile peut alors subir la recombinaison directe avec un cation avec formation d'états excités du soluté ou du radical :

$$e_{m}^{-} + RH^{+} \rightarrow {}^{3}RH^{*}, {}^{1}RH^{*}$$

$$e_{m}^{-} + R^{+} \rightarrow {}^{2}R^{\cdot}(D_{0}), {}^{2}R^{\cdot}(D_{1})$$

En présence d'hydrocarbures dont les affinités électroniques sont suffisamment distinctes, des transferts d'électron peuvent se produire, par exemple :

$$C_{6}H_{6}^{-} + C_{10}H_{8}^{+} \rightarrow C_{6}H_{6}^{+} + C_{10}H_{8}^{-}$$

 $C_{6}H_{6}^{-} + C_{6}H_{5}CN \rightarrow C_{6}H_{5}CN^{-} + C_{6}H_{6}^{-}$

De même, les charges positives peuvent migrer d'une molécule de matrice à une autre par transfert résonnant jusqu'à piégeage par une molécule de potentiel d'ionisation plus bas.

IV.3. Emission de la luminescence isotherme à 77 K

L'émission de la LI du soluté, par exemple le naphtalène à 77 K, avec une intensité conforme à la loi doit s'interpréter par une recombinaison électron mobile cation au soluté :

$$e_{m}^{-} + (C_{10}H_{8})^{+} \rightarrow {}^{1}C_{10}H_{8}^{*}, {}^{3}C_{10}H_{8}^{*}$$

La recombinaison électron cation du solvant suivie d'un transfert d'énergie peut également peupler les états excités du soluté.

$$e_{m}^{-} + C_{6}H_{6}^{+} \rightarrow C_{6}H_{6}^{*}(S_{1}), C_{6}H_{6}^{*}(T_{1})$$

$$C_{6}H_{6}^{*}(T_{1}) \rightarrow C_{10}H_{8}^{*}(T_{1})$$

$$C_{6}H_{6}^{*}(S_{1}) \rightarrow C_{10}H_{8}^{*}(S_{1})$$

$$41$$

MEYER (6b) distingue deux populations d'électrons localisés dans les pièges physiques :

- les électrons proches du cation (< 40 Å) qui donnent lieu à une luminescence isotherme par effet tunnel

- les électrons lointains (~ 100 Å) qui sont piégés plus profondément et disparaisser lors du premier pic de thermoluminescence.

Dans notre cas, les électrons faiblement piégés intervenant dans les réactions 40 et

IV.4. Emission de la thermoluminescence

La thermoluminescence du soluté S observée après réaction avec l'azote actif a les mêmes caractéristiques que celle faisant suite à la radiolyse. Elle peut donc, par analogie, être attribuée à des recombinaisons électron piégé cation (réactions <u>40 et 41</u> avec l'électron piégé au lieu **de l'électron mo**bile) ou anion cation, éventuellement suivies d'un transfert d'énergie du solvant RH vers le soluté S :

42

43

$$S^{-} + S^{+} \rightarrow {}^{3}S^{*}, {}^{1}S^{*}$$

 $RH^{+} + RH^{-} \rightarrow {}^{3}RH^{*}, {}^{1}RH^{*}$
 ${}^{3}RH, {}^{1}RH + S \rightarrow {}^{3}S^{*}, {}^{1}S^{*} + RH$

Par ailleurs, lors du réchauffement de la matrice, **non seulement** les radicaux ions mais l'ensemble des espèces instables peut diffu**ser et se recombin**er. On doit donc également envisager l'hypothèse de la formation d**'états excités** par recombinaison de radicaux neutres, comme c'est par exemple le cas pour les chimiluminescences accompagnant les réactions d'oxydation. En polycristal de benzène, c'est-à-dire avec R' = C_6H_7 ', la disparition des radicaux peut s'effectuer au travers des réactions suivantes :

$$R^{+} + e^{-}_{p} \text{ ou } R^{-} \rightarrow {}^{2}R^{*}, {}^{2}R^{*}$$
$$R^{+} + R^{'} \rightarrow RH^{*}, S^{*}$$

En l'état actuel des résultats disponibles, il n**'est pas possible** de préciser à quelles réactions particulières il faut attribuer **la thermolumines**cence. Il manque, par exemple :

- une mise en évidence directe des diverses espèces chargées ;

- une étude parallèle en fonction de la température du ou des pics de thermoluminescence d'une part et des paliers de recombinaison des radicaux neutres d'autre part.

IV.5. Remarques

Les recombinaisons d'espèces chargées qui sont à l'origine des luminescences différées se produisent également pendant la réaction avec l'azote actif. En conséquence, une partie de l'intensité de la luminescence directe résulte de recombinaisons électron cation ; cette partie est toujours faible, de l'ordre de quelques pour cent à l torr, comme l'a montré l'étude cinétique.

Les mécanismes réactionnels par transfert triplet-triplet à partir de N_2 (Σ_1^{3}), proposés au chapitre précédent, expliquent le peuplement de l'état triplet du soluté. Par contre, la recombinaison d'espèces chargées permet de peupler à la fois l'état singulet et l'état triplet du soluté, ce dernier de manière préférentielle. Cette remarque peut permettre d'expliquer la présence d'une faible fluorescence du soluté au sein de la chimiluminescence directe; l'annihilation triplet triplet (réaction 44) permet également de peupler l'état singulet. La fluorescence du soluté peut également résulter d'un transfert singulet singulet à partir de l'état S₁ du benzène formé par suite d'une recombinaison électron cation du benzène. En effet, en étudiant le transfert $C_6H_6(S_1) \rightarrow C_6H_5CH_3(S_1)$ en polycristal de benzène en fonction de la taille des microcristaux (échantillon recuit ou trempé) S. LEACH et coll (15) concluent à la très grande efficacité de ce transfert dans les échantillons dégazés ; par exemple, dès la concentration de 10^{-4} M du toluène d₈ dans le benzène d₆, la fluorescence de ce dernier est totalement éteinte au profit de celle du toluène. De même, l'addition de 5 ppm de naphtalène au biphényle cristallin provoque l'apparition du spectre de phosphorescence du premier dans l'émission de la thermoluminescence (16).

V - INTERPRETATIONS DES OBSERVATIONS CINETIQUES

V.1. <u>Cinétique de la désactivation de l'état triplet par 0₂ ou NO : travaux</u> de SIEGEL et coll

JONES et SIEGEL (17) ont étudié la désactivation des états excités S_1 et T_1 du naphtalène h_8 ou d_8 en présence de O_2 ou de NO dissous dans une matrice vitreuse de 3-méthylpentane aux basses températures : en opérant à 67 K, la diffusion de O_2 ou NO est très limitée, ce qui leur permet de distinguer les seuls effets dûs à la désactivation "statique" (accroissement externe du couplage spin orbite) de ceux dûs à la désactivation "dynamique" (formation d'excimères par collision). Les conclusions essentielles concernant l'état triplet du naphtalène sont les suivantes, en l'absence totale de diffusion (ce qui n'est pas tout à fait réalisé dans le cas de NO) :

- l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur provoque une diminution de l'intensité de la phosphorescence, sans variation de sa durée de vie

- la cinétique de décroissance de la phosphorescence après excitation par une impulsion lumineuse de courte durée permet de comparer les constantes de vitesse de l'émission radiative (τ^{-1}) et de la désactivation par inhibition :(k) On a ainsi, aux solubilités maximales en quencheur(\sim 0,3 M):



pour une impulsion lumineuse de 0,033 s

Seule la désactivation de l'état triplet du naphtalène d₈ par 0₂ entre donc en compétition avec l'émission radiative de phosphorescence.

V.2. Excitation et désactivation simultanées par l'azote triplet : deux mécanismes concurrents permettant d'interpréter la surintensité ?

Examinons d'abord de quels paramètres dépend l'intensité de la chimiluminescence en régime stationnaire. En peaufinant le modèle précédent, on peut admettre qu'il existe une probabilité moyenne globale k_3 de peuplement de l'état triplet du soluté à partir de l'azote triplet en concentration N_0 . Si $k_1 = k_r + k_n$ est la somme des probabilités de transition radiatives ou non radiatives à partir de T₁, on a :

$$k_1 T = k_3 N_0$$
 $k_1 = 1/\tau$

L'intensité I_p de la phosphorescence vaut donc :

$$I_{p} = k_{r}T = \frac{k_{r} k_{3}}{k_{1}} N_{0} = \frac{k_{r} k_{3}}{k_{r} + k_{nr}} N_{0} = \frac{k_{3} N_{0}}{\frac{k_{3} N_{0}}{1 + \frac{nr}{k}}}$$

L'existence d'une surintensité (ΔI_p >0) au moment de la rupture de la décharge (ΔN_0 <0) implique donc soit $\Delta N_0 k_3$ >0 soit Δk_{nr} <0 (ou les deux). Examinons successivement ces deux possibilités :

lère hypothèse : 4knr <0

Cette diminution de la probabilité des transitions non radiatives accompagnant une diminution de la concentration en azote triplet paramagnétique semble a priori qualitativement en accord avec les données bibliographiques concernant le "quenching" par O_2 ou NO (17) (19).

En effet, si dans les conditions expérimentales de SIEGEL et coll on suppose pouvoir enlever instantanément le quencheur(O₂ ou NO) dissout, on observerait une brusque augmentation corrélative de l'intensité de la phosphorescence du naphtalène cependant, cet auteur remarque qu'il n'y a pas modification de la durée de vie de la phosphorescence.

Toutefois, dans cette hypothèse, la durée de vie de la phosphorescence doit être diminuée en présence d'azote triplet en raison de l'augmentation de k_{nr} ; ceci est contradictoire avec le bon accord observé entre les valeurs du temps de descente τ_d (sans azote triplet) ou de montée τ_m (avec azote triplet) quand la signal est exponentiel. Cette première hypothèse doit donc être rejetée.

<u>2ème hypothèse</u> : $\Delta(k_3N_0) > 0$

Comme nous l'avons déjà supposé (paragraphe III-4), chapitre III), l'azote triplet peu jouer, à côté de son rôle de vecteur d'énergie triplet, un rôle de quencheur. Le terme k_3N_0 de l'expression représente l'effet résultant de deux processus qui tendent à faire varier de manière opposée la population de l'état triplet du composé aromatique à savoir, par exemple

- le transfert triplet-triplet pour l'excitation,

- l'exciplexe de collision pour la désactivation.

Par voie de conséquence, pour de tels mécanismes si distincts, il n'est pas aberrant de supposer une variation différente de leurs constantes de vitesse à une "impulsion" d'azote triplet. On peut par exemple supposer que dans l'intervalle de temps qui voit la concentration en azote triplet passer de N₀ à 0, l'efficacité du processus désactivant diminue beaucoup plus rapidement ; il peut alors de produire une brève augmentation de l'intensité de la chimiluminescence.

La même hypothèse explique que par variation brusque de N_0 , il y ait d'abord une variation en sens opposé de l'intensité lumineuse. L'existence d'une surintensité pour le polycristal mixte benzophénone + benzène d₆ ou h₆ implique que la variation de la concentration en états triplets de benzophénone - terme $\Delta(k_3N_0)$ - entre en compétition avec l'émission radiative de cette dernière $(1/_T \sim 10^2 \text{ s}^{-1})$. Enfin, la cinétique du signal de montée avec le benzène d₆ (fig. 14) peut s'interpréter par une cinétique plus lente du processus de quenching.

Rappelons que dans le cas de l'oxygène (17b) le quenching entre en compétition avec l'émission radiative du naphtalène d₈ mais est beaucoup plus rapide que celle du naphtalène h_8 .

V.3. <u>Interprétation de la phase rapide et de la phase lente du signal de montée</u> ou du signal de descente

a) Signal de descente : modèle cinétique

Comme nous l'avons déjà remarqué dans ce qui précède, on peut supposer que la dispersion du soluté au sein du polycristal de solvant est très inhomogène. En particulier, la présence de microcristaux implique que le phénomène d'annihilation triplet triplet peut intervenir dans nos conditions expérimentales :

 $T_1 + T_1 \rightarrow S_1 + S_0$

$$-\frac{dT}{dt} = k_1 T + k_2 T^2$$
 $k_1 = 1/\tau$ 45

44

Cette équation différentielle rend arbitrairement compte de manière globale de la présence simultanée à la surface du doigt froid de molécules de soluté relativement isolées - terme k_1T - et de molécules incluses dans des parties plus ou moins mono-cristallines - terme k_2T^2 . Par intégration de <u>45</u>, il vient :

 $T = T_0 e^{k_1 t} + \frac{k_2 T_0}{k_1} (e^{k_1 t} - 1)$ 46

Ceci permet d'expliquer l'observation successive d'une phase rapide et d'une phase lente :

- phase rapide : immédiatement après rupture de la décharge (t petit) on a

$$T \simeq T_0 (1 - k_2 T_0 t)$$

ce qui correspond à une décroissance rapide, de pente $\frac{dT}{dt} = T_0^2 k_2$ qui augmente très vite en valeur absolue avec T_0 donc avec la pression d'azote,

- phase lente : pour $k_1 t >>1$ soit $t >>1/\tau$ l'équation 46 devient équivalente à

$$T = \left(\frac{1}{T_0} + \frac{k_2}{k_1}\right)^{-1} e^{-k_1 t}$$

ce qui explique la phase lente exponentielle de durée de vie $1/k_1 = \tau$.

b) Interprétation du signal de montée

Le même modèle cinétique que pour le signal de descente permet de rendre

compte du signal de montée. Si N₀ est la concentration stationnaire en azote triplet au niveau du doigt froid, l'augmentation de la population de l'état triplet du solut obéit à l'équation différentielle suivante :

$$-\frac{dT}{dt} = k_1 T + k_2 T^2 - k_3 N_0$$
 48

d'où
$$\frac{1}{T-T_0} = -\frac{k_2}{k'_1} \begin{pmatrix} k'_1 t \\ e & +1 \end{pmatrix} - \frac{k_1}{T_0 k'_1}$$
 49

avec $k'_1 = k_1 + 2k_2T_0 = k_1^2 + 4k_3k_3N_0$

Au début du signal de montée, l'expression 49 est équivalente à :

$$T \simeq T_0 + -\frac{1}{T_0} (1 + k't) = T_0 k_2 t$$

ce qui représente le pendant de l'expression 47. De même pour t >> $\frac{1}{\tau}$, l'expressio de T devient équivalente à un signal de montée exponentiel de durée de vie - $1/k_1 + 2k_2t_0 \sim \tau$ si on suppose la probabilité de desactivation radiative grande devant celle de la réaction 44.

c) Discussion

Les modèles cinétiques précédents rendent compte de la présence des deux phases ainsi que de leur importance relative en fonction de la concentration en azote triplet. Cependant, cet accord avec l'expérience peut être fortuit ; il est sans doute possible de trouver d'autres interprétations au fait que le signal de descente ou de montée ne soit pas confondu avec une unique exponentielle de durée de vie égale à celle de l'état triplet du soluté. Cependant, avant d'en proposer d'autres modèles, il nous semble qu'une étude complémentaire de ces phénomènes transitoires est nécessaire, en particulier avec des systèmes d'excitation de l'azote et de détection optique à faible temps de réponse. Ceci devrait permettre d'étudier la forme exacte de ces phénomènes cinétiques rapides. En outre, la forme même du doigt froid ne permet pas de négliger les temps de montée ou de descente de la luminescence jaune de LEWIS-RAYLEIGH, même à grand débit d'azote ; en effet, l'azote activé situé dans les canalisations latérales du circuit de pompage, par exemple les parties haute ou basse entourant le doigt froid, est évacué beaucoup plus lentement que celui du flux gazeux de la canalisation principale ; ceci explique l'existence d'un temps de montée ou de descente non nuls pour la luminescence de LEWIS-RAYLEIGH dans la partie centrale du doigt froid située devant la fente d'entré du monochromateur.

RÉSUMÉ DU CHAPITRE IV

Dans ce chapitre, nous avons montré l'existence de plusieurs phases successives au cours de la cinétique de décroissance de l'intensité de la chimiluminescence.Ces diverses phases peuvent s'interpréter de manière qualitative en faisant appel à l'annihilation triplet triplet ainsi qu'au double rôle d'inhibition et d'excitation que peut jouer l'azote triplet.

Nous avons également mis en évidence l'existence de luminescences différées, ce qui implique très probablement une ionisation en cours de réaction avec l'azote actif.



Fig.18 :Schéma énergétique.

Energies (cm⁻¹)des états électroniques excités des composés suivants (de gauche à azote, benzène, benzonitrile, naphtalène, carbazole, benzophénone ; droite);molécules: radical benzyle.

Seuils d'ionisation(phase gazeuse); énergies de liaison(à droite)

TABLEAU 4

Nature du dépot soluté-solvant	τ _o	τ _d	τ _m	LI	TL
carbazole -C ₆ H ₆ :	7,6	8,2	8,2	/	1
benzophénone -C ₆ H: 6 [°] 6:	510 ⁻³	0(3)	0	+	+
benzophénone -C ₆ D ₆ :	:	0(6)	0	+	+
$C_{10}H_8 - C_6D_6$	2,1 à 2,6	2,3	3,7	+(2,5)	+
$C_{10}D_8 - C_6H_{12}$	18,3 à 28	24	:		/
$C_{10}D_8 - C_6H_5N$:	25	25	/	/
$C_{6}H_{5}CN - C_{6}H_{12}$	3,3 à 3	3,6	:	/	/
$C_6H_5CN - C_6H_6$:	2,5	:	+(2,4)	+
$C_{6}H_{5}CN - C_{6}D_{6}$:	3	:	: + :	+
C ₆ H ₅ CH ₃	∿ 210 ⁻⁷	0(4,2)	0	: + :	: + :
$C_{6}H_{5}CH_{3} - C_{6}H_{6}$:	0(1,5)	0	• •	: + :
C1C ₆ H ₄ CH ₃	?	0	:	+	+
C ₆ H ₅ F	?	2,8	:	: + :	: + :
$C_{6}^{H}_{5} - C_{6}^{H}_{5}$	4,0	3,5	•	:	:

- $\tau_{\rm m}$ ($\tau_{\rm d}$) temps de montée (descente) mesurés sur la partie approximativement exponentielle. Dans le cas de solutés dont l'état chimiluminescent a une durée de vie faible devant ls, la valeur de $\tau_{\rm d}$ placée entre parenthèses correspond au début de la luminescence différée.
- τ_o : durée de vie du premier état excité du soluté en matrice d'hydrocarbure à 77K : valeurs moyennes tirées de la littérature.

Luminescences différées : observation (+) ou non observation (-) d'une luminescence isotherme à 77 K (LI) ou d'une thermoluminescence (TL). La durée de vie de la luminescence isotherme stimulée par un éclair de lumière visible est placée entre parenthèses.

/: la luminescence différée n'a pas été recherchée.

TABLEAU 5

	I	А
с ₆ н ₆	: 9,24 9,52 :	: : >- 0,54 >-1,5 :
с ₆ н ₅ сн ₃	8,8 9,2	> -1,3
с ₆ н ₅ ғ	9,29,7	 : > -1,2
с ₆ н ₅ с1	9,07 9,42	> -0,9
c ₆ H ₅ CN	9,73	:
р с ₆ н ₄ с1 ₂	8,69 9,21	:
1,4 C ₆ H ₄ (CN) ₂		0
1,2,4,5 C ₆ H ₂ (CN) ₄	:	0,4
с ₆ н ₅ си	8,3 9,95	:
(C ₆ H ₅) ₂ NH	7,4	:
C ₆ H ₅	9,90	:
с ₆ н ₅ сн ₂ .	7,76	:
CH ₂ CN [•]	10,87	:

Potentiels d'ionisation I et affinité électronique A (eV)

Références

B.S. FREISER, J.L. BEAUCHAMP Chem. Phys. Letters 42, n°2, (1976), p 380
J.B. BIRKS Photophysics of aromatic molecules Wiley Interscience 1970
R.I. REED Ion production by electron impact Academic Press NY London (1962)
V.I. VEDENEYEV Bond energies, ionisation potentials and electron affinities Edward Arnold Publishers (1966)



CHAPITRE V

QUELQUES ATTRIBUTIONS POSSIBLES POUR LA CHIMILUMINESCENCE DE L'ÀZOTE ACTIF AVEC LE BENZENE.

I POSITION DU PROBLEME

II RESULTATS EXPERIMENTAUX

- II.1. Chimiluminescence de l'azote actif avec le benzène h₆
- II.2. Chimiluminescence de l'azote actif ou triplet avec le benzène d₆
- II.3. Chimiluminescence de l'azote actif ou triplet avec le fluorobenzène, le chlorobenzène, le dichlorobenzène, le biphényle

III <u>PREMIERE HYPOTHESE</u> : <u>EMISSION QUARTET DOUBLET D'UN RADICAL - DISCUSSION</u> BIBLIOGRAPHIQUE

III.1. Introduction

- III.2. Travaux de MARTIN-BOUYER et coll : luminescences observées pendant ou après irradiation x, y ou UV de monocristaux purs ou dopés
 - III.2.1. Monocristal du durène pur ou dopé après irradiation γ ou UV à 293 K (7b) (8a)
 - III.2.2. Monocristal de naphtalène après radiolyse
 - III.2.3. Discussion et conclusion
- III.3. Niveaux électroniques excités des radicaux phényle et cyclohexadiényle
 - III.3.1. Spectrsocopie des radicaux de type cyclohexadiényle

III.3.2. spectroscopie du radical phényle

III.3.3. Conclusion

IV <u>DEUXIEME HYPOTHESE</u> : <u>EMISSION TRIPLET SINGULET D'UN COMPLEXE PAR TRANSFERT</u> <u>DE CHARGE ENTRE L'AZOTE MOLECULAIRE DANS L'ETAT ³</u>_u+ <u>ET LE BENZENE – DISCUSSION BIBLIOGRAPHIQUE</u>

- IV.1. Généralités sur les complexes par transfert de charge (CTC) : stabilité, transition $S_1 \rightarrow S_0$ et géométrie
- IV.2. Phosphorescence des complexes par transfert de charge

IV.3. Discussion de l'hypothèse du complexe par transfert de charge entre l'azote et le benzène

IV.4. Conclusion

- V <u>TROISIEME HYPOTHESE</u> : <u>EMISSION DE PHOSPHORESCENCE DU BENZONITRILE DU PHENYL-</u> ISOCYANIDE OU DE LEUR COMPLEXE PAR TRANSFERT DE CHARGE AVEC LE BENZENE</u>
 - V.I. Origine et nécessité de cette troisième hypothèse
 - V.2. Discussion préliminaire : les quatre émetteurs possibles : comparaison a priori de leurs propriétés spectroscopiques
 - V.3. Phosphorescence du benzonitrile sous irradiation ultraviolette : étude expérimentale et mise en évidence d'un complexe par transfert de charge avec le benzène
 - a) Etude expérimentale
 - b) Interprétation
 - c) Conséquence : retour sur l'attribution de la chimiluminescence (C_6H_6 , N
 - V.4. Analyses vibrationnelles des spectres de chimiluminescence
 - V.4.1. Chimiluminescence de l'azote actif ou chimiluminescence de l'azote triplet
 - V.4.2. Chimiluminescence (CGHc
 - V.4.3. Chimiluminescence
 - V.4.4. Chimiluminescence

E-MAIL

 $(C_6H_6, N_2)_N$ $(C_{\rm f} \tilde{D}_{\rm f} N_2)_{\rm N} \sim N_2$

V.5. Chimiluminescence d'un polycristal mixte benzène-benzonitrile

	CONCLUSION DE	LA	3 ^{Er}		HYPOTHÈSE	
7 7	RONOROURNORO	DE	T A	2 -	INTROPHER	

р.124

- VI CONSEQUENCES DE LA 3e HYPOTHESE
 - VI.1. Formation ou excitation des espèces chimiques présentes par réaction avec l'azote actif

VI.1.1. Formation du BCN ou du BNC

VI.1.2. Peuplement de l'état triplet localement excité du CTC

VI.1.3. Formation de radicaux

VI.2. Chimiluminescence de l'azote actif avec quelques hydrocarbures aromatiques autres que le benzène

VI.2.1. Remarques préliminaires

VI.2.2. Discussion

Résumé du chapitre V : p.129

I - POSITION DU PROBLEME

Nous nous intéressons dans ce chapitre à la chimiluminescence de longue durée de vie observée par réaction de l'azote actif avec le benzène seul, et notée (C_6H_6,N_2) depuis le chapitre I.

Nous présenterons et discuterons successivement trois interprétations possibles à cette chimiluminescence. Avant de les présenter brièvement, il convient cependant d'éliminer rapidement l'hypothèse de l'attribution de l'émission (C_6H_6,N_2) à la phosphorescence du benzène. En effet, cette dernière hypothèse peut être rejetée sur la base des arguments suivants :

1) Le benzène n'émet pas de phosphorescence a 77 K à l'état pur (2). Signalons cependant que CUNDALL (3) a très récemment mis en évidence une très faible phosphorescence à 77 K de polycristaux de benzène ou de toluène purs ; cette faible phosphorescence, dont les bandes du spectre sont larges, montre toutefois une durée de vie du même ordre de grandeur qu'en solution diluée. Selon CUNDALL, des molécules absorbées sur les parois pourraient être responsables de cette phosphorescence résiduelle ; l'observation simultanée de la fluorescence retardée confirme directement l'importance de l'annihilation triplet-triplet dans le benzène polycristallin à 77 K.

2) Les bandes 0-0 de l'émetteur $(C_6H_6.N_2)$ et de la phosphorescence du benzène sont situées respectivement à environ 27000 cm⁻¹ et 29500 cm⁻¹. Bien que la position de cette dernière bande soit très sensible à la nature du solvant et à la concentration (4), un déplacement d'environ 2500 cm⁻¹ est d'un ordre de grandeur supérieur à ce qui est couramment observé (4a).

3) Dans son étude brièvement résumée au chapitre I, FAURE (5) signale la disparition de la phosphorescence du benzène aux fortes concentrations de ce dernier dans la matrice de gaz rare à 4,2 K. L'identité de l'émetteur ($C_{6}H_{6}$, N_{2}) doit donc être recherchée parmi les composés se formant au cours de la réaction avec l'azote actif : radicaux, molécules azotées

stables (HCN, benzonitrile, phenylisocyanide, pyridine, etc...) ou composés instables (exciplexe, complexe par transfert de charge, etc...).



C'est pourquoi l'émission de longue durée de vie (C₆H₆,N₂) peut recevoir trois types d'interprétation : Première hypothèse - Emission quartet → doublet d'un radical, Deuxième hypothèse - Emission triplet → singulet d'un complexe par transfert de charge entre l'azote moléculaire et le benzène, Troisième hypothèse - Emission triplet → singulet d'un composé phosphorescent stable

formé au cours de la réaction avec l'azote actif.

Ces trois hypothèses seront discutées successivement au cours de ce chapitre. Pour ce qui concerne les deux premières, la discussion sera limitée au plan bibliographique, puisque dans ces deux cas la seule phosphorescence connue de l'émetteur est précisément celle émise pendant la réaction avec l'azote actif. Pour la troisième hypothèse, la discussion sera beaucoup plus précise car seuls quelques composés stables, de caractéristiques spectroscopiques bien définies, sont susceptibles d'émettre leur phosphorescence.

En outre, nous passerons en revue quelques conséquences de la troisième hypothèse, en particulier en liaison avec les chimiluminescences de longue durée de vie observées avec quelques hydrocarbures aromatiques autres que le benzène.

}

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

II.1. Chimiluminescence de l'azote actif avec le benzène h6

a) Spectroscopie

Deux exemples caractéristiques de spectres bien résolus de la chimiluminescence azote actif + benzène sont présentés sur les figures 19 et 20. Il est important ² de signaler que la résolution de ce spectre est assez variable :

- elle varie parfois d'un enregistrement à l'autre sans raison apparente,

- elle diminue lentement avec le temps, surtout aux grandes longueurs d'onde (λ > 400 nm): dans cette partie, le spectre tend à prendre l'aspect d'un fond continu faiblement structuré.

Tout ceci affecte la précision du pointé des bandes : nous estimons l'incertitude de ce pointé à environ \pm 70 cm⁻¹ vers 370 nm. Les nombres d'onde des bandes du spectre sont reportés dans le tableau 8 (colonne 4).

b) Mesures de durée de vie

La décroissance de signal de "descente" (chap IV) après coupure de la décharge microondes n'est jamais exponentielle : la durée de vie approchée mesurée au début

de la phase lente $\tau \sim (2,5\pm1)$ s augmente au fur et à mesure qu'on la mesure plus longtemps après l'arrêt de la décharge ($\tau_{max} \sim (5\pm 2)$ s).

II.2. Chimiluminescence de l'azote actif ou triplet avec le benzène d₆

Nous n'avons pas entrepris une étude spectroscopique systématique de la réaction azote actif + benzène d₆. Dans la discussion qui va suivre, nous utiliserons donc les nombres d'onde relevés par DESSAUX (la) pour le spectre de la réaction azote triplet + benzène d₆ (tableau 9, colonne 5).

Par contre, nous avons mesuré la durée de vie du signal de descente azote actif + benzène d₆. Comme pour le benzène h₆, il y a une grande dispersion des valeurs expérimentales avec pour moyenne

 $\tau = (5 \pm 2)_{s}$

II.3. Chimiluminescence de l'azote actif ou triplet avec le fluorobenzène, le chlorobenzène, le dichlorobenzène, le biphényle

Avec chacun de ces quatre dérivés aromatiques, on observe une chimiluminescence de longue durée de vie (1)(C_6H_5F et $C_6H_5Cl:fig$ 25). Les spectres observés sont trop peu résolus pour qu'on puisse tenter une analyse vibrationnelle. Le tableau 11 rassemble les valeurs des nombres d'onde des bandes 0-0 pour les chimiluminescence observées.

III - PREMIERE HYPOTHESE : EMISSION QUARTET DOUBLET D'UN RADICAL - DISCUSSION BIBLIOGRAPHIQUE

III.1. Introduction

Formation du

L'étude par RPE a montré que des radicaux accompagnent toujours les chimiluminescences de l'azote triplet ou actif. L'observation de la fluorescence de radicaux de type benzyle (transition ${}^{2}D_{1} \rightarrow {}^{2}D_{0}$) nous a conduit à examiner l'hypothèse d'une transition interdite de type quartet doublet ${}^{4}Q_{1} \rightarrow {}^{2}D_{0}$ d'un radical pour expliquer la longue durée de vie de (C_6H_6,N_2) par exemple conformément aux réaction suivantes :

Formation du radical N ou	$N_2(T) + C_6 H_6 \rightarrow R'(D_0), R'(D_1), R'$	51
transferts d'énergie $N_2(T)$ +	$R'(^{2}D_{0}) \rightarrow R'(^{4}Q_{1}) + ^{1}N_{2}$	52
N ₂ (³ T) +	$R'(^{2}D_{0}) \rightarrow R'(^{2}D_{1}) + ^{1}N_{2}$	53
	$R'(^{2}D_{1}) \longrightarrow R'(^{4}Q_{1})$	54
Phosphorescence du radical	$R'(^4Q_1) \rightarrow R'(^2D_0) + h\nu$	55

Pour rendre compte de la longue durée de vie de l'émetteur (C_6H_6, N_2) , on peut envisager une décomposition à cinétique lente d'un complexe moléculaire (complexe par transfert de charge, excimère, etc...) entre l'azote et le benzène, décomposition suivie d'une fluorescence de radical :

$$N_{2}(T) + C_{6}H_{6} \rightarrow (C_{6}H_{6}, N_{2}) \xrightarrow{\text{lent}} R'(D_{1}) + R'' \xrightarrow{56}$$

$$R'(D_{1}) \rightarrow R'(D_{0}) + hv \xrightarrow{57}$$

Si les fluorescences de radicaux sont nombreuses et bien connues, seules quelques luminescences ont été attribuées à des transitions de type ${}^{4}Q_{1} + {}^{2}D_{0}$, notamment par HOYTINK (6) et MARTIN BOUYER (MB: (7)). Les résultats de ce dernier auteur, qui observe comme dans ce travail des radicaux de type phényle et de type cyclohexadiényle, peuvent permettre d'utiles comparaisons (par exemple, on peut remarquer la similitude entre le spectre RPE de la figure 2 - attribué à $C_{6}H_{5}^{\bullet} + C_{6}H_{7}^{\bullet} -$ et celui de figure 4 (référence 7c) - attribué à $C_{10}H_{7}^{+} + C_{10}H_{9}^{\bullet} -$. Nous allons donc brièvement rappeler les observations de MARTIN BOUYER.

III.2. Travaux de MARTIN BOUYER et coll : luminescences observées pendant ou après irradiation X, γ ou UV de monocristaux purs ou dopés.

III.2.1. Monocristal de durène pur ou dopé après irradiation γ ou UV à 293 K (7b)(7a).

L'irradiation à température ordinaire d'un monocristal de durène pur provoque l'apparition d'une luminescence verte, dont le spectre est celui de la fluorescence ${}^{2}D_{1} \rightarrow {}^{2}D_{0}$ du radical duryle (11), mais de longue duré de vie (τ de 30 ms à 620 ms). Cette émission verte se fait au détriment des autres émissions du durène -fluorescence et phosphorescence- qui tendent à disparaître.

L'addition d'un soluté aromatique au monocristal de durène permet également l'observation de cette émission verte du radical duryle. L'intensité des diverses émissions -fluorescence du radical duryle et luminescences du soluté- dépend des énergies respectives des niveaux ${}^{2}D_{1}$ du radical et ${}^{3}T_{1}$ du soluté aromatique. MARTIN BOUYER en conclut à l'existence de transferts d'énergie électronique entre T_{1} et D_{1} . Par ailleurs, MIGIRDICYAN (8) exclut la possibilité d'un transfert $T_{1} \rightarrow D_{1}$ en durène polycristallin contenant du naphtalène d₈.



bas:spectre obtenu par différence entre le spectre de la chimiluminescence(haut,----)et un fond continu(haut,----).

III.2.2. Monocristal de naphtalène après radiolyse (7c, 7d).

Par spectroscopie d'émission et par RPE, MARTIN BOUYER distingue, après radiolyse γ du naphtalène, trois composés nouveaux dont deux radicaux : le radical hydronaphtyl $C_{10}H_9$ et le radical naphtyl $C_{10}H_7$. Une luminescence de longue durée de vie ($\tau \sim 0.5$ s), de bande 0-0 à 19 138 cm⁻¹, est attribuée à la phosphorescence quartet doublet ${}^{4}Q_1 \rightarrow {}^{2}D_0$ du radical $C_{10}H_9$. Dans les mêmes conditions d'excitation ou de traitement de l'échantillon, cette phosphorescence du même radical $C_{10}H_9$. Les très importantes modifications des spectres d'émission en fonction de l'excitation d'une part, la diminution d'un facteur 100 du rendement quantique de l'émission du naphtalène après irradiation d'autre part, amènent MARTIN BOUYER à confirmer sa précédente hypothèse de transferts d'énergie électronique entre le naphtalène et les quelques espèces issues de la radiolyse.

III.2.3. Discussion et conclusion.

En accord avec les conclusions de MARTIN BOUYER, la présence de radicaux issus soit de l'addition, soit de l'abstraction d'un atome d'hydrogène après irradiation X, γ et parfois UV semble bien établie dans les monocristaux de naphtalène (12), anthracène (13), chrysène (14), fluorène et carbazole (15) par exemple Cependant, ces radicaux formés au cours de l'acte initial peuvent subir, en phase condensée, des transformations ultérieures (16)(18), d'où la complexité des résultats (12, 7c).

fiil

Par ailleurs, pour ce qui concerne les luminescences de radicaux, un calcul théorique de BRANCIARD - LARCHER et coll (17) place l'état quadruplet Q_1 du radical duryle 1,33 eV au-dessus de son premier état doublet excité : ce qui exclut, selon eux, toute phosphorescence $Q_1 \rightarrow D_0$ dans ce cas. Pour terminer, ajoutons qu'un monocristal de benzène préalablement radiolysé émet une luminescence verte par photolyse (MARTIN BOUYER : communication personnelle).

Quoi qu'il en soit, on peut retenir de la discussion bibliographique qui précède la conclusion suivante : bien que l'origine et le mécanisme de ces luminescences de longue durée de vie soient encore controversés, elles semblent liées à la présence de radicaux de type phényle ou cyclohexadiényle. Une revue rapide des données bibliographiques concernant les niveaux électroniques excités de ces radicaux est donc nécessaire. A notre connaissance, aucune émission lumineuse n'a été jusquà présent attribuée à l'un ou l'autre des radicaux phényle et cyclohexadiényle.

III.3. Niveaux électroniques excités des radicaux phényle et cyclohexadiényle.

III.3.1. Spectroscopie des radicaux de type cyclohexadiényle.

a) Radiolyse pulsée

Par radiolyse pulsée du benzène dilué, divers auteurs (19)(20)(21) observent une bande d'absorption transitoire intense ($\varepsilon \sim 5000$ (21)), de maximum d'absorption vers $\lambda_{max} = 310$ nm, attribuée à $C_{6}H_7$. La radiolyse pulsée du benzène pur permet l'observation de bandes d'absorption transitoire distinctes de celles des solutions diluées :

- en phase liquide (19) : bande de $\lambda_{max} = 323$ nm attribuée au radical phénylcyclohexadiényle C₆H₅C₆H₆
- en phase vapeur (20) : bande de $\lambda_{max} = 302 \text{ nm}$ et bande de $\lambda_{max} = 340,350 \text{ nm}$ attribuées respectivement à C_6H_7 et C_6H_5 .

b) Photolyse par éclairs

Par photolyse éclair par laser en solution cyclohexanique, il apparaît (22) 3 espèces transitoires dont celle de plus longue durée de vie, absorbant autour de 320 nm, est attribuée à C_6H_7 ou $C_6H_5C_6H_6$. En matrice vitreuse à basse température, MEYER (26) observe également une bande de maximum vers 316 nm, attribuée ultérieurement à C_6H_7 .

c) Radiolyse γ

Par irradiation γ à 77 K du benzène soit pur, soit en solution dans le méthanol, T.SHIDA et coll observent :

- une bande intense, vers 310 nm, déjà observée par HAMILL et coll (24), - une bande de faible intensité vers 450-550 nm ($\nu \sim 18~000~{\rm cm}^{-1}$).

Ces deux bandes sont attribuées à C_6H_7 , en accord avec un calcul de type PPP + CI (23b) : le radical cyclohexadiényle étant de type neutre alternant impair, LONGUET-HIGGINS et POPLE (25) ont montré qu'on doit s'attendre dans ce cas à observer deux bandes d'absorption dont la plus intense est située dans l'ultraviolet.

III.3.2. Spectroscopie du radical phényle.

Si le radical phényle est postulé comme intermédiaire dans beaucoup de réactions chimiques, les données bibliographiques concernant son spectre d'absorption sont peu nombreuses et contradictoires :

- Par photolyse du benzène en matrice d'argon, LEACH (27) observe des bandes bien résolues vers 220-260 nm qui pourraient, selon lui, être attribuées au radical phényle.
- Par photolyse par éclairs, en phase gazeuse, du benzène et de quelques-uns de ses dérivés, PORTER et WARD (28) mettent en évidence des bandes d'absorption vers 440-530 nm mais aucune bande dans l'ultraviolet. Dans ces conditions expérimentales voisines de celles de PORTER (phase gaz, matrice d'argon) SAUER et WARD (20) mettent en évidence les bandes d'absorption transitoire suivantes, après radiolyse pulsée du benzène :
 - une bande vers 330-340 nm, disparaissant en 5µs et qui peut donc avoir échappé à PORTER en raison de sa très faible durée de vie ;
 - une bande large (λ_{max} = 302 nm) attribuée à C_6H_7 , avec peut-être une contribution de C_6H_5 .

Ces derniers auteurs (20) remarquent en outre que les réactions de recombinaison radicalaire sont très rapides puisqu'elles interviennent dans les cinétiques dès le début de la formation des radicaux. Les radicaux observés par PORTER (à partir de 25 µs) pourraient donc ne pas être les radicaux primaires.

III.3.3. Conclusion

La présence d'une bande d'absorption de $C_{6}H_{7}$ vers 18 000 cm⁻¹ -premier niveau excité D_{1} - exclut l'attribution de l'émission ($C_{6}H_{6}$, N_{2}) à 27 000 cm⁻¹ à une phosphorescence $Q_{1} \rightarrow D_{0}$ de ce radical. En effet, pour être observée en émission, la transition $Q_{1} \rightarrow D_{0}$ doit être suffisamment rapide pour entrer en compétition avec le croisement intersystème $Q_{1} \sim D_{1}$, ce qui exclut une chimiluminescence de longue durée de vie.

Par contre, la plupart des auteurs placent le premier état doublet du radical phényle à $\lambda \lesssim 350$ nm soit $v \gtrsim 28000$ cm⁻¹. On peut donc retenir, avec prudence en l'absence de données bibliographiques plus cohérentes, la conclusion négative suivante : il n'existe pas de raison spectroscopique permettant de rejeter impérativement l'hypothèse d'une attribution de l'émission (C₆H₆,N₂) à une luminescence du radical phényle.

Cependant, cette interprétation ne peut être avancée qu'avec prudence pour les raisons suivantes :

- la présence du radical phényle n'a pu être prouvée que par une méthode indirecte, la méthode du second moment ;
- les quelques émissions de longue durée de vie attribuées à des phosphorescences de radicaux ne sont pas suffisantes pour établir la généralité et la fréquence

de cette émission $Q_1 \rightarrow D_0$.

IV - DEUXIEME HYPOTHESE : EMISSION TRIPLET SINGULET D'UN COMPLEXE PAR TRANSFERT DE CHARGE ENTRE L'AZOTE MOLECULAIRE DANS L'ETAT ${}^{3}\Sigma_{u}^{+}$ ET ET LE BENZENE - DISCUSSION BIBLIOGRAPHIQUE

IV.1. Généralités sur les complexes par transfert de charge (CTC) : stabilité, transition S₁ + S₀ et géométrie.

Un complexe moléculaire peut se définir comme tel que la fonction d'onde, soit dans l'état fondamental, soit dans l'état excité, ne peut plus être décrite séparément à partir de celles des parties constitutives du complexe. Le cas des complexes par transfert de charge (CTC) qui par extension désignent tout complexe moléculaire, a été particulièrement étudié d'un point de vue théorique, notamment par MULLIKEN (29) et MURRELL (30). Un CTC requiert une composante donneur D et une composante accepteur A. MULLIKEN a proposé de décrire l'état fondamental ψ'_0 et l'état excité singulet ψ'_1 du CTC en termes de résonance entre les formes mésomères non liantes $\psi_0(D,A)$ et forme polaire liante $\psi_1(D^+ - A^-)$

$$\psi'_{0} = \psi_{0}(D,A) + \lambda \psi_{1}(D^{+} - A^{-}) \\ \dot{\psi}'_{1} = \psi_{1}(D^{+} - A^{-}) + \mu \psi_{0}(D,A) \\ \lambda \text{ et } \mu \ll 1$$

d'où l'appellation de bande de transfert de charge pour la transition $\psi'_0 \rightarrow \psi'_1$ Selon la théorie initiale de MULLIKEN :

 L'énergie ΔE de cette bande est grosso-modo fonction du potentiel d'ionisation du donneur, de l'affinité électronique de l'accepteur :

$$\Delta E = I - A - C$$

où C représente l'attraction électrostatique entre D⁺ et A⁻, terme difficile à évaluer puisqu'on ne connaît généralement pas la géométrie du complexe.

- 2) L'intensité de la bande de TC et la stabilité du CTC varient dans le même sens.
- 3) Il peut cependant exister une bande de TC même en l'absence de toute stabilisation de l'état fondamental ($\lambda = 0$). Ce fait est attribué à un recouvrement important entre la dernière orbitale moléculaire occupée du donneur et la première orbitale moléculaire vide de l'accepteur. Ceci permet d'interpréter la bande d'absorption des CTC par contact, c'est-à-dire lorsque l'absorption n'a lieu qu'à l'occasion d'une collision D-A en phase liquide.

MURRELL (30) propose une autre interprétation pour ces bandes de TC par contact, interprétation basée sur la participation des états excités du donneur ou de l'accepteur. Selon lui, une bande de TC par contact peut exister si soit le donneur, soit l'accepteur présentent une bande d'absorption intense. Ceci revient à inclure dans la description de l'état excité singulet du CTC des configurations localement excitées du donneur ou de l'accepteur.

Géométrie du CTC

Les orientations relatives du Donneur et de l'Accepteur sont encore souvent controversées pour ce qui concerne les CTC placés en solution. Il n'en est pas de même pour les structures cristallines des CTC en phase solide, ce qui permet la détermination d'un nombre croissant de géométries de CTC dans l'état fondamental ψ'_0 (36)(9). Par contre, les seules données concernant la géométrie du CTC dans son état excité singulet ψ'_1 , ou dans les états triplets, sont d'origine théorique. L'absence "d'effet de miroir" entre les spectres de fluorescence et d'absorption de la plupart des CTC -existence d'un "Stokes shift" dépendant de la température- implique une géométrie différente du CTC dans les états ψ'_0 et ψ'_1 (36), ce que confirment les calculs théoriques.

IV.2. Phosphorescence des complexes par transfert de charge.

A côté de l'émission de fluorescence $\psi'_1 \rightarrow \psi'_0$, les CTC présentent des émissions de longue durée de vie attribuées à la phosphorescence du CTC. En particulier, ont été étudiées en détail les phosphorescences des CTC entre les hydrocarbures aromatiques comme donneurs et divers accepteurs tels que l'anhydride phtalique (PA) ou tétrachlorophtalique (TCPA) (31), le tricyanobenzène (TrCNB (32)), le tétracyanobenzène (TCNB (33)), le dicyano-benzène (DCNB (44)). Le spectre de phosphorescence de ces CTC est suivant le couple accepteur - donneur :

- cas a : soit celui de la phosphorescence du donneur, c'est le cas des CTC entre TCPA et naphtalène ou phénanthrène (34) ainsi que celui de certains complexes de l'anthracène (35) ;
- cas b : soit celui de la phosphorescence de l'accepteur : c'est le cas des CTC entre TCNB et benzène ou toluène (33b) ou entre PA et mésitylène ou toluène (31);
- cas c : soit différent des spectres de phosphorescence du donneur et de l'accepteur : c'est alors à proprement parler la phosphorescence du CTC.

Dans les trois cas, le spectre de phosphorescence observé est toujours moins bien résolu que celui de l'accepteur ou du donneur. Les deux premiers cas correspondent à une excitation locale du donneur (cas a) ou de l'accepteur (cas b) à l'intérieur du CTC. La plupart des propriétés de l'état électronique phosphorescent du CTC ont pu être interprétées grâce au modèle théorique proposé par S.NAGAKURA et coll (31 à 33) : les états triplets du CTC sont décrits comme combinaisons linéaires d'états triplets d'ordre 0 du CTC (promotion d'un électron de la plus haute orbitale occupée du donneur vers la plus basse orbitale vide de l'accepteur) et d'états triplets localement excités du donneur ou de l'accepteur (promotion d'un électron d'une orbitale occupée vers une orbitale vacante à l'intérieur du donneur ou de l'accepteur). Ce modèle permet d'expliquer les études expérimentales très complètes de l'école japonaise de S.NAGAKURA et coll par phosphorescence, RPE, absorption triplet triplet, etc...

L'exemple des CTC entre :

- le benzène et ses dérivés substitués par un ou plusieurs groupes méthyle comme donneur d'une part,
- comme accepteurs d'autre part : TCNB, TrCNB, TCPA et PA,

permet de dégager les caractéristiques globales suivantes (33 à 36)

- * Spectre de phosphorescence : outre une diminution de résolution de la structure vibrationnelle, il y a déplacement vers le rouge Δv_{00} de la phosphorescence du CTC par rapport à celle de l'accepteur. Ce déplacement croît quand le potentiel d'ionisation du donneur décroît ou quand l'affinité électronique de l'accepteur croît. En outre, la durée de vie de la phosphorescence du CTC est plus faible que celle de l'accepteur.
- * Spectre de RPE : la position de la raie d'état triplet vers 1 500 G permet une mesure du caractère de transfert de charge x par l'intermédiaire du paramètre de séparation à champ nul $D^* = (D^2 + 3E^2)^{1/2}$

$$D^* = x D_{CT}^* + (1-x)D_A^*$$

où D_{CT} et D_A sont respectivement les paramètres correspondants théoriques du CTC (de faible valeur, de l'ordre de 0,02 cm⁻¹, en raison de la délocalisation) et expérimental de l'accepteur. De même que pour la longueur d'onde de la bande 0-0 du spectre de phosphorescence, x croît avec la diminution de l'énergie d'ionisation du donneur. Les cas a et b ne sont plus que des cas limites (x=0 et x=1) du cas c.

Le CTC entre TCNB et naphtalène, réexaminé récemment par M.YAGI et coll (37) soit dans un verre, soit dans un monocristal, présente plusieurs particularités :

- il existe trois sites, donnant trois phosphorescences distinctes, chacun d'eux ayant un caractère de transfert de charge différent ;

- des transferts d'énergie existent entre ces sites ;

- une fluorescence retardée de TC, attribuée à une annihilation triplet triplet, est observée.

Il faut également signaler l'existence de déplacements vers le bleu $(\sim 500 \text{ cm}^{-1})$ du spectre de phosphorescence de CTC par rapport à celui de l'an-thracène dans quelques complexes de ce dernier (38).

L'ensemble des résultats concernant les états excités des CTC a été discuté récemment de manière exhaustive par NAGAKURA (36).

IV.3. Discussion de l'hypothèse du complexe par transfert de charge entre azote et benzène.

L'hypothèse de l'attribution de la chimiluminescence (C_6H_6,N_2) à une phosphorescence de CTC entre azote moléculaire et benzène a été brièvement présentée au chapitre I (réactions 9 à 12).:

 $C_{6}H_{6}^{\pm} N_{2}^{\mp} (^{3}T_{1}) \rightarrow C_{6}H_{6}^{\pm} N_{2}^{\mp} (^{1}S_{0}) + hv$ 11

A l'appui de cette hypothèse, on peut mentionner les arguments suivants , qui sont qualitativement en accord avec les conclusions générales du paragraphe précédent :

- le spectre de l'émission (C_{6H_6}, N_2) présente un déplacement vers le rouge et une diminution de résolution par rapport au spectre de phosphorescence du benzène en matrice vitreuse à 77 K ;
- la durée de vie de l'émission (C_6H_6,N_2) est inférieure à celle de l'état triplet de C_6H_6 .

Cependant, un certain nombre de faits expérimentaux ou théoriques font problème :

1) Le comportement très différent du benzène (phosphorescence d'un CTC) et du toluène (instabilité du CTC dont la décomposition mènerait à la fluorescence

du radical benzyle).

- Le comportement très différent du benzène et de ses dérivés monohalogénés, d'autre part.
- 3) Les durées de vie des CTC entre l'azote et les hydrocarbures aromatiques autres que le benzène.
- 4) Les transferts d'énergie au sein du polycristal de benzène.

Examinons successivement ces divers points de nature spectroscopique ou cinétique.

<u>ler point</u> : La participation du donneur au CTC croît quand son potentiel d'ionisation décroît (33a). En conséquence, on ne s'attend pas à un comportement très différent du benzène ou du toluène quand ils sont engagés dans des CTC en raison de valeurs voisines des potentiels d'ionisation (tableau 5). C'est ce que confirme l'ensemble des résultats de l'école japonaise : les CTC avec benzène ou toluène sont toujours faibles ; ils correspondent au cas limite d'une excitation locale de l'accepteur à l'intérieur du CTC avec, par voie de conséquence :

- soit un très faible déplacement vers le rouge Δv_{00} de la bande 0-0 du CTC (TCNB - toluène : $\Delta v_{00} = 700 \text{ cm}^{-1}$ (33b) ; TCPA - benzène ou toluène (31)), soit un déplacement nul (TCNB - C₆H₆) avec seulement une diminution de résolution (33b
- une faible diminution de durée de vie τ du CTC par rapport à celle τ_0 de l'ac cepteur :

TCNB	$TCNB - C_6 H_6$	TCNB - toluène	
$\tau_0 = 3, 6$	$\tau = 3, 3$	$\tau = 3, 3$	(33a)
TrCNB	TrCNB - toluène		
τ ₀ = 7,0	$\tau = 7,0$	(32)	

Il est donc difficile d'expliquer l'existence d'un émetteur à caractère de TC stable entre azote et benzène alors que le CTC entre l'azote et toluène serait instable. Dans le même esprit, l'existence d'un CTC avec le biphényle, la cyanopyridine et son absence avec le naphtalène, la pyridine ne reçoit pas d'explication logique (lb).

<u>2e point</u> : La position de la bande 0-0 de la transition $T_1 \leftarrow S_0$ est connue pour C_6H_5C1 (28 750 cm⁻¹) et pour C_6H_5F (29 500 cm⁻¹) (4a). Les potentiels d'ionisation de ces deux dérivés halogénés sont par ailleurs voisins de celui du benzène (tableau 5). En conséquence, le déplacement très important ($\approx 8000 \text{ cm}^{-1}$) (1a) de la bande 0 \neq 0 de phosphorescence du CTC avec C_6H_5F ou C_6H_5C1 par rapport à la transition électronique pure $T_1 \leftarrow S_0$ est donc surprenant, d'autant

plus qu'avec le paradichlorobenzène, le déplacement est plus faible ($\simeq 3 000 \text{ cm}^{-1}$).

<u>3e point</u> : La durée de vie de la phosphorescence d'un CTC est toujours inférieure à celle de l'hydrocarbure accepteur, ce qui n'est pas le cas des CTC avec C_6H_5Cl , C_6H_5F (la), ni avec $C_6H_4Cl_2$ ou le biphényle (lb).

4e point : Puisque l'émission $(C_{0}H_{0}N_{2})$ est totalement éteinte dès la concentration de 10⁻³M de naphtalène dans le polycristal benzénique, la distance critique R_{0} caractéristique du transfert triplet triplet CTC $(T_{1}) \rightarrow$ naphtalène (T_{1}) est supérieure à 73,5 Å (formule21). Cette valeur de R_{0} est d'un ordre de grandeur supérieur aux distances critiques caractéristiques d'un transfert triplet triplet par mécanisme d'échange électronique. La conclusion précédente doit cependant être nuancée car le modèle de la "sphère active" du donneur, à l'origine de la formule, suppose une répartition uniforme de l'accepteur et du donneur, ce qui n'est probablement pas le cas dans nos conditions expérimentales. En outre, nous avons montré au chapitre III qu'il pouvait exister un transfert triplet triplet directement de l'azote $N_{2}({}^{3}\Sigma_{u}^{+})$ vers le soluté.

Ajoutons enfin que le mécanisme de formation du CTC dans son état phosphorescent nécessite la présence d'une étape à cinétique lente (réaction 10) alors que la formation d'un CTC est habituellement très rapide (36) :

 $^{1}A^{*} + D \xrightarrow{k_{3}}{\neq} ^{1}(D^{+},A^{-})^{*} \qquad k_{3} \sim 9,8 \ 10^{9} \ \text{mole}^{-1} \ \text{s}^{-1}$

IV.4. Conclusion

A l'époque de sa formulation, vers 1966, l'hypothèse du CTC entre l'azote triplet et l'hydrocarbure aromatique rendait compte de manière élégante de la plupart des phénomènes observés et était en accord avec les données bibliographiques connues. Depuis lors, les CTC ont fait l'objet d'un grand nombre de travaux et l'on comprend beaucoup mieux, à présent, le rôle des caractéristiques du donneur et de l'accepteur dans les propriétés luminescentes des CTC.

Il résulte en particulier de la discussion précédente que si l'identification de l'émetteur (ChGN2) à un CTC entre l'azote et le benzène reste possible, ce type d'interprétation ne peut rendre compte de l'ensemble des phénomènes observés par réaction de l'azote actif avec les aromatiques autres que le benzène. En particulier, l'observation de luminescences différées implique la formation, au cours de la réaction avec l'azote actif, d'un émetteur stable après arrêt de la décharge, quelle que soit la nature de cet émetteur. Ce dernier ne peut être le CTC observé par réaction sélective de l'azote triplet puisque ce CTC est instable (réaction 12). Ajoutons pour terminer que l'hypothèse du CTC est par trop restrictive et peut être englobée dans le concept d'exiplexe entre azote et benzène.



V - TROISIEME HYPOTHESE : EMISSION DE PHOSPHORESCENCE DU BENZONITRILE OU DU PHENY-LISOCYANIDE OU DE LEUR COMPLEXE PAR TRANSFERT DE CHARGE AVEC LE BENZENE.

V.1. Origine et nécessité de cette troisième hypothèse.

Cette hypothèse doit logiquement être discutée après les données bibliographiques et les résultats expérimentaux exposés aux chapitres I, III et IV. En voici quelques raisons :

a) Au chapitre III, nous avons montré, sur l'exemple du naphtalène comme soluté, que la phosphorescence du soluté est émise par transfert d'énergie directement de l'azote triplet vers ce soluté, sans qu'il soit besoin de faire appel à un transfert triplet triplet à partir du solvant.

b) Par condensation simultanée à 4K d'un mélange azote actif + benzonitrile + gaz rare, FAURE (5) observe l'émission de la phosphorescence du benzonitrile. Dans ces conditions, l'état triplet du benzonitrile est donc peuplé par transfert d'énergie à partir de l'azote triplet.

c) Parmi les produits formés lors de la réaction actif + benzène, les deux seuls composés susceptibles d'émettre une phosphorescence sont le benzonitrile (BCN) et son isomère le phénylisocyanide (BNC). En raison des observations a) et b), on doit s'attendre à observer leur émission de phosphorescence en cours de réaction.

d) En liaison avec la déduction c), on peut remarquer que les bandes 0-0 du spectre de phosphorescence de BCN, de BNC et de l'émetteur (C_6H_6,N_2) sont toutes trois proches de 27 000 cm⁻¹ (tableau 6). Les faibles écarts entre deux quelconques de ces nombres d'onde sont tout à fait explicables par la variation bien connue de la position de la transition électronique pure de phosphorescence avec le solvant (jusqu'à 300 cm⁻¹).

e) La cinétique du signal de descente (chapitre IV) montre les mêmes caractéristiques -à savoir : surintensité, phases rapide et lente, luminescence différéeque le benzène soit seul ou contienne un soluté. Ceci est également en faveur de l'attribution de l'émission (C_0H_6,N_2) à un soluté stable dispersé dans le polycristal benzénique.

V.2. Discussion préliminaire : les quatre émetteurs possibles : comparaison a priori de leurs propriétés spectroscopiques

On sait que les dérivées cyanes du benzène forment des CTC avec les hydro-

carbures aromatiques (36) ; ceci permet de préciser notre troisième hypothèse en la subdivísant en quatre attributions possibles : la chimiluminescence (C_6H_6,N_2) peut a priori être attribuée à l'un des quatre émetteurs suivants :

- benzonitrile (BCN) : attribution n° 1
- CTC entre BCN et benzène : attribution n° 2
- phénylisocyanide (BNC) : attribution n° 3
- CTC entre BNC et benzène : attribution n° 4.

Remarquons de suite qu'on peut prévoir qu'il sera difficile de distinguer de manière catégorique ces quatre attributions :

a) attribution n° 1 ou attribution n° 3

Comme le signalent LAPOSA et coll (39a, 40, 41), les spectres de phosphorescence de BCN et de BNC sont extrêmement voisins (figure 21 et tableau 7) ; en outre, leur résolution dépend de la vitesse de refroidissement de l'échantillon. Toute diminution de résolution par rapport aux spectres très résolus de LAPOSA et coll, par exemple par formation de dimères ou d'agrégats, ou tout faible déplacement de la bande 0-0 -influence du solvant, formation d'un faible CTC avec le benzène- peut donc conduire à l'impossibilité de distinguer les spectres de phosphorescence de BCN et de BNC. La formation de dimères ou d'agrégats a par exemple été signalée avec les quelques composés similaires suivants : acide benzoïque (42) (10), cyanoaniline (43), 'BNC (40).

b) attribution n° 1 ou n° 2 et attribution n° 3 ou n° 4

En raison de leur affinité électronique élevée, les dérivés cyanés des aromatiques jouent le rôle d'accepteurs dans les CTC. Les effets de la complexation sur le spectre de phosphorescence, par exemple le déplacement Δv_{00} vers le rouge de la bande 0-0 du CTC par rapport à celle de l'accepteur, sont d'autant plus faibles :

- que le dérivé cyané accepteur comporte moins de groupements CN :

BCN ou BNC < dicyanobenzène < TrCNB < TCNB

- ou que le donneur comprend moins de groupes méthyle :

benzène < toluène < mésitylène < durène etc...

Les valeurs de Δv_{00} et du pourcentage x de transfert de charge dans quelques CTC sont les suivantes (32, 33a, 44, 45) :

CTC	TCNB - C ₆ H ₆	DCNB - $C_6H_3(CH_3)_3$	TrCNB - toluène
$\Delta v_0 (\text{cm}^{-1})$	∿ ()	2 000 à 3 000	1 800
x	0,07 0,02	∿0,1	0,09

	solvant	، ه	3	
	cyclohexane	26760 26730(*)		
	méthylcyclo- hexane cristal.	27010	5 3	
BCN h5	" vitreux	26910		
	EPA(*)	26946		
BNC h5	méthylcyclo- hexane vitreux Cristal.	27035 27190	ν6	
(C6H6, N2)N2	benzène	27005 26730	2,5	
(C ^{6H} 6, N ₂)N	ıı *	26766	2,525	

Tableau 6:Energie de la bande 00(en cm⁻¹)et durée de vie(s) de phosphorescence du benzonitrile, du phénylisocyanide et de la chimiluminescence de longue durée de vie du benzène(ref.:(39)(40), *:ce travail).

BCN h5	BNC h5	BCN d5	BNC d5
769 1001 1178 1599 2232	762 998 1163 1594 2125	718 959 871 1568 2226	720 959 863 1565 2123

Tableau 7: comparaison des vibrations actives en phosphorescence du benzonitrile et du phénylisocyanide(39a,40)



On doit donc s'attendre à des valeurs nettement inférieures de x et de Δv_{00} pour les CTC entre BCN et C_6H_6 ou BNC et C_6H_6 . Ces CTC doivent donc avoir un très fort caractère d'excitation locale de l'accepteur à l'intérieur du CTC, ce qui conduit à prévoir $\Delta v_{00} \sim 0$ et $x \sim 0$: le seul effet de la complexation est une diminution de la résolution du spectre de phosphorescence.

On peut donc conclure qu'en matrice benzénique, les émetteurs n° l et n° 3 peuvent être accompagnés de leur CTC avec le benzène ; autrement dit :

 $n^{\circ} l \implies n^{\circ} 2$ $n^{\circ} 3 \implies n^{\circ} 4$

V. 3. Phosphorescence du benzonitrile sous irradiation ultraviolette : étude expérimentale et mise en évidence du complexe par transfert de charge avec le benzène.

a) Etude expérimentale

Nous avons étudié le spectre de phosphorescence du benzonitrile excité par irradiation dans sa première bande d'absorption ($\lambda \sim 370 \sim 380$ nm) en l'absence ou en présence de divers composés donneurs dont le benzène. La matrice à 77 K est soit un verre (éthanol, toluène, EPA) soit un polycristal (cyclohexane). Les spectres de phoshorescence sont enregistrés avec un phosphorimètre Fica 55MK II Exposons les résultats sur un cas particulier : la matrice polycristalline de cyclohexane.

Le spectre de phosphorescence d'un polycristal de cyclohexane contenant $2,5 \, 10^{-4}$ M de BCN (figure 22A) ne dépend pas de la longueur d'onde d'excitation. Par contre, lorsque ce polycristal contient $2,5 \, 10^{-4}$ M de BCN et 1 M de $C_6^{H_6}$, il se produit une modification très importante du spectre de phosphorescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation (figure 22 B,C,D).

Au fur et à mesure que cette dernière augmente, on observe : - une diminution de la structure vibrationnelle au profit d'un fond continu non structuré,

- une diminution globale de l'intensité de l'émission de phosphorescence.

A la limite, le spectre de phosphorescence tend à se réduire à une bande très large de maximum vers 430 nm.

(*) Nous remercions vivement Monsieur POLLET de nous avoir initié au maniement de cet appareil.





Fig 23:gauche:spectres de phosphorescence à 77K de solutions vitreuses dans l'EPA de benzonitrile et de pentaméthylbenzène en fonction de la longueur d'excitation: 270nm(A),280nm(B) 282nm(C),285nm(D).

BUS

droite :spectres de phosphorescence à 77K de solutions 10⁻³M de benzonitrile dans le toluène en fonction de la longueur d'onde d'excitation:270nm(A),282 nm(B), 284 nm(C), 285nm(D)
Les phénomènes sont qualitativement identiques lorsqu'on travaille en matrice vitreuse d'éthanol ou d'EPA. Il en est de même lorsqu'on prend comme donneur, au lieu du benzène, le toluène, le durène ou le pentaméthyl-benzène (fig.23). Le toluène étant approximativement transparent à 77 K, il suffit dans ce cas d'y placer le BCN en solution et de faire varier la longueur d'onde d'excitation (fig.23).

b) Interprétation

La modification du spectre de phosphorescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation montre que ce spectre résulte de la superposition de la phosphorescence de l'accepteur seul : le BCN ($\lambda \lesssim 280$) et de la phosphorescence du CTC entre BCN et C₆H₆ ($\lambda \gtrsim 280$). En effet, par irradiation au centre de la bande d'absorption de BCN ($\lambda \sim 270$, 275 nm), le spectre observé est pratiquement identique en présence ou en l'absence de benzène. Or, on sait que la bande d'absorption de transfert de charge est d'énergie légérement inférieure à celle de l'accepteur (45) : on tend donc à exciter davantage le CTC quand la longueur d'onde d'excitation augmente.

Notre interprétation est parfaitement en accord avec les données bibliographiques : dans le cas de faibles CTC, du type TCNB - C_6H_6 , la bande de transfert de charge est trop voisine de celle de l'accepteur : l'émission de phosphorescence observée résulte donc toujours de la superposition des phosphorescences de l'accepteur et de l'accepteur localement excité à l'intérieur du CTC. C'est en particulier le cas des CTC entre TCNB et benzène, DCNB et durène, dont nous avons reporté figure 21 les spectres -tirés de (44) et (46)- pour comparaison avec les figures 22 et 23.

Dans de tels complexes, le spectre de phosphorescence de l'accepteur se trouve alors superposé à un très important fond continu. Il est logique de rencontrer le même phénomène dans le CTC entre BCN et $C_{6}^{H_6}$ puisque ce dernier doit a fortiori être faiblement liant. Remarquons que dans le cas du CTC entre TCNB et $C_{6}^{H_6}$, la séparation des deux émissions phosphorescentes n'a pu être réalisée qu'en utilisant la technique de "Microwave Induced Delayed Phosphorescence" (46).

Signalons enfin BEENS et coll qui ont mis en évidence, par RPE, l'existence d'un CTC entre BCN et diéthylaniline (56).

c) Conséquence : retour sur l'attribution de la chimiluminescence $(C_{5}H_{6},N_{5})$

L'excitation par transfert d'énergie à partir de l'azote triplet est absolument non sélective : il y a donc indistinctement peuplement de l'état triplet des divers émetteurs possibles n°1, n°2, n°3 et n°4. Comme leurs états triplets

1	2	3	4	5	6	7
BCN	$\overline{\mathcal{Y}}_{i}$	$\mathcal{V}_{exp} - \mathcal{V}_{cal}$	\mathcal{V}_{exp}	\mathcal{V}_{i}	$\mathcal{V}_{exp} \mathcal{V}_{cal}$	BNC
$\mathbf{v}_{00(F)}$	0	0	26766	0	0	v 00(F)
769(m)	769	-97	25900	762 512+325	- 104 - 29	762(m) 998(m)1026(m)
1001(m) 1178(m)	1001 1178	-97 -20	25568	1185 1163	-13 -35	1185(m)1163(m) 762+469(m)
1199(F)	1599	+15	25182	1595	+11	1595(TF) 1163+469(m)
2232(m) 1178+1001(m)	2232 1178+1001	+29 -24	24563	1163+1026 1185+998 1185+1026	-14 -20 +8	1163+998(m) 1595+762(m)
1599+1001(m) 1599+1178 " 1599+769 "	1599+1001 1599+1178 1595+1027	-76 +101 -50	24090	1595+1026 1595+1163 1185+1026+469	-55 -18 	2x1162(m) 1595+1163(F)
f	2x1599 2x1001+1178	+66 +48	23634	2125+998 2x1595	-9 58	2x1595(m)
	2232+1178	+1	23357	1595+762+1026 1595+469+325-	6 -26 +1026 +6	f
	2232+1599	+47	22962	1595+1163+102	26 0	
Ļ	2x1599+1178 2x1599+1027	+76 -75	22466	2x1595+1163 3x1026+1185 1595+1163+102	53 -37 26+512 -4	
	3x1599 1599+2x1001·	100 +1178 81	22069	3x1595 1595+2x998+1	88 163 57	v

Tableau 8: analyses vibrationnelles du spectre de la chimiluminescence

$(C_6H_6,N_2)_N$

-colonne 1:vibrations fortes(F),moyennes(m),ou faibles(f)du spectre de phosphorescence du benzonitrile:d'après LEBEL et LAPOSA,J.Molec. Spectry 41,(1972)p.249

-colonnes 2et3:attribution vibrationnelle des bandes $de(C_6H_6,N_2)_N$ avec les vibrations du benzonitrile;colonne 2: v_i :attribution vibrationnelle colonne 3:écarts entre valeurs calculée et expérimentale.

-colonne 4:nombres d'onde des bandes du spectre (C₆H₆,N₂)_N -colonnes 5 et 6:attribution vibrationnelle des bandes du spectre (C₆H₆,N₂)_N avec les vibrations du phénylisocyanide

-colonne 7:vibrations actives en phosphorescence du phénylisocyanide(très forteTF,forteF,moyennem):NAPELA et LAPOSA J.of Luminescence 8(1974)p429 sont tous d'énergie très voisine, les transferts d'énergie de l'un vers l'autre sont peu probables à 77 K. On peut donc s'attendre à observer l'émission de phosphorescence des quatre émetteurs postulés. Dans cette hypothèse, le spectre de la chimiluminescence $(C_6:I_6,N_2)$ peut alors se comparer aux spectres de phosphorescence sous irradiation UV dans le cas où il y a excitation simultanée de la phosphorescence d'un accepteur et de son CTC (dans le cas de l'accepteur BCN seul : figure 22c et 23c).

V.4. Analyse vibrationnelle des spectres de chimiluminescence.

V.4.1. Chimiluminescence de l'azote actif et chimiluminescence de l'azote triplet.

Il n'existe pas, à notre connaissance, d'analyse vibrationnelle d'un spectre de phosphorescence de CTC même dans le cas limite d'une excitation locale de l'accepteur (ou du donneur) à l'intérieur du CTC. Ceci s'explique par le fait que les spectres de CTC sont généralement peu ou pas structurés. Cependant, dans la limite où le CTC est très faiblement lié, le spectre de phosphorescence du CTC ne montre aucun déplacement de la bande 0-0 par rapport à celle de l'accepteur et la structure vibrationnelle de ce dernier y persiste comme modulation superposée à un fond continu. C'est le cas des CTC comportant un faible donneur tel le benzène. On peut donc proposer une analyse vibrationnelle de la chimiluminescence en termes de vibrations de BCN ou de BNC.

Il nous faut maintenant distinguer le spectre de la chimiluminescence de l'azote actif avec le benzène h_6 : $(C_6H_6.N_2)_N$, étudié dans ce travail, de celui de la chimiluminescence de l'azote triplet avec le benzène h_6 : $(C_6H_6.N_2)_N 2$ (référence la). En effet, le second présente d'une part un dédoublement de la bande 0-0 et d'autre part, un plus grand nombre de bandes. Nous verrons qu'on peut cependant leur trouver une analyse vibrationnelle commune.

V.4.2. Chimiluminescence (

 $(C_6H_6,N_2)_N$

Nous avons rassemblé dans le même tableau 8 comparatif : - Primo, les combinaisons vibrationnelles conduisant à des bandes d'intensité forte ou moyenne pour les spectres de phosphorescence de BCN et de BNC étudiés par LAPOSA.

- Secundo, deux analyses vibrationnelles distinctes de l'émission $(C_{6H_6}, N_2)_N$, l'une avec les vibrations de BCN -attribution n°1- l'autre avec les vibrations du BNC -attribution n°3-. Une étude récente (48) par RAMAN et Infra Rouge des

6	Þ∕v		0	+19			-15			2-		-20	N 1		
ω	v'. 1		V 00	762			1595	2x998	,	1595+998		2x998+1163 2x1595	2x996+1165		
7	ΔV	0		51 -34	-20	45			-29		+ 23		-37	F	71 - 15 31 - 15 31 - 15
6	N ₂ vi	V00		7ú2 512+162	998	1595			159+998		2x1595		2x1595+1026	3×1595	2x1595+1163+9 2x1595+1185+99
ŝ	[a, c, H]	27005	2Ú730	26294	25987	25412	25118	24733	24383	2 ¹ 4130	23043	23545	22752	22231	21639
t1	∆v				+22		-11	+ 5		0		-5 13	-26		
с	v'.		v, 00		769		1599	2x1001		1599+1001		2x1001+1178 2x1599	4×1001		
લ	Γ - ν ^Δ	0		+58	- 17	9+		-1;0	-22		36	-50		23	11
-	v.	00		769	1001	1599		2232	1599+1001		2x1599	2232+1178	2232+2x1001	3x1599	2x1595+1178+1001

BUS

Tableau 9

-colonnes 1 à h:analyse vibrationelle avec les vibrations du benzonitrile -colonne 5:nombres d'onde des bandes du spectre $(G_{\rm H}^{\rm H}_{\rm G},{\rm W}_{\rm V})_{\rm W}$, d'après (1a) -colonnes 6 à 9:analyse vibrationnelle avec les vibrations du phényliso-Analyses vibrationnelles du spectre de la chimiluminescence $(C_{0}H_{0},N_{2})_{W_{2}}$

 v_{00} et v_{00}^{\dagger} :origines du spectre d'après(1a)

cyanide.

v :vibrations

Av :ecart entre valeurs expérimentale et calculée

vibrations de BCN est en bon accord avec les valeurs mesurées par LAPOSA et que nous avons utilisées. La valeur élevée de l'incertitude expérimentale, (±70 cm⁻¹) est encore accrue par le déplacement probable du maximum des bandes par suite de la superposition de la structure vibrationnelle avec un important fond continu.

Discussion

Le tableau 8 montre que chacune des deux attributions n°1 ou n°3 est compatible avec le spectre de la chimiluminescence. On peut cependant remarquer que l'accord entre valeurs expérimentale ou calculée est toujours bien meilleur pour l'attribution n°3. En outre, notre analyse vibrationnelle fait intervenir pour quelques bandes, des vibrations qui ne sont pas cataloguées comme "fortes" ou "moyennes" par LAPOSA. Ceci n'est pas surprenant car la perturbation introduite par la complexation entre donneur et accepteur peut affecter la nature des vibrations de l'accepteur mises en jeu dans les transitions.

Enfin, il n'y a aucune raison de supposer l'exacte identité des interactions entre BCN et C_6H_6 (ou entre BNC et C_6H_6) :

- d'un côté, dans le cas d'une solution contenant BCN et $C_{6}^{H}_{6}$ et rapidement gelée à 77 K,
- de l'autre côté, dans le cas du BCN formé par réaction chimique de l'azote actif sur une fine pellicule de benzène condensé sur le doigt froid.

Si, afin de tenter d'exclure les divers facteurs qui affectent la résolution en contribuant au fond continu, on soustrait du spectre de la chimiluminescence un fond continu analogue à celui de la figure 22D, le spectre obtenu (fig. 20) prend alors l'aspect d'un spectre de phosphorescence du BCN dans le cyclohexane ou l'EPA.

Conclusion de l'analyse vibrationnelle

L'analyse vibrationnelle du spectre de l'émetteur (C₆H₆,N₂)_N est donc compatible avec son attribution soit à la phosphorescence du benzonitrile, soit à la phosphorescence du phénylisocyanide, soit, a fortiori, à une superposition des deux.

Cette multiplicité des émetteurs possibles compatibles avec le spectre chimiluminescent observé montre qu'il est vain d'espérer identifier le spectre de la chimiluminescence avec un spectre de phosphorescence classique, c'est-à-dire sous irradiation ultraviolette, d'un unique émetteur bien particulier. Une autre cause de diminution de la résolution peut être recherchée dans l'existence de dimères ou d'agrégats microcristallins. L'exemple de l'acide benzoïque (10)(42)

montre qu'il est très difficile, en pareil cas, de distinguer la phosphorescence du monomère de celle du dimère.

Mesures de durée de vie

La variation de la durée de vie du signal de descente de l'émission $(C_{6H_6}, N_2)_N$ -elle passe de $\sim 2,5$ s en début de courbe à environ 5 s en fin de courbe (voir partie expérimentale)- peut s'interpréter par la présence des deux émetteurs BCN et BNC. Les durées de vie de phosphorescence de ces deux émetteurs sont en effet comprises entre les valeurs extrêmes (52), dépendant du solvant :

 BCN
 h_5 2,48 s
 τ_0 3,15 s

 BNC
 h_5 5,14 s
 τ_0 5,74 s

V.4.3. Chimiluminescence $(C_6H_6, N_2)_N$

L'azote triplet étant une des espèces réactives de l'azote actif, il est nécessaire de voir si la chimiluminescence $(C_6H_6,N_2)N_2$ ne peut pas recevoir le même type d'interprétation que la chimiluminescence $(C_6H_6,N_2)N$. Pour ce faire, nous avons tenté une analyse vibrationnelle du spectre $(C_6H_6,N_2)N_2$ avec soit les vibrations de BCN soit les vibrations de BCN (tableau 9).

Comme pour $(C_{6H_6}, N_2)_N$ l'accord entre valeurs calculée et expérimentale est meilleur avec les vibrations de BNC $(\Delta v_{max} = (v_{exp} - v_{cal})_{max} = 37 \text{ cm}^{-1})$ qu'avec celles de BCN $(\Delta v_{max} = 58 \text{ cm}^{-1})$, à comparer à $\Delta v_{max} = 38 \text{ cm}^{-1}$ pour l'analyse vibrationnelle selon l'hypothèse de CTC entre azote triplet et benzène (la). En outre, l'analyse vibrationnelle proposée dans ce travail ne fait intervenir que les vibrations du cycle dans le cas de BNC alors que la vibration C = N intervient dans le cas de BCN. Ceci est en accord :

- d'une part avec les intensités relatives des bandes relevées par LAPOSA (39a,40)

- BCN : v_{00} : bande forte ; $v_{C \equiv N}$ bande moyenne
- BNC : v_{00} : bande très forte ; $v_{N \equiv C}$ bande faible
- d'autre part, avec l'analyse vibrationnelle de DESSAUX (la) qui ne fait intervenir que des vibrations du cycle benzénique. La faible résolution du spectre de la chimiluminescence (C6H6.N2), pourrait s'expliquer;
- soit par la présence d'un fond continu, que LAPOSA observe même dans ses spectres très résolus ;
- soit par l'existence d'un CTC avec le bénzène.

1	2	1
	_	

1	2	3	4
1038 1683 2532 3124 4055 4640	965 1561 2259	870,970 1565 2435,2520 3135 4010,4085 4690	975,965 1575 2445,2530 3135 4000,4085 4695

Tableau 10:

Comparaison des valeurs de $\Delta v = v_{00} - v$ pour quelques composés deutérés -colonnes 1 et2:valeurs de Δv pour le spectre de la chimiluminescence $(C_6 D_6 N_2) N_2$ (réf. 1a,49)

-colonnes 3 et 4:valeurs de ∆v pour ⊥es bandes les plus intenses des spectres de phosphorescence du benzonitrile d5(colonne3) et du phénylisocyanide d5(colonne 4);ref.(39)et(40)

		$\overline{\mathbf{y}}_{00}$	τ
	0	26800	2,4
fluorobenzonitrile	m	26600	2,6
	р	27100	2,05
	0	25970	0,38
chlorobenzonitrile	m	26320	0,47
	р	25840	0,15
	0	26500	
tolunitrile	m	26300	
	р	26450	
	0	25500	
dicyanobenzène	m	26400	
	P	24700	
(C ₆ H ₅ F,N ₂)	215	83 2	21384 2 , 8
(C ₆ H ₅ CL,N ₂)		21536	
$(C_{12}H_{10},N_2)$		21380	
$(C_{6}H_{4}CL_{2},N_{2})$		24502	

Tableau 11:

Position de la bande 00 et durée de vie de la phosphorescence de quelques dérivés cyanés et de quelques chimiluminescences (X,N)

Références:(1),(54);



Remarques : Il n'y a aucune raison de supposer que les émetteurs $(C_6H_6, N_2)_N$ et $(C_6H_6, N_2)_N_2$ soient rigoureusement identiques car les conditions d'excitation sont très différentes selon que l'on utilise l'azote actif ou triplet. On peut par exemple imaginer que chacune de ces deux émissions résulte de proportions différentes de BCN et de BNC. Enfin, nous insistons à nouveau sur le fait qu'en ce qui concerne l'émetteur $(C_6H_6, N_2)_N_2$, il n'est pas possible d'écarter l'hypothèse du CTC entre azote triplet et benzène.

V.4.4. Chimiluminescences (C6D6.N2)Noul

Le tableau 10 compare les écarts $\Delta v = v_{00}^2 - v$ - d'une part pour les bandes des 2 spectres de la chimiluminescence de l'azote triplet avec le benzène d₆ (la, 49) ;

- d'autre part, pour les bandes d'intensité forte ou moyenne des spectres de phosphorescence de BCN d₅ (39a), de BNC d₅ (40). Pour ces 2 dérivés deutériés, l'écart entre les bandes correspondantes est toujours inférieur à 10 cm⁻¹, ce qui permet d'attribuer la chimiluminescence $(C_6D_6N_2)N_2$ à l'un ou l'autre de ces deux émetteurs. Nous n'avons pas mesuré la durée de vie de l'émetteur

 $(C_6D_6,N_2)N_2$. Seule, celle de l'émetteur $(C_6D_6,N_2)N_1$ a été déterminée : les valeurs mesurées sont comprises entre 3,5 et 6,5 s , à comparer aux durées de vie de phosphorescence du benzonitrile d₅ et du phénylisocyanide d₅ (52) :

 $C_6 D_5 CN$: 3,20 < τ_0 < 4,14 $C_6 D_5 NC$: 6,26 < τ_0 < 6,80

Là encore, la durée de vie de l'émission $(C_6 D_6 N_2)_N$ est compatible avec son attribution à l'un ou l'autre des émetteurs benzonitrile d₅ ou phénylicyanide d₅.

V.5. Chimiluminescence d'un polycristal mixte benzène - benzonitrile.

Par réaction de l'azote actif avec un polycristal de benzène h_6 contenant 10^{-2} M de benzonitrile, on observe une chimiluminescence de longue durée de vie ($\tau_0 \sim 3$ s) dont le spectre (fig. 24) est identique à celui de l'émetteur $(C_6H_6.H_2)_N$. Ceci indique que la présence de BCN au sein du polycristal benzénique n'affecte pas les caractéristiques spectroscopiques de la chimiluminescence

 $(C_{6}H_{6},N_{2})_{N}$, ce qui confirme les conclusions du paragraphe V.4.2.

V.6. CONCLUSION DE LA 3 EME HYPOTHÈSE

Nous avons discuté de l'attribution de la chimiluminescence $(C_6H_6, N_2)_N$ à l'un ou l'autre des quatre émetteurs possibles :

attribution n°1 : Benzonitrile attribution n°2 : CTC entre benzonitrile et benzène attribution n°3 : Phénylisocyanide attribution n°4 : CTC entre phénylisocyanide et benzène.

Les analyses vibrationnelles et les mesures de durée de vie montrent que l'émission $(C_6H_6, N_2)_N$ est compatible avec chacune de ces quatre attributions ; cependant, l'aspect du spectre chimiluminescent n'est rigoureusement identique à aucun de ces quatre émetteurs phosphorescents possibles pris isolément. Il faut donc retenir l'hypothèse d'une superposition de plusieurs émetteurs phosphorescents choisis parmi les quatre attributions possibles.

A la différence des hypothèses n°l (transition quartet - doublet d'un radical) ou n°2 (émission $T_1 \rightarrow S_0$ d'un CTC entre azote moléculaire et benzène), notre troisième hypothèse a le mérite d'être à la fois simple et logique : elle ne fait appel d'une part qu'à des composés dont la formation par réaction chimique est prouvée et d'autre part, à des mécanismes réactionnels de transfert énergétique bien établis.

En outre, nous avons vérifié que ce type d'interprétation peut également rendre compte des spectres observés :

- d'une part, par réaction sélective de l'azote triplet,

- d'autre part, par réaction de l'azote actif ou triplet avec le benzène d₆ .

VI - CONSEQUENCES DE LA 3e HYPOTHESE

Notre 3e hypothèse consistait en une discussion de l'attribution de l'émission chimiluminescente avec le benzène. Il faut maintenant s'interroger sur le mode de formation de (des) l'émetteur ainsi que sur le mécanisme de peuplement de l'état excité.

En outre, des chimiluminescences de longue durée de vie ont été observées avec quelques hydrocarbures aromatiques autres que le benzène ; il convient donc de voir si l'hypothèse de la phosphorescence d'un dérivé cyané peut également rendre compte des émissions observées dans ces cas.

VI.1. Formation ou excitation des espèces chimiques présentes par réaction avec l'azote actif.

VI.1.1. Formation de BCN et de BNC.

Le mécanisme de formation de BCN et de BNC, proposé par ARONOVICH (réf 8 du chapitre I), est appuyé par les considérations suivantes :

- le radical CN est toujours présent par réaction de l'azote actif avec un hydrocarbure,

58

60

- l'étude RPE a mis en évidence la présence du radical phényle :

 $C_6H_6 + N \rightarrow CN + fragments$ $C_6H_5 + CN \rightarrow C_6H_5CN \text{ ou } C_6H_5NC$

VI.1.2. Peuplement de l'état triplet localement excité du CTC.

L'ensemble des mécanismes de transfert d'énergie à partir de l'azote triplet vers un soluté, proposés au chapitre III, peut rendre compte du peuplement de l'état triplet du CTC.

VI.1.3. Formation de radicaux.

Il faut remarquer que la formation de radicaux-ions -d'où proviennent les luminescences différées- ou de radicaux neutres de type cyclohexadiényle peut également trouver son origine à partir d'états excités du CTC.

a) Les états excités des CTC conduisent facilement à une dissociation ionique en anion de l'accepteur et cation du donneur (36) :

$$DA ({}^{1}S_{0}) \xrightarrow{h \cup} DA ({}^{1}S_{1}) \\ \searrow \\ DA ({}^{3}T_{1}) \end{array} \right\} \rightarrow D^{+} + A^{-}$$

$$59$$

D'une manière générale, cette dissociation ionique s'effectue à partir de l'état singulet S_1 (à température ordinaire, dans un solvant polaire) ou plutôt à partir de l'état triplet T_1 (basse température, solvant non polaire). Dans le cas du CTC entre TCNB et éther, il a été montré (50) que la dissociation ionique est un processus biphotonique : il y a absorption d'un second photon par le CTC localement excité :

$$DA (^{1}S_{0}) \xrightarrow{h\nu} DA (^{1}S_{1}) \xrightarrow{} DA (^{3}T_{1}) \xrightarrow{h\nu} D^{+} + A^{-}$$

Les radicaux-ions donnant lieu à la thermoluminescence observée peuvent également résulter de réactions telles que 59 et 60, en sus de celles proposées au chapitre IV. b) En outre, la formation de radicaux neutres peut également entrer en compétition avec cette dissociation ionique : lors d'irradiations à 77 K de solutions de toluène et de tétracyanoéthylène TCNE (accepteur) dans le méthyltétrahydrofuranne (MTHF), la formation de l'anion de l'accepteur est accompagnée par celle du radical benzyle (51).

(TCNE, MTHF) \xrightarrow{hv} (TCNE⁻, MTHF⁺) $\xrightarrow{C_6^{H_5}^{CH_3}}$ TCNE⁻ + MTHF + $C_6^{H_5}^{CH_2}$ + H⁺ Une dissociation en radicaux neutres à partir de l'état triplet du CTC est également favorisée au détriment de la dissociation ionique lorsque le solvant est non polaire : c'est le cas du CTC entre benzophénone (BP) et diéthylaniline (donneur) (36) :

$$BP ({}^{1}S_{0}) \xrightarrow{h_{\mathcal{V}}} BP ({}^{1}S_{1}) \rightarrow BP ({}^{3}T_{1}) \xrightarrow{D} \overset{CH_{\mathcal{V}}}{\underset{C_{6}H_{6}}{\overset{BP^{-}}{\longrightarrow}} BP^{-} + D^{+} \overset{62}{\underset{C_{6}H_{6}}{\overset{BPH^{+}}{\longrightarrow}} BPH^{+} + R^{+} \overset{62}{\underset{C}$$

Par ailleurs, dans quelques complexes avec le toluène, il y a transfert de proton avec formation intermédiaire d'un radical de type cyclohexadiényle (36) :



Les radicaux neutres observés par RPE, notamment le radical C_6H_7 , peuvent donc également être formés à la suite de l'excitation par l'azote triplet du CTC entre BNC et benzène.

VI.2. Chimiluminescences de l'azote actif avec quelques hydrocarbures aromatiques autres que le benzène.

VI.2.1. Remarques préliminaires.

L'attribution de l'émission (C_{H6}, N_2) à la phosphorescence du BNC ou du BCN demande à être confrontée à l'ensemble des résultats concernant les aromatiques autres que le benzène (1, 49). Dans la discussion qui va suivre, nous ne distinguerons pas la luminescence d'un émetteur substitué par un groupement $-C \equiv N$ de celle de l'émetteur substitué au même endroit par le groupement $-N \equiv C$. Cette approximation est justifiée par les considérations suivantes :

- Les spectres de phosphorescence de BNC et de BCN sont pratiquement identiques si l'on exclut le déplacement de 200 cm⁻¹ environ de la bande 0-0. Nous admettrons qu'il en est de même pour les dérivés du benzène portant un groupe C \equiv N ou N \equiv C.



bandes surmontées d'un point sont dues à la luminescence de LEWIS-RAYLEIGH de l'azote. - Les spectres des chimiluminescences de longue durée de vie observées avec les dérivés du benzène sont beaucoup moins intenses (à même pression d'azote) et moins résolus qu'avec C_6H_6 . Il est souvent impossible d'éliminer les bandes de LEWIS-RAYLEIGH de l'azote au cours de l'enregistrement de la chimiluminescence Si, pour prendre l'exemple de C_6H_5F , on admet qu'il se forme un dérivé cyané du fluorobenzène, la superposition des phosphorescences des fluorobenzonitriles ortho, méta ou para doit conduire à un spectre très peu résolu (pour les phosphorescences des fluorobenzonitriles : voir figure 6 de référence 54). Dans ces conditions, il est peu probable d'espérer distinguer la luminescence d'un dérivé substitué en $-C \equiv N$ de celle d'un dérivé substitué $-N \equiv C$.

VI.2.2. Discussion

Nous avons rassemblé dans le tableau 11 la position de la bande 0-0 de phosphorescence de quelques dérivés cyanés ainsi que celles des chimiluminescences de longue durée de vie. Un examen rapide de ce tableau montre qu'une transposition mécanique aux dérivés du benzène de l'attribution de l'émission (C_6H_6 , M_2) est impossible. Les spectres des chimiluminescences sont toujours nettement déplacés vers le rouge par rapport à la phosphorescence des dérivés cyanés correspondants Examinons successivement les diverses situations rencontrées.

a) Cas du toluène : fluorescence du radical benzyle.

A côté des mécanismes d'excitation directe du radical benzyle proposés au chapitre III, on peut expliquer l'absence d'émission du tolunitrile éventuellement formé par un mécanisme de désactivation du CTC entre tolunitrile et toluène analogue à celui de la réaction (6 1).

analogue à celui de la réaction $(\underline{6}\underline{1})$. CTC (CNC₆H₄CH₃, C₆H₅CH₃) $\xrightarrow{N_2(T)}$ (CNC₆H₄CH₃)⁻ + H⁺ + C₆H₅CH₂.

> b) Cas du fluorobenzène, chlorobenzène, dichlorobenzène, biphényle : chimiluminescences de longue durée de vie.

Par action de l'azote actif sur $C_{6}H_{5}F$, nous observons (fig. 25) outre le spectre intense de bande 0-0 à 21 384 cm⁻¹ (21 583 cm⁻¹ avec l'azote triplet (1a)), une émission de faible intensité et peu structurée dont la bande 0-0 est située vers 26 874 cm⁻¹. Cette dernière émission pourrait correspondre à une phosphorescence de fluorobenzonitrile (tableau 11).

Quant à l'autre spectre émis avec C_6H_5F , l'énergie de sa bande 0-0est du même ordre de grandeur que les énergies des bandes 0-0 observées avec C_6H_5C1 ($v_{00} = 21536$ cm⁻¹) ou avec le biphényle ($v_{00} = 21380$ cm⁻¹). Ceci correspond à un déplacement d'environ 1600 cm^{-1} par rapport à la bande 0-0 de phosphorescence du biphényle (23 000 cm⁻¹). Ces chimiluminescences pourraient donc être attribuées à des dérivés cyanés du biphényle. Le déplacement de la bande 0-0 de phosphorescence observé par substitution par un groupe CN est par exemple de l'ordre de 2000 à 3000 cm⁻¹ pour le benzène et ses dérivés et de 800 à 1300 cm⁻¹ dans le cas du naphtalène (55).

Remarquons enfin que les bandes 0-0 du paradicyanobenzène et de l'émetteur $[N_2, C_6H_5Cl_2]$ sont du même ordre de grandeur.

Toutes les remarques précédentes ne sont que des hypothèses : une étude détaillée comme dans le cas du benzène reste à faire.

c) Cas du naphtalène.

Selon AROVOVICH (référence 8, chapitre I), la réaction de l'azote actif avec le naphtalène produit la quinoline et l'isoquinoline, dont les états triplets sont d'énergie supérieure à celui du naphtalène (55),mais pas de dérivé cyané.Ceci peut expliquer l'absence d'une émission de phosphorescence dans cette réaction.

RÉSUMÉ DU CHAPITRE V

Dans ce chapitre V, nous avons discuté de 3 hypothèses possibles concernant la nature de l'émission chimiluminescente (C_6H_6 , N_2) observée par réaction de l'azote actif avec le benzène:

-Première hypothèse: émission quartet + doublet du radical phényle;

-Deuxième hypothèse: émission triplet + singulet d'un Complexe par Transfert de Charge entre l'azote "triplet" et le benzène;

-Troisième hypothèse: émission de la phosphorescence du benzonitrile ou

(et) du phénylisocyanide ou (et) de leur Complexe par Transfert

de Charge avec le benzène.

En l'état actuel des données bibliographiques et des observations expérimentales,c'est la troisième hypothèse qui est,de loin,la plus probable,pour les raisons suivantes: à la différence des 2 premières,elle est logique,d'un clacissisme éprouvé et intègre de manière cohérente l'ensemble des faits expérimentaux, sans contradiction aucune.Son seul défaut est,peut-être,de faire appel à plusieurs solutions équivalentes.

CONCLUSION GENERALE

Nous avons étudié par plusieurs techniques spectroscopiques les chimiluminescences apparaissant par réaction de l'azote actif avec quelques hydrocarbures condensés à basse température.

L'étude par R.P.E. du chapitre II montre la présence de radicaux de type cyclohexadienyle, ce qui implique une libération et un transfert d'atomes d'hydrogène au cours du processus réactionnel.

L'étude spectroscopique du chapitre III permet de conclure que, d'une manière générale, l'azote actif peuple l'état triplet phosphorescent d'un soluté dispersé dans un polycristal de solvant, aromatique ou non. Toutefois, si le solvant polycristallin contient un radical dont l'émission radiative a un rendement quantique élevé, la fluorescence de ce radical entre en compétition avec l'émission de phosphorescence. Ceci nous a permis de discuter des quelques mécanismes possibles pourle transfert d'énergie a partir de l'azote actif.

Au chapitre IV, nous avons mis en évidence et interprété l'existence de luminescences différées faisant suite à une cinétique très complexe du déclin de la phosphorescence.

Dans le dernier chapitre, nous comparons les mérites respectifs de plusieurs interprétations de la chimiluminescence azote actif + benzène seul.

L'interprétation qui intègre l'ensemble des faits expérimentaux tout en restant rationnelle et simple est celle de la phosphorescence du benzonitrile et (ou) du phénylisocyanide engagé(s) dans un faible complexe avec le benzène.

Il faut cependant remarquer que nous n'avons pas toujours pu terminer ces chapitres par des conclusions catégoriques et définitives. Les interprétations que nous avançons, ainsi que les nouveaux faits expérimentaux observés,demandent à être précisés par des expériences complémentaires. En outre, certains faits nouveaux, par exemple les luminescences différées, ne semblent pas dans l'immédiat de nature à éclaireir les phénomènes étudiés. Notre mémoire constitue donc une contribution à l'étude de ces chimiluminescences ; il se veut sujet ouvert, débouchant sur de nouvelles perspectives et proposant des types d'interprétation.

1/En ce qui concerne les observations de nature cinétique, elles sont l'expression d'un mécanisme réactionnel très complexe du point de vue du peuplement de l'état excité de l'émetteur. Toutefois, dans ce domaine, il semble difficile de préciser davantage le mécanisme de transfert d'énergie de l'azote actif vers l'émetteur pour au moins deux raisons :

a) L'importance respective des diverses espèces constitutives de l'azote actif est encore très controversée. Pour certains états électroniques excités de la molécule d'azote, par exemple l'état ${}^5\Sigma$ g⁺, leur présence même au sein de l'azote actif reste hypothétique.A fortiori, on connait encore moins bien les espèces réactives de l'azote actif présentes au voisinage d'une surface d'hydrocarbure à basse température. Les divers mécanismes de formation et de peuplement des états electroniques excités de la molécule d'azote dépendent en effet de la température, de la pression cu de la nature chimique des parois de l'appareillage.

b) L'inhomogéneité probable des échantillons polycristallins condensés sur le doigt froid rend les transferts d'énergie ou de matière très mal définis. Pour lever cette hypothèque, on peut envisager deux solutions :

- soit faire réagir l'azote actif avec un monocristal : cette solution, délicate à mettre en œuvre dans nos conditions expérimentales, présente en outre l'inconvénient d'accroitre les transferts d'énergie et par là-même de diminuer les probabilités de transitions radiatives à partir des états triplets,

- soit réaliser une condensation lente d'un mélange parfaitement défini solvant-soluté que l'on soumettrait ensuite à une série de cycles thermiques de manière à cotenir un échantillon recuit.

2/ Pour ce qui concerne les travaux de nature spectroscopique, nous pensons avoir apporté quelques éléments importants en faveur de l'identification de l'émetteur responsable de la chimiluminescence de l'azote actif avec le benzène : cet émetteur serait l'état triplet du benzonitrile ou (et) du phénylisocyanide localement excité à l'intérieur d'un faible complexe par transfert de charge avec le benzène. Si notre attribution est correcte, il est vain d'espérer observer des spectres de phosphorescence plus résolus puisque la complexation se traduit toujeurs par une diminution de la résolution. Par contre, on peut tenter d'observer un signal R.P.E. d'état triplet (vers 1500 G, transition $\Delta n_{S} = 2$). La valeur du paramètre de séparation à champ nul D^{*} = (D² + 3E²) ^{1/2} donnerait une indication concernant la nature de l'émetteur. Il faut toutefois remarquer que NAGAKURA (45) n'a pu observer le signal R.P.E. du complexe par transfert de charge entre TCNB et benzène en matrice benzènique mais seulement dans un verre d'éthanol.

Enfin, une étude systématique des réactions de l'azote actif avec les dérivés du benzène s'avère nécessaire, sur les plans chimique, spectroscopique et cinétique.

A défaut de conclusions définitives, notre travail permet par ailleurs d'ouvrir des perspectives intéressantes dans quelques domaines très divers, comme par exemple :

- le peuplement d'états excités supérieurs d'hydrocarbures par transfert d'énergie à partir de l'azote actif, soit en matrice à basse température, soit en phase gazeuse. Ce problème est lié au processus inverse, à savoir la désactivation des états excités par l'azote triplet, en liaison avec le rôle bien connu de l'oxygène à cet égard,

- l'ionisation ou la dissociation produites par collision avec des molécules hautement énergétiques, par exemple l'azote triplet,

- la synthèse de composés azotés soit par réaction avec l'azote actif, soit par passage simultané de l'azote et de l'hydrocarbure au travers de l'un des divers types de décharge (statique, microphaes, haute fréquence).

