

N° d'ordre : 780

50376  
1979  
140

50376  
1979  
140

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE**

**Spécialité : Spectrochimie et Méthodes d'analyse**

par

Eric DARTUS

**ETUDE SPECTROCINETIQUE DES MECANISMES  
ELEMENTAIRES DES REACTIONS DE  
L'AZOTE ACTIVE AVEC NO ET CO**



Soutenu le 28 septembre 1979 devant la Commission d'Examen  
Membres du Jury

Président  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur

P. GOUDMAND  
O. DESSAUX  
M. BRIDOUX  
B. VIDAL

DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

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

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

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

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

MM. R.DEFRETIN, M.PARREAU, J.LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Jean	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique

M.	LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M.	LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M.	LEBRUN André	Electronique
M.	LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme	LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LHOMME Jean	Chimie
M.	LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M.	MONTREUIL Jean	Biochimie
M.	PARREAU Michel	Analyse
M.	PAQUET Jacques	Géologie Générale
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie
M.	SALMER Georges	Electronique
Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M.	SEGUIER Guy	Electrotechnique
M.	STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M.	WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M.	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

#### PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M.	BODARD Marcel	Biologie Végétale
M.	BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CARREZ Christian	Informatique
M.	CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
Mme	DACHARRY Monique	Géographie
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M.	GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M.	GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M.	HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M.	JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
Mme	LEHMANN Josiane	Analyse
M.	LENTACKER Firmin	Géographie
M.	LOUAGE Francis	Electronique
M.	MAIZIERES Christian	Automatique
Mle	MARQUET Simone	Probabilités
M.	MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M.	MIGEON Michel	Chimie Physique
M.	MONTEL Marc	Physique du Solide
M.	RACZY Ladislas	Electronique
M.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M.	SLIWA Henri	Chimie Organique
M.	WATERLOT Michel	Géologie Générale

MAITRES DE CONFERENCES (et Chargés d'Enseignement)

M.	AL FAKIR Sabah	Algèbre
M.	ANTOINE Philippe	Analyse
M.	BART André	Biologie Animale
Mme	BATTIAU Yvonne	Géographie
M.	BEGUIN Paul	Mécanique
M.	BOBE Bernard	Sciences Economiques
M.	BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M.	BOSCO Denis	Probabilités
M.	BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie
M.	CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M.	COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
M.	COURBIS Bernard	Sciences Economiques
M.	COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M.	DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M.	DEGAUQUE Pierre	Electronique
M.	DELORME Pierre	Physiologie Animale
M.	DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M.	DHAINAUT André	Biologie Animale
M.	DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M.	DUBOIS Henri	Physique
M.	DUBRULLE Alain	Physique
M.	DUEE Gérard	Géologie
M.	DYMENT Arthur	Mécanique
M.	ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M.	FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M.	FONTAINE Hubert	Physique
M.	GAMBLIN André	Géographie
M.	GOBLOT Rémi	Algèbre
M.	GREVET Patrick	Sciences Economiques
M.	JACOB Gérard	Informatique
M.	KREMBEL Jean	Biochimie
M.	LAURENT François	Automatique
Mlle	LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle	LEGRAND Solange	Algèbre
M.	LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M.	LHENAFF René	Géographie
M.	LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M.	LOSFELD Joseph	Informatique
M.	MACKE Bruno	Physique
M.	MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M.	N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M.	PARSY Fernand	Mécanique
Mlle	PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M.	PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M.	PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M.	PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M.	POVY Lucien	Automatique
M.	RICHARD Alain	Biologie
M.	RIETSCH François	Chimie
M.	ROGALSKI Marc	Analyse
M.	ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M.	SALAMA Pierre	Sciences Economiques
Mme	SCHWARZBACH Yvette	Mathématiques
M.	SIMON Michel	Sociologie
M.	SOMME Jean	Géographie

Mle SPIK Geneviève  
M. STERBOUL François  
M. TAILLIEZ Roger  
M. TOULOTTE Jean-Marc  
M. TREANTON Jean-René  
M. VANDORPE Bernard  
M. WALLART Francis  
Mme ZINN-JUSTIN Nicole

Biochimie  
Informatique  
Biologie  
Automatique  
Sociologie  
Chimie Minérale  
Chimie  
Algèbre

Ce travail a été effectué à l'université des sciences et techniques de Lille, dans le laboratoire de Physicochimie des états excités et des radicaux libres dirigé par Monsieur le Professeur P. GOUDMAND.

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

Monsieur M. BRIDOUX, Professeur à l'université de Lille I, m'a fait l'honneur de juger ce travail. J'en suis particulièrement touché et tiens à l'assurer de ma respectueuse gratitude.

Je tiens à remercier Monsieur B. VIDAL, maître-assistant à l'université de Lille I, d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Mademoiselle O. DESSAUX, maître-assistante à l'université de Lille I, a dirigé ce travail. Elle a toujours su, malgré d'autres travaux très prenants, se rendre disponible pour me faire bénéficier de son expérience. Qu'elle trouve ici l'expression de mes sincères remerciements.

Je ne saurais oublier tous mes camarades de laboratoire, et en particulier Melle B. MUTEL, pour l'aide qu'ils n'ont cessé de m'accorder.

Je remercie enfin Monsieur F. GRASE du laboratoire de spectroscopie Infrarouge et Raman pour l'aide qu'il m'a apportée dans la mise au point de la détection par spectrométrie multicanale.

A ma femme,

en témoignage d'affection

à ma mère,

à la mémoire de mon père,

en témoignage de reconnaissance.

## I N T R O D U C T I O N G E N E R A L E

L'azote activé par décharge microonde donne naissance à l'émission d'une luminescence jaune connue sous le nom de luminescence de LEWIS RAYLEIGH (L.R.). Elle est due à l'émission du premier système positif de l'azote :  $B^3\pi_g \longrightarrow A^3\Sigma_u^+$ . Le mécanisme de l'azote activé n'est pas encore clairement établi et certaines divergences subsistent au sujet des processus de transfert d'énergie qui se produisent après la recombinaison des atomes d'azote. L'addition de gaz étrangers à l'azote activé constitue une des méthodes susceptibles de contribuer à élucider son mécanisme.

Nous nous sommes intéressés dans la première partie de ce travail à l'addition de NO à l'azote activé. La formation de NO à partir des atomes d'azote  $N(^4S)$  et d'oxygène  $O(^3P)$  suivant la réaction :



met en jeu un processus mal connu quant à l'intervention des états électroniquement excités :  $B^2\pi$ ,  $C^2\pi$ ,  $A^2\Sigma^+$  de NO. Le passage par les états quartets  $b^4\Sigma^-$ ,  $a^4\pi$  de NO est généralement admis mais leur rôle en tant que précurseurs des états  $B^2\pi$  et  $C^2\pi$  n'est pas clairement défini. Il pourrait sans doute être précisé par une meilleure connaissance des données spectroscopiques relatives aux états  $b^4\Sigma^-$  et  $a^4\pi$ . L'analyse par spectroscopie multicanale du spectre de la réaction chimiluminescente de recombinaison des atomes d'azote et d'oxygène nous a conduit à caractériser des nouvelles émissions attribuées au système d'OGAWA mettant en jeu une transition entre les deux états quartets cités précédemment.

La deuxième partie traite de l'addition du monoxyde de carbone à l'azote activé. En effet cette molécule est isoélectronique de CO et, en tant que telle, l'étude de son influence sur les processus de transferts énergétiques dans l'azote activé doit pouvoir contribuer à une meilleure connaissance des mécanismes complexes impliqués dans ce dernier. L'addition de CO à l'azote activé produit une diminution de l'intensité de la luminescence de L.R. mais nos études ont démontré que cette diminution ne correspond qu'à l'étape initiale du



processus réactionnel. L'observation des phases ultérieures nous a permis de mettre en évidence un comportement inattendu des niveaux vibrationnels élevés de l'état  $B^3\Pi_g$  de  $N_2$  et de la concentration en atomes  $N(^4S)$ .

Ce mémoire est divisé en cinq chapitres :

Le premier est consacré à des généralités sur l'azote activé

Le second se rapporte à la réaction de NO sur l'azote activé

Nous avons étudié dans les 3ème et 4ème chapitre la réaction de CO sur l'azote activé

- le troisième traite des caractéristiques spectroscopiques de la chimiluminescence obtenue par addition de CO à l'azote activé

- le quatrième constitue une étude cinétique de cette réaction.

Le cinquième chapitre est une description rapide des dispositifs expérimentaux.

## CHAPITRE I

### RAPPELS SUR L'AZOTE ACTIVE

#### I) Généralités sur l'azote activé

Depuis sa découverte par E.P. LEWIS en 1900, l'azote activé a fait l'objet de nombreux travaux (I). Celui-ci présente, à la sortie d'une décharge, une luminescence jaune très intense qui s'étend dans les canalisations de l'appareil sans diminution appréciable d'intensité. On la désigne sous le nom de luminescence de LEWIS RAYLEIGH (dénommée LR dans la suite de ce travail). Elle est due essentiellement à l'émission du 1er système positif de l'azote :  $B^3\pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$ . Cette luminescence jaune est très sensible au degré de pureté de l'azote, une purification de l'azote entraîne en outre l'apparition d'une luminescence rose "pink afterglow" à quelques ms en aval de la décharge et persistant environ 20 ms.

Dès 1911, Lord RAYLEIGH attribue la luminescence de longue durée à la recombinaison des atomes d'azote dans leur état fondamental  $^4S$ . En effet, lors de collisions avec les parois ( en pyrex ou en quartz) moins d'une collision sur  $10^4$  conduit à une recombinaison (2). D'autre part, en phase gaz, la recombinaison des atomes requiert la présence d'un 3ème corps et s'effectue par un processus de collision à 3 corps. Pour une pression d'environ 1 torr, de telles recombinaisons sont  $10^6$  fois plus lentes que celles s'effectuant par un mécanisme de collision binaire des atomes (2). Mais jusqu'en 1956, l'attribution de cette luminescence de longue durée à la recombinaison des atomes  $N(^4S)$  n'est pas unanimement acceptée, et de nos jours, les mécanismes responsables de la population de l'état  $B^3\pi_g$  sont encore très discutés.

Après avoir énuméré les différentes espèces présentes dans l'azote actif, nous exposerons brièvement les principaux mécanismes de population de l'état  $B^3\pi_g$  de  $N_2$  actuellement proposés dans la littérature.

## II) Différentes espèces présentes dans l'azote activé

### 1) Atome d'azote $N(^4S)$

Ils furent initialement détectés dans la luminescence de LR par spectrométrie de masse (3), et par spectroscopie RPE (4). Leur concentration relative peut être mesurée par ces méthodes ou par la réaction bien connue de titration par NO (I). La vitesse de recombinaison des atomes d'azote est de la forme :

$$-\frac{dN}{dt} = \left\{ k_I [M] + k_2 \right\} [N]^2 + k_3 [N] \quad (5)$$

$k_I$  est la constante de recombinaison à 3 corps en phase homogène conduisant aux 3 états liants qui corrélient avec les atomes d'azote  $N(^4S)$  :  $^5\Sigma_g^+$ ,  $A^3\Sigma_u^+$  et  $X^1\Sigma_g^+$  ( cf figure I )

$k_2$  est la somme d'une constante de recombinaison radiative à 2 corps en phase homogène et d'une constante de recombinaison à 2 corps contre les parois.

$k_3$  est une constante de recombinaison contre les parois. A température ambiante, pour  $M = N_2$ ,  $k_I = (1,0 \pm 0,2) 10^{-32} \text{ cm}^6 \cdot \text{molécule}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

Les résultats signalés dans la littérature (2)(5) concernant  $k_2$  et  $k_3$  présentent d'importants désaccords. Il n'est pas exclu que leurs valeurs soient nulles pour des parois propres.

### 2) Molécule d'azote à l'état fondamental vibrationnellement excitée : $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v^*$

Dès 1945, R. HERMAN (6) met en évidence des molécules d'azote à l'état fondamental  $X^1\Sigma_g^+$  dans des niveaux vibrationnels élevés tels que  $v = 27$ , et dont l'énergie est équivalente à 6,6 eV. Des études de la luminescence de LR par spectrométrie de masse ont conduit à considérer que ces molécules peuvent exister avec une énergie supérieure à 8 eV (7)(8).

La formation de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v^*$  pourrait trouver son origine :

- dans les collisions d'électrons avec l'azote moléculaire dans la décharge (9)(10).

- au cours de réaction d'association d'atomes  $N(^4S)$  dans la luminescence (II)(12).

R.A. YOUNG (13) a suggéré que  $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v = 25$  peut être formé dans la luminescence de LR au cours de la réaction :



F. KAUFMAN et J.R. KELSO (14) dénotent que dans l'azote produit par une décharge microonde à des pressions comprises entre 1 et 3 torr, il existe une concentration appréciable de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)_{v^*}$  dans la luminescence de LR. Ils évaluent la durée de vie de cette espèce à 0,05 s.

Des études de temps de relaxation confirment la supposition que  $N_2(X^1\Sigma_g^+)_{v^*}$  a une durée de vie considérable, mais ces mesures ont trait essentiellement à  $N_2(X^1\Sigma_g^+)_{v^*}$  excités dans de faibles niveaux vibrationnels (15).

La présence de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)_{v^*}$  dans la luminescence de LR est illustrée par sa réactivité. On peut principalement citer le transfert d'énergie vibrationnelle de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)_{v^*}$  :

- à des atomes tels que K, Hg, Na, Se
- aux molécules CO, N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>.

Ce transfert est à l'origine de l'émission infrarouge de ces molécules vibrationnellement excitées. Les inversions de population susceptibles de se produire dans les mélanges azote activé - CO ou CO<sub>2</sub>, sont à l'origine des effets laser bien connus.

### 3) Etats électroniquement excités

Les différents états électroniquement excités et leur durée de vie radiative figurent dans le tableau I page 6 (2). Leurs courbes d'énergie potentielle sont représentées sur la fig. I (16). La position de l'état  $5\Sigma_g^+$  est déduite de faibles prédissociations de  $B^3\Pi_g$ .

### 4) Autres espèces présentes

Les atomes d'azote métastables  $N(^2I)$  et  $N(^2D)$  sont en concentration considérablement plus faible que les atomes  $N(^4S)$ . Les espèces ioniques  $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ ,  $\bar{e}$ ,  $NO^+$  sont en très faible concentration, et il est maintenant unanimement reconnu qu'elles jouent un rôle négligeable dans la production des états moléculaires à l'origine de la luminescence de LR.

## III) Mécanisme de population des états excités de l'azote dans la luminescence de LR

Différents mécanismes sont proposés pour rendre compte de l'excitation de chacun des 3 groupes de niveau de vibration de l'état

Etat	Transition	durée de vie en s.	Niveau de vibrations observées
$A^3\Sigma_u^+$	$A^3\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$	2,0	0,1
$B^3\Pi_g$	$B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$	$8,0 \times 10^{-6}$ ( $v'=0$ ) à $4,4 \times 10^{-6}$ ( $v'=10$ )	0-13
$a^1\Sigma_u^-$	$a^1\Sigma_u^- - X^1\Sigma_g^+$	$\sim 0,7$	0
$a^1\Pi_g$	$a^1\Pi_g - X^1\Sigma_g^+$	$1,7 \times 10^{-4}$ $1,4 \times 10^{-4}$ $1,15 \times 10^{-4}$	0 - 6
$B^3\Sigma_u^-$	$B^3\Sigma_u^- - B^3\Pi_g$ $B^3\Sigma_u^- - X^1\Sigma_g^+$	$\sim 4 \times 10^{-6}$ $\sim 10^{-2}$	4 - 8

Tableau I : durée de vie radiative des états excités de  $N_2$ . (2)



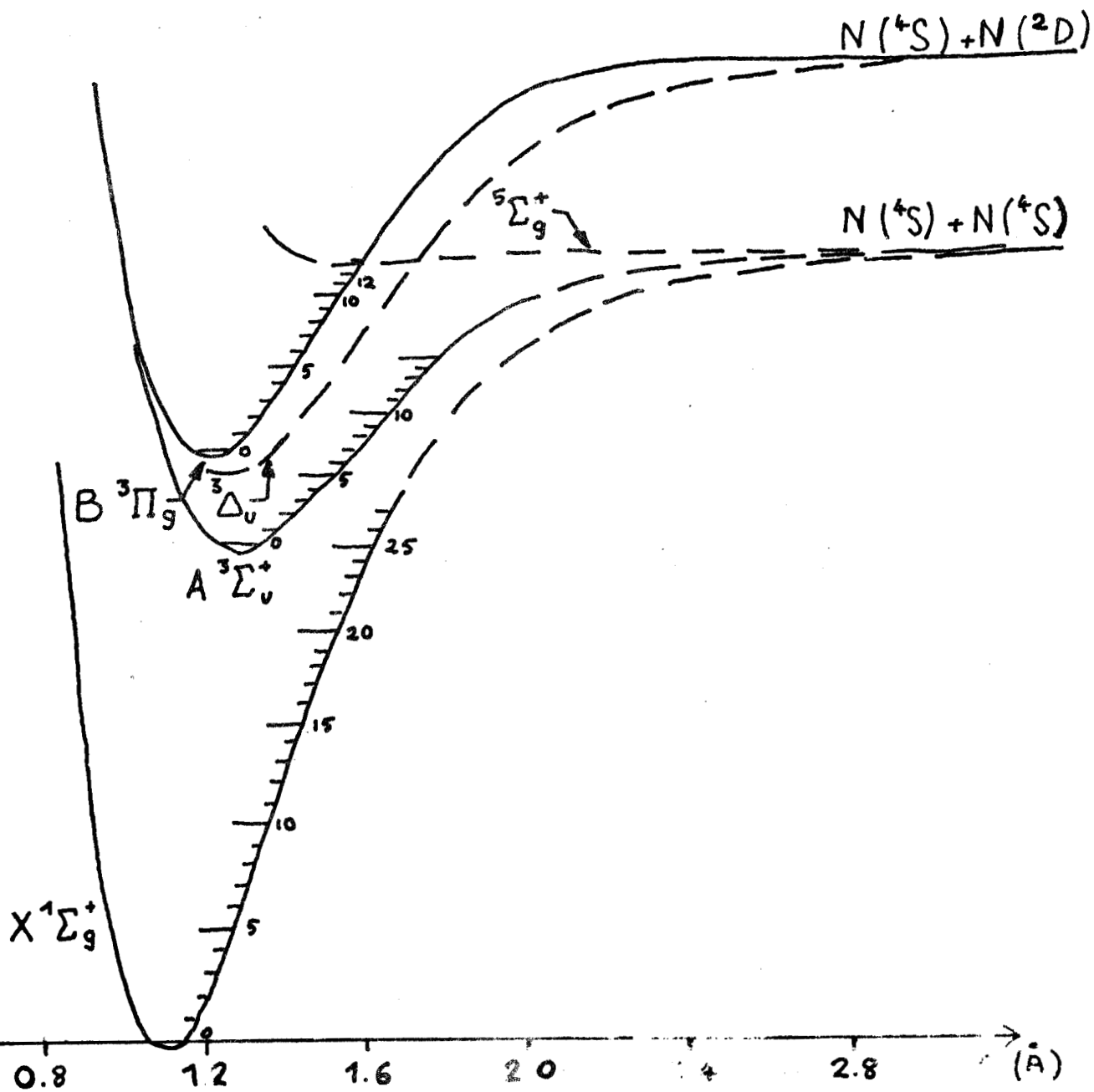


fig I  
Courbes d'énergie potentielle de  $N_2$



$B^3\pi_g$  à l'origine de l'émission du Ier système positif de  $N_2$  :  $v' = 9$  à  $I_2$ ,  $v' = 5$  à  $8$ ,  $v' < 5$ .

Notre travail ayant porté uniquement sur les bandes issues de  $N_2(B^3\pi_g)$   $v' = 9, 10, 11, 12$ , nous exposons plus particulièrement les mécanismes responsables de la population de ces niveaux.

Les états  $^5\Sigma_g^+$  et  $A^3\Sigma_u^+$  peuvent être formés directement par recombinaison des atomes d'azote, mécanisme à l'origine de l'émission du Ier système positif de l'azote.

La courbe d'énergie potentielle de la molécule  $N_2(^5\Sigma_g^+)$ , sans minimum marqué, recoupe celle de la molécule  $N_2(B^3\pi_g)$  entre le  $I_2$ ème et le  $I_3$ ème niveau vibrationnel, juste en dessous de la limite de dissociation ( cf. figure I ). Celle de l'état  $A^3\Sigma_u^+$  est située près de celle de l'état  $B^3\pi_g$ , à proximité de la limite de dissociation. Aussi, les 2 principaux mécanismes de population des états  $v' = 9, 10, 11, 12$  de  $N_2(B^3\pi_g)$  proposés dans la littérature invoquent-ils, l'un  $N_2(^5\Sigma_g^+)$  l'autre  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  comme précurseurs de  $N_2(B^3\pi_g)$ .

1)  $N_2(^5\Sigma_g^+)$  précurseur de  $N_2(B^3\pi_g)$   $v' = I_2$  à  $9$

Deux hypothèses sont formulées quant à l'intervention de  $N_2(^5\Sigma_g^+)$  en tant que précurseur de  $N_2(B^3\pi_g)$   $v' = I_2$  à  $9$ .

a) Préassociation à 2 corps

Les figures a et b ci-dessous représentent dans le cas général le mécanisme de préassociation. La recombinaison des atomes X et Y donne l'état métastable A (fig a) ou l'état instable A' (fig b). Si le croisement des courbes d'énergie potentielle des états A et B (fig a) ou A' et B' ( fig b) se situe dans le voisinage de la limite de dissociation ( fig a) ou pour des énergies supérieures ( fig b), la préassociation se produit et il y a formation de l'état B (fig a) ou B' (fig b) dans un niveau vibrationnel proche de celui de l'intersection des 2 courbes.

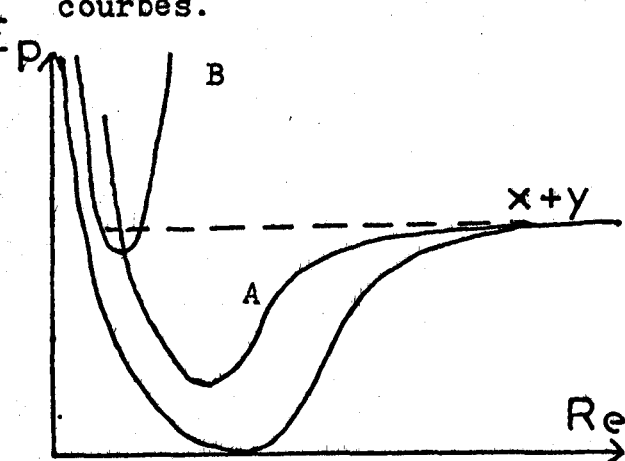


fig a

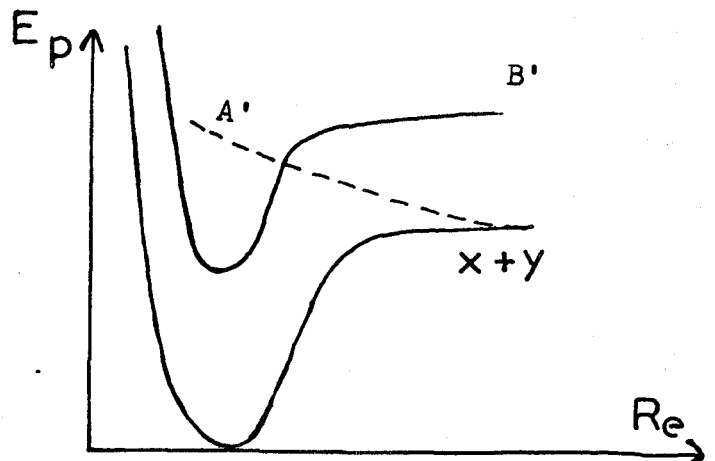
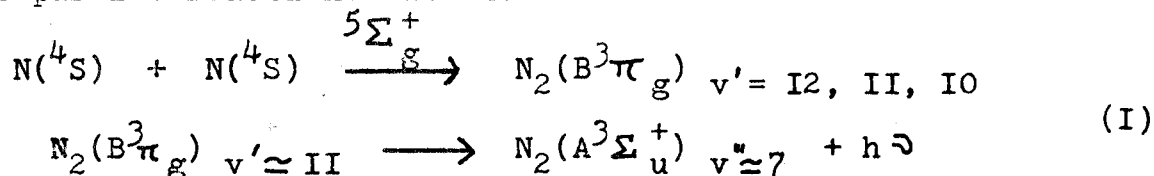


fig b

A.G. GAYDON (I7) puis G. CARIO et L.H. REINECKE (I8) suggèrent que l'émission issue des niveaux  $v' = I2, II, IO$  résulte d'un processus de préassociation à 2 corps mettant en jeu deux atomes d'azote  $N(^4S)$  qui entreraient en collision sur la courbe d'énergie potentielle  $^5\Sigma_g^+$  et formeraient  $N_2(B^3\pi_g)$  dans un état vibrationnel proche de celui de l'intersection des 2 courbes ( cf figure I).

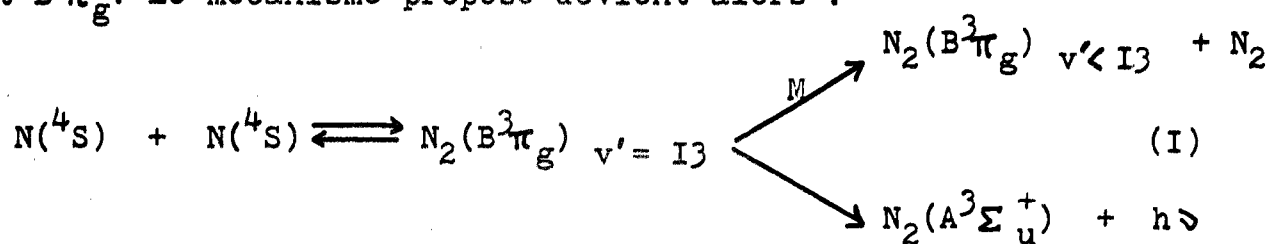
Ce mécanisme schématisé sur la figure 2 page 11 (I9) peut être représenté par les réactions suivantes :



Dans le cadre de ce mécanisme, S. BENSON (20) suggère que cette préassociation peuple  $N_2(B^3\pi_g) \quad v' = I2$  dans des niveaux rotationnels élevés et que cette dernière molécule est susceptible de subir par collision :

- une relaxation rotationnelle vers les faibles niveaux rotationnels de  $v' = I2$
- une relaxation vibrationnelle vers  $v' = II, IO$ .

Plus récemment, K.H. BECKER et coll (2I) ont caractérisé des émissions issues du niveau  $v' = I3$  situé  $480 \text{ cm}^{-I}$  ( 5,7 KJ/ mole ) au dessus de la limite de dissociation en atomes. Il semble donc que le mécanisme de préassociation conduise en réalité au niveau  $v' = I3$  de l'état  $B^3\pi_g$ . Le mécanisme proposé devient alors :



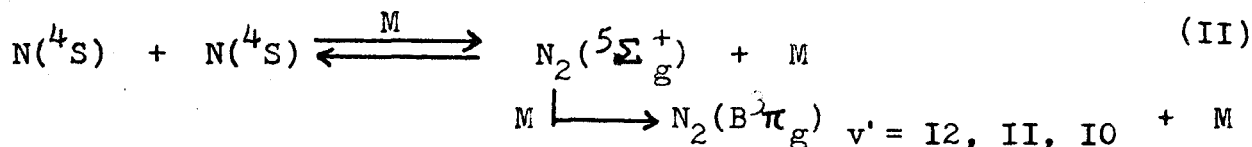
### b) Mécanisme de recombinaison à 3 corps

#### A) population des états $N_2(B^3\pi_g) \quad v' = I2, II, IO$

En I956, J. BERKOWITZ et coll (22) modifient le mécanisme précédent en suggérant que les atomes  $N(^4S)$  sont d'abord stabilisés dans l'état  $^5\Sigma_g^+$  par une collision à 3 corps avec une molécule d'azote. Puis, une transition sans radiation induite par collision près de l'intersection des 2 courbes transfère les molécules de l'état  $^5\Sigma_g^+$



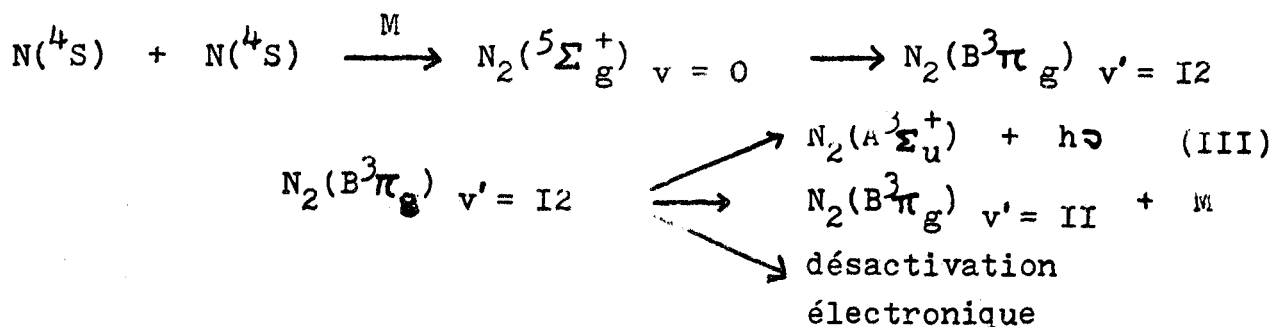
vers l'état  $B^3\pi_g$   $v' = I2, II, IO$  (cf figure 3 page 11) suivant les réactions :



Repris par K.D. BAYES et G.B. KISTIAKOWSKY (23), ce mécanisme a été plus récemment confirmé par K.H. BECKER et coll (21) : il existe une population stationnaire de l'état  $N_2(^5\Sigma_g^+)_{v=0}$  à partir duquel seraient peuplés les niveaux  $v = 9$  à  $I2$  de  $N_2(B^3\pi_g)$ . La distribution vibrationnelle de  $N_2(B^3\pi_g)$  dépend principalement de la nature des collisions entre  $N_2(^5\Sigma_g^+)_{v=0}$  et  $M$ , et donc dépend de la nature de  $M$  et de la température.

B) population prépondérante de  $N_2(B^3\pi_g) \quad v' = I2$

W. BRENNEN et E.C. SHANE (24) et J. ANKETELL et R.W. NICHOLLS (19) considèrent que la population directe des niveaux  $v < I2$  à partir de  $N_2(^5\Sigma_g^+)_{v=0}$  est peu probable, à cause de l'écart énergétique. Seul le niveau  $v' = I2$  sera peuplé efficacement (cf figure 4 page 11).



### c) Discussion

Le mécanisme de préassociation serait responsable de la seule formation de  $N_2(B^3\pi_g) \quad v' = I3$ .

Il semble maintenant établi que le processus de recombinaison des atomes dans l'état  $B^3\pi_g \quad v' = I2$  requiert la présence d'un 3ème corps suivant le mécanisme II. L'intervention de l'état  $^5\Sigma_g^+$  rend bien compte de la population élevée des niveaux  $v' = I2, II, IO$  de l'état  $B^3\pi_g$  dans la luminescence de LR. Mais on peut faire une critique sérieuse à cette théorie : il semble que  $N_2(B^3\pi_g)$  soit rapidement désactivé par collision. Dans ces conditions, on conçoit mal que la population stationnaire de l'état peu liant  $^5\Sigma_g^+$  puisse être suffisante pour expliquer le taux élevé de population de  $B^3\pi_g$  dont témoigne l'in-

$(^5\Sigma_g^+)$  précurseur de  $N_2(B^3\Pi_g)$

Préassociation à 2 corps

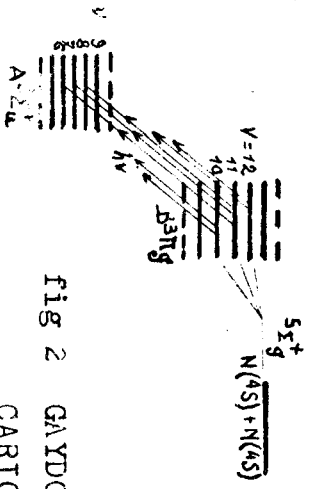


fig 2 GAYDON (17)  
CARIO et REINECKE (18)

Recombinaison à 3 corps

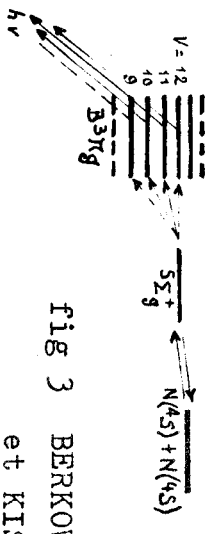


fig 3 BERKOWITZ, CHUPKA  
et KISTIAKOWSKI (22)

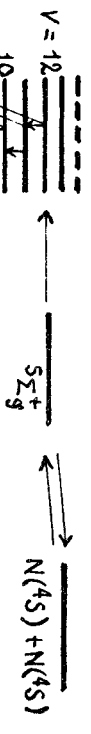


fig 4 BRENNEN et SHANE (24)  
ANKETELL et NICHOLLS (19)

$(A^3\Sigma_u^+)$  précurseur de  $N_2(B^3\Pi_g)$

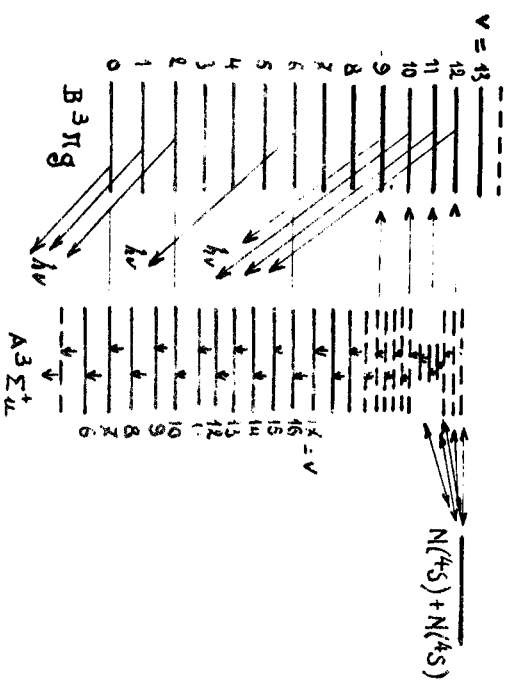


fig 5 CAMPBELL et THRUSH (25)



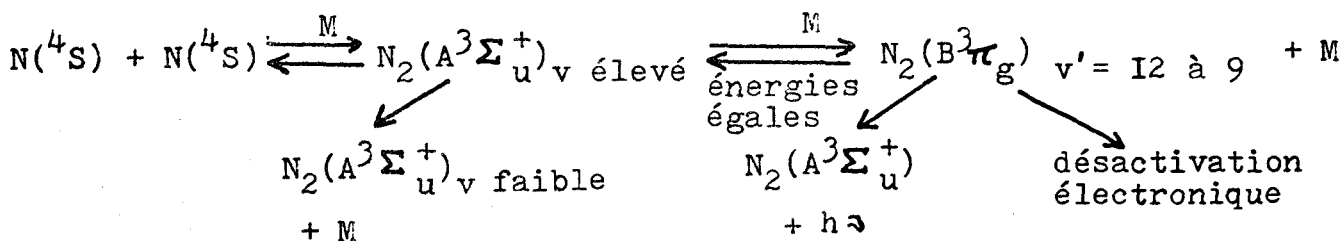
tensité de l'émission du 1er système positif de  $N_2$ . Cette faille a conduit I.M. CAMPBELL et B.A. THRUSH (25) à suggérer que le précurseur de l'état  $B^3\pi_g$  pourrait être l'état  $A^3\Sigma_u^+$ .

2)  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  précurseur de  $N_2(B^3\pi_g)$   $v' = 12$  à  $9$

a) Théorie de I.M. CAMPBELL et B.A. THRUSH (25)

Les atomes  $N(^4S)$  entrant en collision, se stabilisent dans l'état attractif  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ . Des transitions sans rayonnement, induites par collisions, sont possibles entre des niveaux d'énergie très voisine des états  $A^3\Sigma_u^+$  et  $B^3\pi_g$ . Les niveaux vibrationnels de l'état  $A^3\Sigma_u^+$  près de la limite de dissociation sont très rapprochés, de telle sorte que parmi ces niveaux, certains d'entre eux sont très proches des niveaux  $v' = 9$  à  $12$  de l'état  $B^3\pi_g$ .

Le mécanisme proposé est le suivant ( cf figure 5 page 11 ) :



b) Discussion

Ce mécanisme présente également une faille : les processus dominants sont la formation par collision de  $N_2(B^3\pi_g)$  à partir de  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  et la désactivation par collision de  $N_2(B^3\pi_g)$  en  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ . Un équilibre doit alors s'établir, impliquant qu'une désactivation quelconque d'un des états entraîne une désactivation de l'autre. Des mesures effectuées sur les constantes de désactivation ont montré que celle de  $N_2(B^3\pi_g)$  était bien supérieure à celle de  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ .

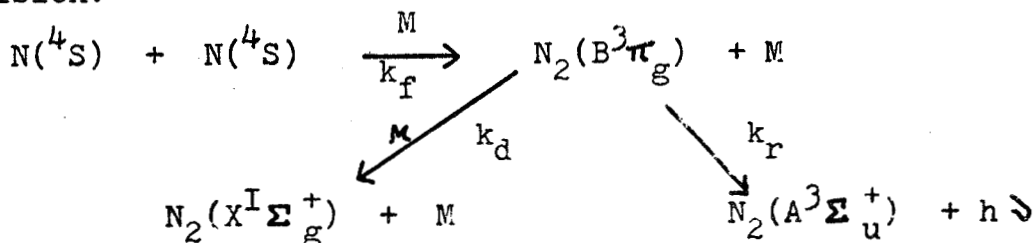
3) Théorie de R.A. YOUNG (26)

Il est maintenant bien établi que la cinétique de l'intensité du 1er système positif de  $N_2: B^3\pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$  est régie par la relation :

$$I \propto \frac{[N]^2 [M]}{[M] + c^{ste}}$$

Cette expression est en accord avec la formation de  $N_2(B^3\pi_g)$  par un mécanisme de recombinaison à 3 corps des atomes  $N(^4S)$ , et avec la disparition de cet émetteur par radiation et par désactivation par

collision.



Les lois cinétiques appliquées à cette réaction conduisent à l'expression :

$$I = \frac{K [\text{N}]^2 \cdot [\text{M}]}{[\text{M}] + K'}$$

Ce mécanisme rend compte de l'influence de la pression sur l'intensité du Ier système positif de l'azote :

- pour une pression d'azote inférieure à 1 torr, cette intensité est proportionnelle à  $[\text{N}]^2 [\text{M}]$
- pour des pressions d'azote comprises entre 1 et 10 torr, la disparition de  $\text{N}_2(\text{B}^3\pi_g)$  par désactivation par collision devient prépondérante, et l'intensité est proportionnelle à  $[\text{N}]^2$  et indépendante de la pression totale.
- pour des pressions inférieures à 0,05 torr, la majeure partie de l'émission du Ier système positif de  $\text{N}_2$  est issue des niveaux  $v' < 7$ .

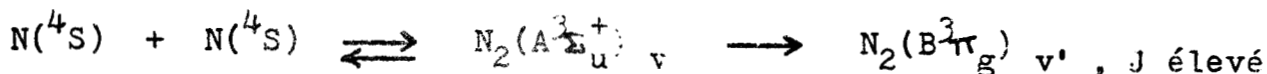
Les 2 théories précédentes ne rendent pas compte du mécanisme de peuplement des niveaux qui sont bien en dessous de celui qui correspond à l'association des atomes d'azote. La relaxation ou le transfert par collisions, négligeable à basse pression, ne peut être invoqué.

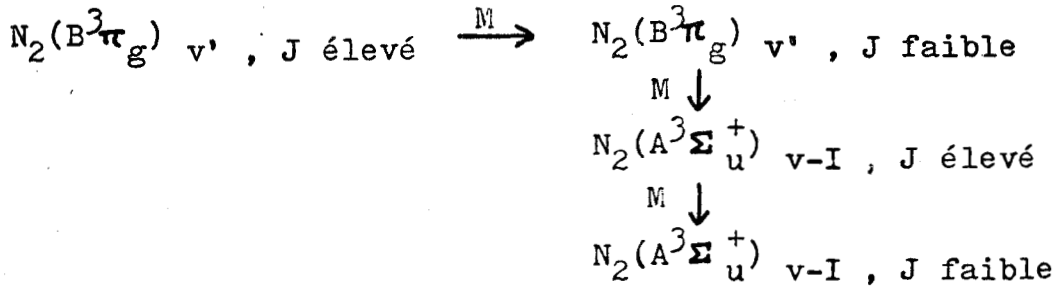
R.A. YOUNG (26) retenant les avantages inhérents aux 2 mécanismes précédents, a récemment proposé deux nouveaux processus d'excitation des bandes du Ier système positif. L'un est indépendant de la pression, l'autre en dépend linéairement, dans le domaine de 1 à 10 torr.

a) Mécanisme indépendant de la pression

Le transfert par collision de  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$  à  $\text{N}_2(\text{B}^3\pi_g)$  produit ce dernier avec une énergie rotationnelle élevée.

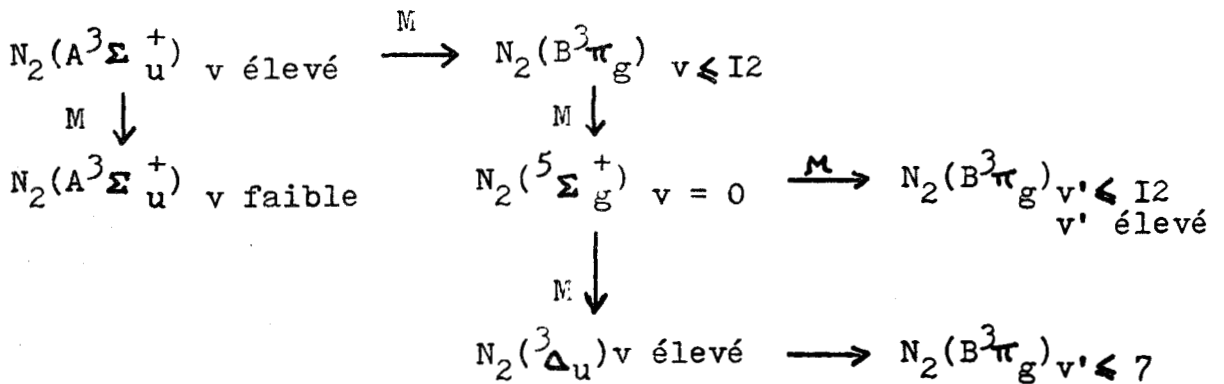
La relaxation vibrationnelle est en fait contrôlée par une relaxation rotationnelle.





b) Mécanisme dépendant de la pression

Les niveaux  $v'$  élevés sont peuplés directement à partir de l'état  $\text{N}_2(5\Sigma_g^+) \ v = 0$ , tandis que les niveaux  $v'$  faibles sont peuplés indirectement à partir de l'état  $\text{N}_2(\text{W}^3\Delta_u)$  (cf figure I page 7).



Pour les dispositifs d'écoulement gazeux habituels de faible dimension, les désactivations à la surface de  $\text{N}_2(5\Sigma_g^+) \ v = 0$  rendent ce processus réactionnel impossible. Mais, pour de faibles pressions, ou dans des systèmes de grande dimension la plupart des bandes du 1er système positif de l'azote sont excitées par l'intermédiaire des états :  $5\Sigma_g^+$  et  $\text{W}^3\Delta_u$  et leur intensité est dépendante de la pression.

## C H A P I T R E II

### CONTRIBUTION A L'ETUDE DES MECANISMES DE FORMATION DES OXYDES D'AZOTE : DETECTION DE NO QUARTET

#### I) Introduction

La recombinaison des atomes  $N(^4S)$  et  $O(^3P)$  donne lieu en phase gazeuse à la réaction chimiluminescente due aux systèmes  $(B^2\pi \rightarrow X^2\pi)$ ,  $(A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\pi)$  et  $(C^2\pi \rightarrow X^2\pi)$  de NO. L'extension des bandes dans le "visible" donne naissance à la postluminescence de couleur bleu-violette caractéristique de NO. En 1954, Y. TANAKA (27) ne détecte pas d'émissions de niveaux vibrationnels supérieurs à  $C^2\pi_{v=0}$ ,  $A^2\Sigma^+_{v=3}$  et  $B^2\pi_{v=6}$ . Ces niveaux se situant juste au dessus de la limite de dissociation de la molécule NO en  $N(^4S)$  et  $O(^3P)$ . Il suggère que ces états émetteurs sont peuplés par la recombinaison des atomes  $N(^4S)$  et  $O(^3P)$ . Les courbes d'énergie potentielle de NO (fig 6 p16) selon F.R. GILMORE (16) montrent que les seuls autres états de NO qui se situent au dessous de la limite de dissociation sont les états quartets  $a^4\pi$  et  $b^4\Sigma^-$  de NO. La seule chimiluminescence qui mette en jeu les états quartets de NO est le système d'OGAWA qui est dû à la transition  $b^4\Sigma^- \rightarrow a^4\pi$  de NO et apparaît dans l'infrarouge. S'il semble acquis que les mécanismes de formation des oxydes d'azote mettent en jeu ces états quartets de NO, leur rôle en tant que précurseur des états  $B^2\pi$  et  $C^2\pi$  de NO n'est pas encore clairement défini.

Les transitions entre états quartets et doublets de NO qui fixeraient les positions relatives de ces états ne sont pas connues en phase gazeuse. Cependant l'émission des bandes de NO ( $a^4\pi \rightarrow X^2\pi$ ) a été observée par H.P. BROIDA et M. PEYRON (28) et par R.P. FROSCHE et G.W. ROBINSON (29) à partir de NO excité, piégé dans des matrices de gaz inerte à 4,2 K. Ces résultats permettent d'établir la position approximative de cet état électronique. D'autre part aucune analyse rotationnelle des bandes d'OGAWA n'ayant été effectuée, F.R. GILMORE déduit les courbes d'énergie potentielle des états  $b^4\Sigma^-$  et  $a^4\pi$  de NO par analogie avec celles de la molécule  $O_2^+$ , isoélectronique de NO,

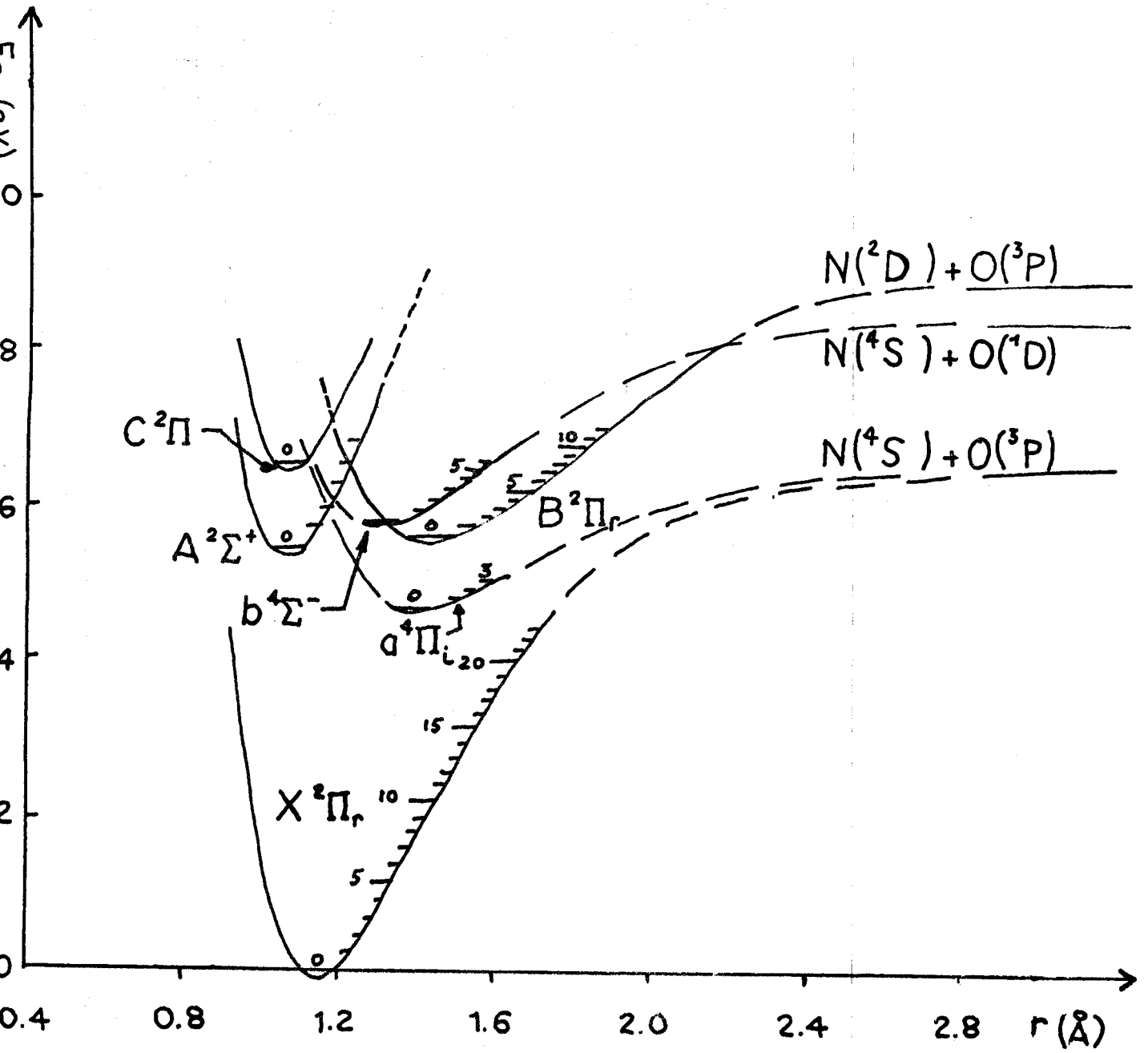


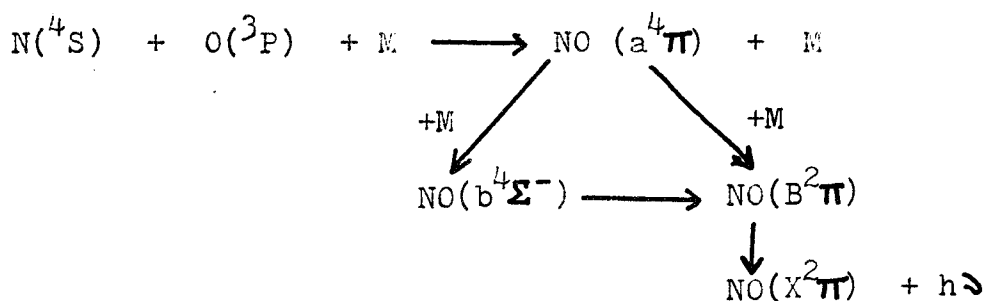
fig 6

Courbes d'énergie potentielle de la molécule NO



aussi l'incertitude sur la forme exacte des courbes de ces états quartets rend difficile l'interprétation de la cinétique des bandes  $\beta$  et  $\gamma$  de NO. R.A. YOUNG et R.L. SHARPLESS (30) pour rendre compte de la cinétique observée de l'émission issue de  $C^2\Pi_{v=0}$  suggèrent une recombinaison des atomes  $N(^4S)$  et  $O(^3P)$  dans l'état NO ( $a^4\Pi$ ) suivie d'une préassociation donnant l'état  $C^2\Pi_{v=0}$ . A.B. CALLEAR et M.J. PILLING (31) utilisant la technique par substitution isotopique confirment l'hypothèse de YOUNG et SHARPLESS.

Les mécanismes de population de l'état  $B^2\Pi$  proposés par différents auteurs (30)(32) mettent en jeu les états  $b^4\Sigma^-$  et  $a^4\Pi$  de NO.



Il semble que les différents niveaux vibrationnels de  $NO(B^2\Pi)$  aient des précurseurs différents. Les atomes  $N(^4S)$  et  $O(^3P)$  provoquent conjointement une diminution et une augmentation de la chimiluminescence des bandes  $\beta$  associée à leur réaction de recombinaison (33). Les atomes d'oxygène seraient plus efficaces que  $N_2$  dans la formation de  $NO(B^2\Pi_{v=1,2})$ . I.M. CAMPBELL et S.B. NEAL (34) attribuent ce phénomène à une efficacité plus grande des espèces paramagnétiques à promouvoir des transitions entre les états quartets et doublets de NO. Une étude du système  $b^4\Sigma^- \rightarrow a^4\Pi$  de NO est donc nécessaire pour clarifier les mécanismes entrant en jeu dans les émissions  $\beta$  et  $\gamma$  de NO. Nous rappelons brièvement les données bibliographiques concernant l'émission de ce système.

En 1954, H. OGAWA (35) par excitation électrique de NO sous une pression de 10 à 18 torr caractérise :

- 3 bandes de la séquence  $\Delta v = 2$
- 2 bandes de la séquence  $\Delta v = 3$
- 1 bande de la séquence  $\Delta v = 4$

Pour chacune de ces bandes, 6 têtes sont observables. H. OGAWA raisonnant par analogie avec la molécule  $O_2^+$ , isoélectronique de NO, attribue ce système à une transition  $b^4\Sigma^- \rightarrow a^4\Pi$  dont l'existence avait été prédite par R.S. MULLIKEN (36).



La même année, M. BROOK et J. KAPLAN (37) par décharge à travers un mélange  $N_2 + O_2$  sous une pression de 15 à 30 torr détectent les mêmes bandes que M. OGAWA à l'exception de la bande de la séquence  $\Delta v = 4$  et mettent en évidence 2 bandes de la séquence  $\Delta v = 1$  située dans l'infrarouge plus lointain. L'excitation du mélange gazeux s'effectue par un tube oscillateur d'une puissance de 1,5 KW. M. BROOK et J. KAPLAN proposent l'attribution de ce système à une transition  $4\pi \rightarrow 4\pi$ .

En 1965, F.R. GILMORE (16) établissant une analogie entre les états de la molécule  $O_2^+$  et de NO proposent que le classement vibrationnel de NO ( $b^4\Sigma^-$ ) adopté par M. BROOK et J. KAPLAN soit relevé d'une unité.

I.M. CAMPBELL et R.S. MASON (38) détectent en 1976 par addition de NO à l'azote excité dans une décharge microonde sous une pression variant de 0,75 à 12 torr les mêmes bandes que M. Ogawa à l'exception de la bande de la séquence  $\Delta v = 4$ . Ils déterminent en outre par une étude cinétique l'énergie d'excitation du niveau  $v' = 5$  de l'état  $b^4\Sigma^-$  : 6,45 eV.

Le tableau suivant récapitule les différentes bandes du système quartet observées par les auteurs. La numérotation vibrationnelle est celle adoptée par D. VICHON et coll (39)

$v''$	0	I	2	3
0				
I				
2	a			
3	a,b,c	a		
4	a,b,c	a,b,c		
5	b	a,b,c	a,b,c	

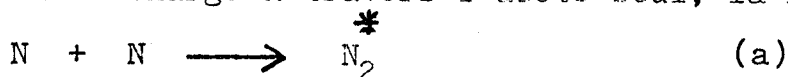
a: M.BROOK et J. KAPLAN

b: M. OGAWA

c: I.M. CAMPBELL et R.S. MASON

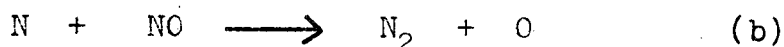
## II) Conditions expérimentales

L'addition de NO à l'azote activé donne lieu à une luminescence dont la coloration est fonction des concentrations relatives de NO et de N(<sup>4</sup>S). Par décharge à travers l'azote seul, la réaction :

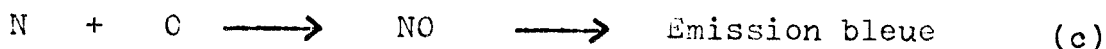


conduit à une luminescence jaune caractéristique de l'émission du premier système positif de N<sub>2</sub>.

L'addition de NO à l'azote activé en faible concentration entraîne la réaction très rapide :



Les atomes d'oxygène ainsi formés réagissent avec l'azote atomique pour produire des molécules NO électroniquement excitées responsables d'une luminescence bleue caractéristique des émissions β et σ de NO :



En présence de faibles quantités de NO, les réactions (a) et (b) se produisent simultanément et la luminescence observée est pourpre. Celle-ci devient bleue quand  $[NO] \approx [N]$ .

Lorsque  $[NO] = [N]$ , on observe l'extinction de la luminescence.

Pour  $[NO] > [N]$ , la réaction (b) élimine rapidement les atomes d'azote rendant impossible les réactions (a) et (c). On observe alors une coloration jaune-verdâtre due à NO<sub>2</sub> formé par la réaction :



La réaction des atomes d'azote et d'oxygène dans leur état fondamental peut être observée : - soit selon la réaction citée précédemment en ajoutant de faibles concentrations de NO aux atomes d'azote présents dans l'azote activé : Réaction 1.

- soit dans la postluminescence qui suit le passage d'un mélange d'azote et d'oxygène dans une décharge microonde que nous convenons d'indexer dans la suite de notre travail : Réaction 2.

Les dispositifs d'excitation des gaz, de lecture de pression, et de pompage ainsi que la géométrie des montages utilisés pour l'étude des réactions 1 et 2 sont développés dans le chapitre V pages 79 à 83. Afin d'éliminer la lumière parasite due à la décharge, le tube de pyrex est coudé de manière à ce que la zone d'observation ne se

situe pas dans le plan de la décharge.

Pour l'étude de la réaction I, nous fixons :

- la distance conduit d'arrivée de NO - cavité microonde à 0,4 m
- le temps de contact azote activé - NO à 7 ms .

Pour la réaction 2, la distance décharge microonde - zone d'observation est maintenue constante et égale à 1,4 m .

Pour une pression d'azote donnée, l'augmentation progressive de la pression d'oxygène (Réaction 2) ou du débit de monoxyde d'azote (Réaction I) conduit à une luminescence dont l'évolution des colorations est la suivante : jaune, pourpre, bleue, incolore, jaune-verdâtre. L'observation instantanée du spectre par spectrométrie multicanale nous permet d'établir que l'intensité de l'émission du système  $b^4\Sigma^- \rightarrow a^4\Pi$  de NO est optimale pour une coloration - bleue lors de la réaction I  
- pourpre pour la réaction 2

Les conditions opératoires retenues sont les suivantes :

- la pression d'azote  $P_{N_2}$  est voisine de 4 torr.
- la pression du mélange  $N_2 + O_2$  est voisine de 4,2 torr (réaction 2), et le débit de NO ajouté à l'azote activé est de l'ordre de 2 nl/h .
- la puissance développée par le magnétron est fixée à 200 W quelque soit la pression totale.

Nous avons déterminé que l'ouverture maximale de la fente d'entrée du spectrographe est de 0,4 mm. Les domaines spectraux analysés pour l'étude de la réaction 2 s'étendent de 770 à 795 nm et de 825 à 862 nm . Nous avons limité l'étude de la réaction I à ce deuxième domaine de longueurs d'onde. La dispersion est de 0,19 nm/mm vers 855 nm. Pour chaque domaine spectral étudié nous prenons les photographies des spectres suivants :

a) les raies de référence seules : l'argon ou le néon servent de repère de longueur d'onde.

b) L'azote activé seul. Afin de s'assurer de la reproductibilité du phénomène, on effectue une superposition de plusieurs spectres décalés sur l'écran de l'oscilloscope et obtenus après une nouvelle intégration.

c) La luminescence obtenue:

- par addition de NO à l'azote activé que nous désignerons par  $(N_2^* + NO)$  dans la suite de ce travail.

- par décharge à travers un mélange azote-oxygène noté ( $N_2 + O_2$ )\*

d) les luminescences définies en c et les raies de référence

e) l'azote activé seul de manière à s'assurer de la stabilité du signal durant toute la durée de la mesure.

f) le bruit de fond obtenu en fermant la fente d'entrée du spectrographe. Celui-ci correspond au bruit de fond intrinsèque de la chaîne de détection.

Pour une position donnée du réseau, la largeur du domaine spectral étudié est d'environ 11,5 nm.

### III Résultats

Les émissions caractéristiques des réactions chimiluminescentes I et 2 sont : - le premier système positif de l'azote  $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$   
 - le système d'Ogawa de NO  $b^4\Sigma^- \rightarrow a^4\Pi$  pour lequel nous utilisons la nomenclature de D. Vichon et coll (39).

#### 1) Résultats spectroscopiques

a) Nous identifions dans le spectre de la réaction 2 les émissions suivantes du système  $b^4\Sigma^- \rightarrow a^4\Pi$  de NO : - les bandes (3-0), (4-1), (5-2) de la séquence  $\Delta v = +3$

- les bandes (4-0), (5-1)

de la séquence  $\Delta v = +4$ .

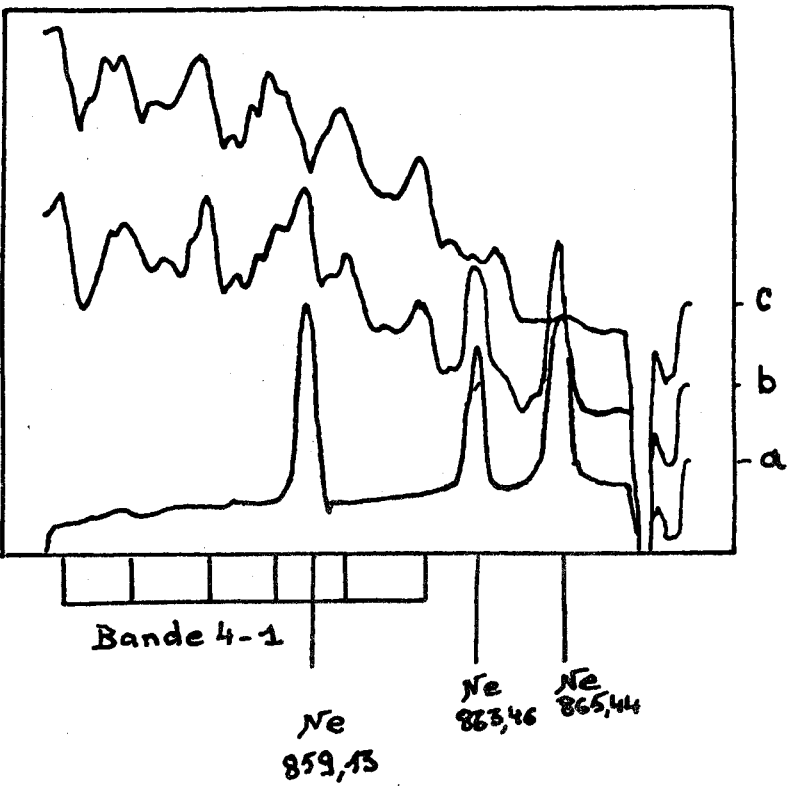
La photographie I page 22 représente la bande (4-1). Nous détectons en outre 12 nouvelles émissions dont les longueurs d'onde sont comprises entre 833,1 et 841,8 nm ( cf photo n°2 page 22 ). Le tableau ci-dessous présente les valeurs des longueurs et nombres d'onde de ces nouvelles émissions.

: Emission	: $\lambda$ (nm)	: $\bar{\nu}$ ( $cm^{-1}$ )	: Emission	: $\lambda$ (nm)	: $\bar{\nu}$ ( $cm^{-1}$ )
: A	: 841,8	: 11879	: G	: 837,1	: 11946
: B	: 841,0	: 11890	: H	: 836,3	: 11956
: C	: 840,3	: 11900	: I	: 835,5	: 11968
: D	: 839,4	: 11912	: J	: 834,8	: 11978
: E	: 838,7	: 11923	: K	: 833,9	: 11992
: F	: 837,7	: 11937	: L	: 833,1	: 12003

Tableau I

Photo n°1 :

- a - Ne seul
- b - N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> + Ne
- c - N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>



Ar 840,82

Ar 842,47

Nouvelles Emissions

L	K	J	I	H	G	F	E	D	C	B	A
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

Photo n°2 :

- a - N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> + Ar
- b - N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>

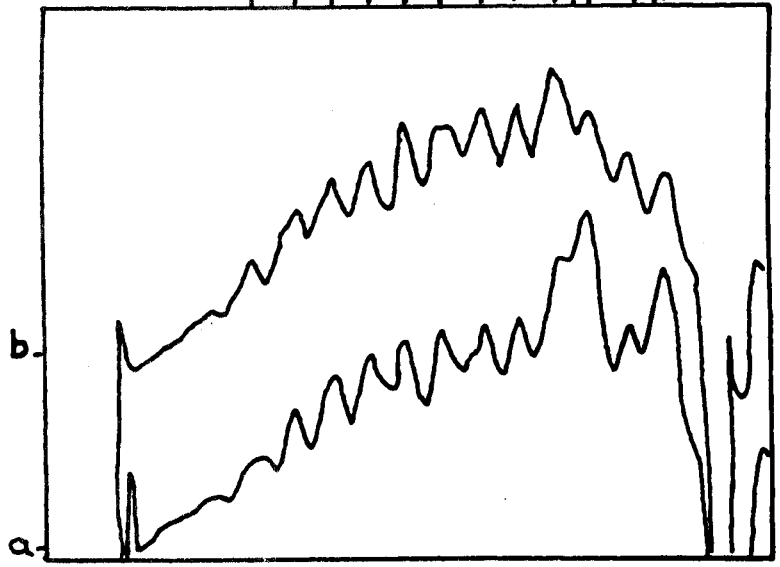
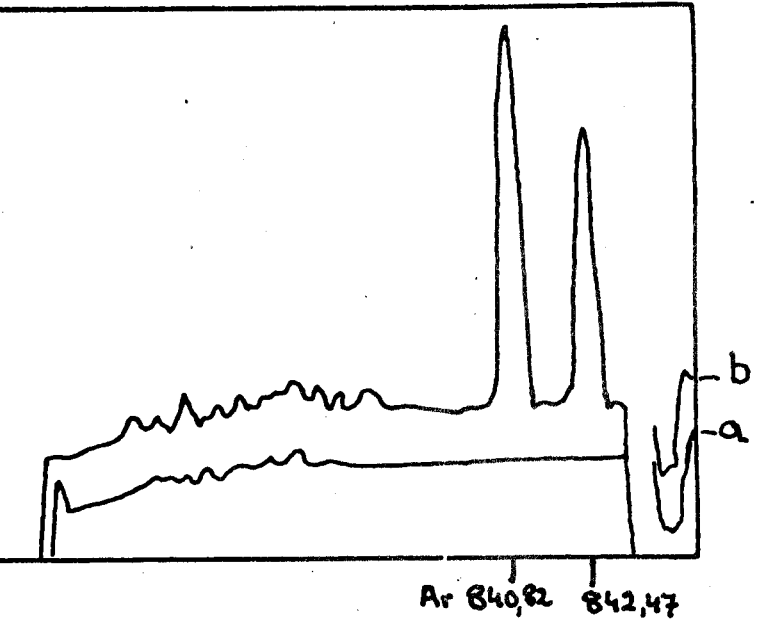


Photo n°3 :

- a - N<sub>2</sub> seul
- b - N<sub>2</sub> + Ar



Dans ce même domaine de longueur d'onde, le spectre de la décharge à travers l'azote seul ne présente aucune émission. ( cf photo 3 page 22).

b) En ce qui concerne le spectre de la réaction I, nous nous sommes limités à l'étude des bandes de la séquence  $\Delta v = 3$ . Nous détectons les bandes (4-1), (5-2) ainsi que les 12 nouvelles émissions citées précédemment ( cf photos 4 et 5 page 24 ).

Nous nous proposons d'étudier le comportement de l'intensité des 12 nouvelles émissions par rapport à celle de la bande (4-1) du système  $b^4\Sigma^- \rightarrow a^4\pi$  de NO en fonction de différents paramètres.

## 2) Etude de l'évolution de l'intensité de la bande (4-1) et des nouvelles émissions en fonction de différents paramètres

Les paramètres dont nous avons étudié l'influence sur l'intensité de la bande (4-1) et des nouvelles émissions sont différents selon la méthode utilisée pour la production des états quartets de NO. Ce sont : - le temps de contact  $\tau$  et le débit de NO :  $Q_{NO}$  pour la réaction d'addition de NO à l'azote activé.

- la pression d'oxygène  $P_{O_2}$  pour la réaction par décharge dans un mélange azote-oxygène.

### a) Réaction d'addition de NO sur l'azote activé

Nous avons tout d'abord déterminé la pression d'azote  $P_{N_2}$  (dans le domaine de pression 1,5 - 4 torr) pour laquelle l'intensité de la bande (4-1) est maximale. L'addition de NO s'effectue par le conduit d'arrivée correspondant à un temps de contact  $\tau = 7$  ms ( cf chap V, III ).

Pour chacune des pressions d'azote étudiées nous enregistrons les spectres suivants:

- l'azote activé seul
- la chimiluminescence obtenue par addition de NO à l'azote activé jusqu'à optimisation de l'intensité de la bande (4-1).
- l'azote activé seul afin de s'assurer de la stabilité de la pression d'azote pendant toute la durée de la mesure.

La photographie 6 page 25 représente l'évolution de l'intensité de la bande (4-1) pour 3 pressions d'azote  $P_{N_2}^* = 1,5, 2$  et 4 torr. Nous constatons que l'intensité de chacune des 6 têtes de la bande (4-1) augmente avec la pression d'azote dans la gamme de pression étudiée.

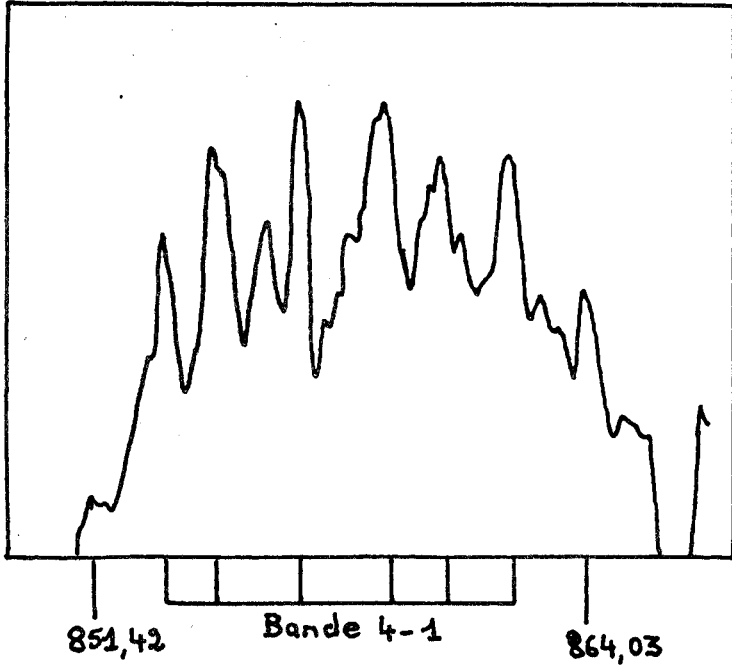


Photo n°4  
azote activé + NO  
 $\tau = 7$  ms

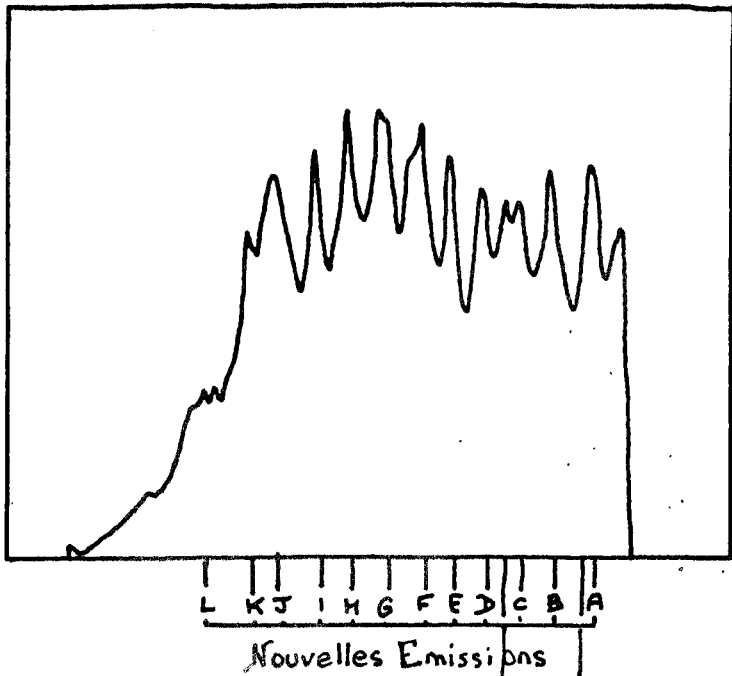
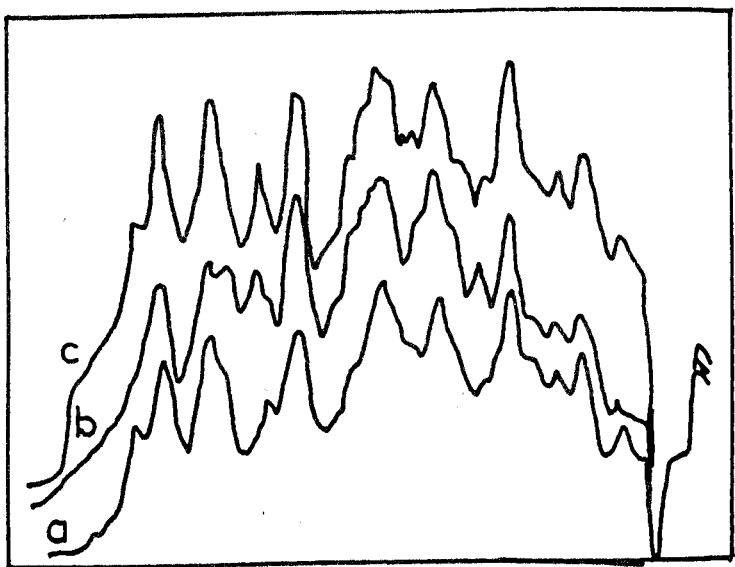


Photo n°5  
azote activé + NO  
 $\tau = 7$  ms

Ar Ar  
840,82 842,47





a:  $P_{N_2^*} = 1,5 \text{ torr}$   
b:  $P_{N_2^*} \quad 2 \text{ torr}$   
c:  $P_{N_2^*} \quad 4 \text{ torr}$

Photo n°6 :

Evolution de l'intensité de la bande 4-I  
en fonction de  $P_{N_2}$



Pour cette raison nous convenons de fixer la pression d'azote  $P_{N_2}$  à 4 torr.

#### A) Influence du débit de NO : $Q_{NO}$

Pour un temps de contact  $\tau = 7$  ms et pour la pression d'azote citée ci dessus, le débit de NO rendant maximale l'intensité de la bande (4-I) est  $Q_{NO}^* = 2$  nl/h . Ce même débit de NO optimise par ailleurs l'intensité des nouvelles émissions.

#### B) Influence du temps de contact

Le dispositif expérimental utilisé est décrit dans le chapitre V p 83

La distance décharge- zone d'observation est maintenue constante et égale à 2,5 m. L'évolution de la chimiluminescence est étudiée pour des admissions de NO à des distances variables de la décharge, on observe donc la résultante de 2 effets :

- une variation du temps de contact  $\tau$
- une variation de la distance  $d$  entre la décharge et le conduit d'arrivée de NO.

Ainsi dans cette étude quand  $\tau$  augmente,  $d$  diminue. Dans les conditions de pression d'azote et de débit de NO citées précédemment, nous enregistrons l'évolution de l'intensité de la bande (4-I) et des nouvelles émissions pour une variation de  $\tau$  comprise entre 1 et 24 ms.

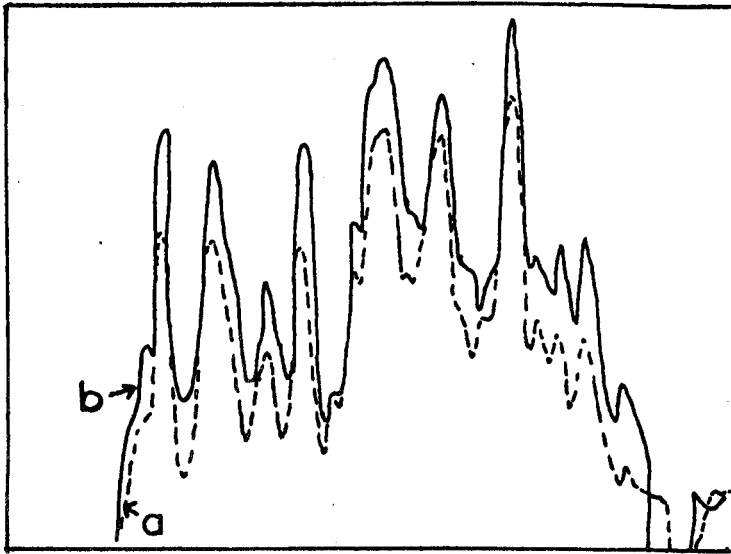
Les photographies 7 et 8 page 27 représentent le spectre de la bande (4-I) et celui des nouvelles émissions enregistrées pour 2 temps de contact  $\tau = 1$  et 7 ms. On constate une augmentation de 30 % de l'intensité de la bande (4-I) ainsi que de celle des nouvelles émissions pour un accroissement de  $\tau$  de 1 à 7 ms. Cette augmentation n'est plus que de 25 % lorsque  $\tau$  varie de 1 à 24 ms.

#### b) Réaction par décharge dans un mélange azote- oxygène

On observe l'évolution de la bande (4-I) et des nouvelles émissions pour des pressions d'oxygène croissantes c'est à dire pour les différentes colorations de la luminescence citées précédemment ( cf photos 9 et 10 p 28 ). L'intensité maximum de la bande (4-I) et des nouvelles émissions est obtenue pour une coloration pourpre de la luminescence.

#### c) Conclusion

L'intensité de la bande (4-I) et celle des nouvelles émissions est maximum à  $P_{N_2} = 4$  torr pour les mêmes valeurs du temps de contact  $\tau = 7$  ms et du débit de NO :  $Q_{NO}^* = 2$  nl/h (réaction I )

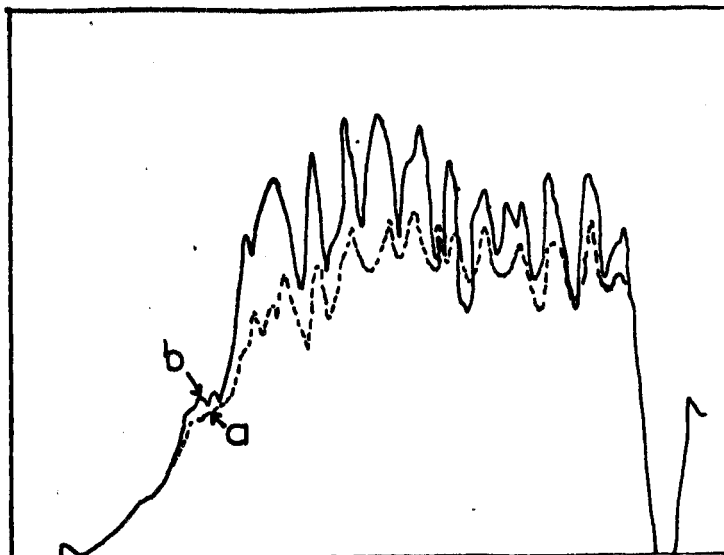


a-  $\tau = 1$  ms

b-  $\tau = 7$  ms

Photo n°7 :

Evolution de l'intensité de la bande 4-I  
en fonction de  $\tau$



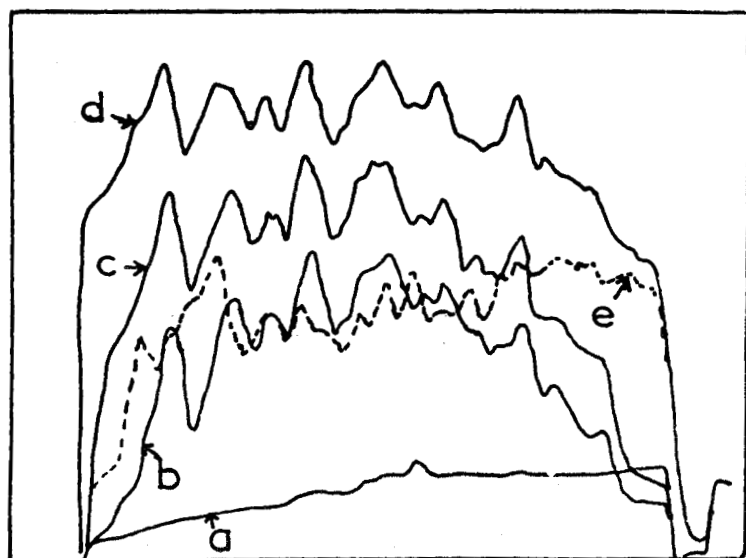
a-  $\tau = 1$  ms

b-  $\tau = 7$  ms

Photo n°8 :

Evolution de l'intensité des nouvelles émissions  
en fonction de  $\tau$

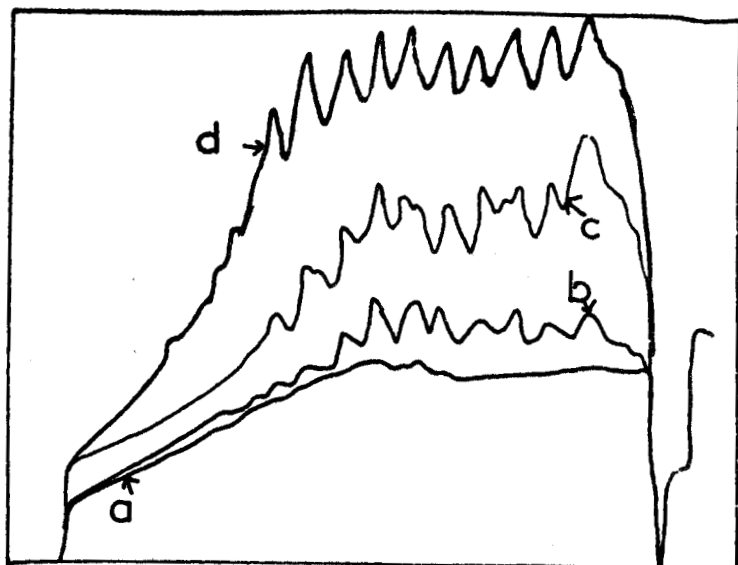




- a - extinction
- b - bleu-nuit
- c - bleu-blanchâtre
- d - pourpre

Photo n°9

Evolution de l'intensité de la bande 4-I  
en fonction de  $P_{O_2}$



- a - extinction
- b - bleu-nuit
- c - bleu-blanchâtre
- d - pourpre

Photo n°10

Evolution de l'intensité des nouvelles émissions  
en fonction de  $P_{O_2}$



- de la pression d'oxygène

ne ( réaction 2 )

On constate ainsi que l'évolution de l'intensité de la bande (4-1) et des nouvelles émissions est parallèle en fonction des différents paramètres étudiés.

#### IV Interprétation et conclusion

Il semble que l'émetteur responsable des nouvelles émissions soit la molécule NO . Le calcul théorique des nombres d'onde des 6 têtes de la bande (6-3) peut être effectué à partir des valeurs des paramètres spectroscopiques des états  $b^4\Sigma^-$  et  $a^4\Pi$  déduits des mesures de M. BROOK et J. KAPLAN (1) et de M. OGAWA (2).

		: d'après 1 :		: d'après 2 :	
: $b^4\Sigma^-$ :	$w_e$ ( $cm^{-1}$ ) :	1201	:	1246,7	:
:	$w_e x_e$ :	14,1	:	13,3	:
<hr/>					
: $a^4\Pi$ :	$w_e$ ( $cm^{-1}$ ) :	1018	:	1019	:
:	$w_e x_e$ :	11	:	12,8	:

Tableau 2

Ces constantes conduisent respectivement aux valeurs suivantes des longueurs et nombres d'onde de la bande (6-3) :

: D'après 1 :	(nm) :	841,68 :	:	:	:	:	:	833,06 :
:	( $cm^{-1}$ ) :	11880 :	:	:	:	:	:	12004 :
<hr/>								
: D'après 2 :	(nm) :	840,76 :	839,2 :	837,38 :	835,55 :	833,6 :	832,35 :	:
:	( $cm^{-1}$ ) :	11894 :	11916 :	11942 :	11968 :	11996 :	12014 :	:

Tableau 3

Les émissions observées se situent dans le domaine de nombres d'onde de la bande (6-3) mais nous observons 12 têtes de bandes au lieu de 6. Nous proposons l'attribution des nouvelles émissions à la bande (6-3) de la transition  $b^4\Sigma^- \rightarrow a^4\Pi$  de NO. En effet l'énergie

de dissociation de NO ( $X^2\Pi$ ) est de  $52634 \text{ cm}^{-1}$  (38)(16) et celle correspondant à la zone d'intersection des courbes d'énergie potentielle des états  $a^4\Pi$ ,  $b^4\Sigma^-$  et  $c^2\Pi$  est voisine de  $53250 \text{ cm}^{-1}$  (16) ( cf figure 6 page 16 ). Il est possible de calculer à l'aide des travaux de D. VICHON et coll d'une part et de R.P. FRUEHOLZ et coll d'autre part une valeur approximative de l'énergie de l'état  $b^4\Sigma^-_{v=6}$ . Celle-ci est de  $53074 \text{ cm}^{-1}$ . On constate donc que l'énergie du niveau  $v=6$  correspond à la zone d'intersection précédemment citée. La structure de la bande (6-3) de la transition  $b^4\Sigma^- \rightarrow a^4\Pi$  pourrait être très différente de celles issues des niveaux vibrationnels  $v'=1$  à 5 car elle est émise à partir de l'état  $b^4\Sigma^-_{v'=6}$  qui se situe dans le voisinage de l'intersection de préassociation à partir des atomes N( $^4S$ ) et O( $^3P$ ).

Dans des publications qui sont postérieures à notre travail, R.P. FRUEHOLZ et coll (40) détectent par spectroscopie par impact d'électrons des bandes appartenant aux systèmes  $X^2\Pi \rightarrow a^4\Pi$  et  $X^2\Pi \rightarrow b^4\Sigma^-$  de NO. Ils caractérisent des émissions issues des niveaux  $v'=0$  à 9 pour l'état  $b^4\Sigma^-$  de NO et  $v'=4$  à 8 pour l'état  $a^4\Pi$  de NO. D. VICHON et coll détectent en plus des bandes citées précédemment des émissions issues des niveaux  $v''=2, 3, 11, 13, 15$  et  $17$  de NO  $a^4\Pi$ . Ces mêmes auteurs en déduisent la position énergétique de chacun des niveaux des états  $a^4\Pi$  et  $b^4\Sigma^-$ . Comparant leurs résultats avec les spectres des émissions de la transition  $b^4\Sigma^- \rightarrow a^4\Pi$  de NO, ils proposent que le classement vibrationnel de l'état  $b^4\Sigma^-$  soit relevé d'une unité par rapport à celui de F.R. GILMORE. Indépendamment des auteurs précédents, I.M. CAMPBELL et R.S. MASON (41) ont adopté cette même numérotation vibrationnelle. Les résultats de D. VICHON et coll confirment notre attribution des nouvelles émissions à la bande (6-3) du système d'OGAWA qu'ils caractérisent à  $837,6 \text{ nm}$ .

### CONCLUSION

L'utilisation d'un dispositif de détection par spectrométrie multicanale, particulièrement adapté pour le proche infrarouge, domaine spectral de la transition  $b^4\Sigma^- \rightarrow a^4\pi$  de NO nous permet de caractériser douze nouvelles émissions dont les longueurs d'onde sont comprises entre 833,1 et 841,8 nm. Elles sont attribuées à la bande (6-3) de ce système. Les travaux de D. VICHON et coll., postérieurs à notre étude confirment cette interprétation.

L'exploration ultérieure d'un plus large domaine spectral pourrait conduire à de nouvelles observations, en particulier la détection des bandes (6-0), (6-1), (6-2) pourrait fournir des informations supplémentaires sur la structure des bandes issues du niveau vibrationnel  $v = 6$  de l'état  $b^4\Sigma^-$  proche de la limite de dissociation de NO. L'analyse rotationnelle des bandes d'OGAWA permettrait en outre d'accéder aux valeurs des constantes rotationnelles des états quartets  $b^4\Sigma^-$ ,  $a^4\pi$  qui n'ont pas encore été calculées à ce jour.

### C H A P I T R E III

#### EFFET DE LONG CONTACT ENTRE L'AZOTE ACTIF ET LE MONOXYDE DE CARBONE : ETUDE SPECTROSCOPIQUE

##### I) Introduction

L'azote activé par une décharge microonde donne naissance à l'émission d'une chimiluminescence de couleur jaune, de longue durée de vie connue sous le nom de luminescence de LEWIS RAYLEIGH (L.R.). Elle est due à l'émission du 1er système positif de l'azote qui correspond à la transition  $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$ . Le mécanisme de l'azote activé n'est pas encore bien établi et certaines divergences subsistent au sujet des processus de transfert d'énergie qui se produisent après la recombinaison des atomes d'azote.

L'addition de gaz étrangers à l'azote activé constitue une des méthodes susceptibles de contribuer à élucider son mécanisme. Les gaz étrangers ont des efficacités différentes, au cours des changements d'états induits par collisions, des processus de relaxation rotationnelle et vibrationnelle et des mécanismes de désactivation électronique. Celles-ci conduisent à l'observation de modification dans la répartition d'intensité de la distribution vibrationnelle de l'état  $B^3\Pi_g$ .

Nous nous sommes particulièrement intéressé à l'addition de CO à l'azote activé. En effet, cette molécule est isoélectronique de  $N_2$  et en tant que telle, l'étude de son influence sur les processus de transfert énergétique dans l'azote activé doit pouvoir contribuer à la connaissance des mécanismes complexes impliqués dans ce dernier.

L'étude de la réaction CO - Azote activé nous a permis de démontrer que la diminution de population des niveaux vibrationnels élevés de  $N_2$  ( $B^3\Pi_g$ ) constatée par de nombreux auteurs, ne correspond qu'à l'étape initiale du mécanisme réactionnel. Aussi l'étude des phases ultérieures nous a permis de mettre en évidence un comportement inattendu des niveaux vibrationnels élevés de  $N_2$  ( $B^3\Pi_g$ ).

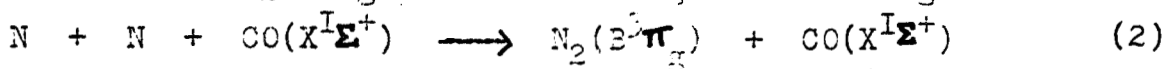
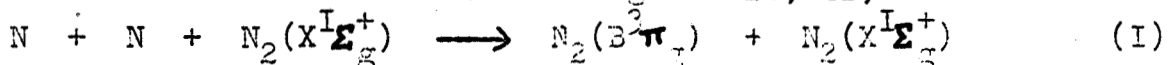
## II) Rappels bibliographiques

L'addition de CO à l'azote activé a fait l'objet de nombreux travaux (42) (43). S'il semble acquis que cette réaction provoque une modification de l'intensité et de la répartition vibrationnelle du premier système positif de l'azote ainsi que l'apparition d'émissions caractéristiques de CO, la présence des émissions de CN et de NO en tant que produits réactionnels est très controversée et il est probable que la diversité des conditions expérimentales en soit la cause.

### 1) Influence de l'addition de CO à l'azote activé sur les émissions caractéristiques de la luminescence de LR.

L'addition à l'azote activé de gaz autres que l'argon et l'hélium provoque une diminution de l'intensité de la luminescence de L.R. beaucoup plus importante que celle qui pourrait être due à un simple effet de dilution. K.D. BAYES et G.B. KISTIAKOWSKI (44) observent que cette diminution très importante avec  $NH_3$  est beaucoup plus faible avec  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ . L'addition d'argon et d'hélium provoque une augmentation de l'intensité du premier système positif de l'azote mais le maximum est déplacé du niveau II vers le niveau 8. Les émissions issues de  $v = I2$  sont essentiellement absentes. R.A. YOUNG confirme ces observations et formule l'hypothèse que l'azote ne désactive pas fortement le niveau  $v = I2$  ou favorise plus sa formation que sa destruction (45). L'évolution de l'intensité de la luminescence de L.R. n'a été effectuée par les différents auteurs (46) (47) que pour des temps de contact CO - azote activé inférieurs ou égaux à 40 ms. Dans ces conditions ceux-ci caractérisent toujours une diminution de l'intensité de la postluminescence.

B.G. BRUNETTI et coll (42) attribuent la désactivation des niveaux vibrationnels  $v' = I2, II, IO$  de  $N_2 (B^3\Pi_g)$  observée par addition de CO à  $N_2^*$  à une efficacité du mécanisme I supérieure à celle du mécanisme (2) et à un transfert d'énergie de  $N_2 (B^3\Pi_g)_{v = I2, II, IO}$  vers  $CO (X^I\Sigma^+)$



### 2) Autres émissions

Par addition de CO à l'azote actif des émissions caractéristi-



ques de CO, CN et parfois de NO sont caractérisées.

K.R. JENNINGS et J.W. LINNETT (48) suggèrent que les bandes de NO qu'ils détectent dans le spectre réactionnel proviennent de la présence de traces d'oxygène dans l'azote plutôt que d'une réaction chimique de CO avec N<sub>2</sub>. Nous n'avons pas pu dans notre étude caractériser de façon univoque la présence de cet émetteur aussi nous ne rappelons que les résultats signalés dans la littérature concernant les émissions de CN et de CO.

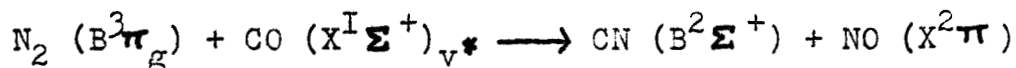
#### a) Emissions dues à CN

La présence d'émissions caractéristiques de CN dans la réaction azote activé - CO fait l'objet de nombreuses controverses.

N. LEGAY - SOMMAIRE et F. LEGAY (49) étudient l'influence du degré de pureté de CO et de la distance "d" séparant la décharge de la zone de mélange sur l'intensité des émissions de CN. Ils constatent que celle-ci est maximale pour une faible valeur de "d" et par l'utilisation de CO d'un haut degré de pureté.

Il semble que l'influence du paramètre "d" soit à l'origine des divergences relatives aux émissions de CN constatées dans la littérature. G.B. KISTIAKOWSKI et G.G. VOLPI (50) ne détectent pas CN par addition de CO soigneusement purifié à l'azote activé ; par contre B.G. BRUNETTI et coll (42) signalent la présence du système violet de CN.

A.T. STAIR, J.P. KENNEALY et R.E. MURPHY (46) observent l'évolution de l'intensité des émissions de CN en fonction du temps de contact  $\tau$  entre CO et l'azote activé : - pour  $\tau = 40$  ms, ils ne détectent que le système violet  $B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$  de CN et émettent l'hypothèse que CN ( $B^2\Sigma$ ) est formé dans la réaction :



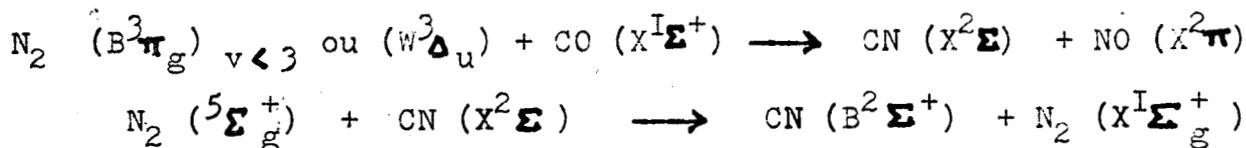
Cette dernière peut être responsable de la diminution d'intensité de la luminescence de L.R. notée par addition de CO pour des temps de contact courts.

- pour  $\tau \approx 400$  ms, les systèmes violet et rouge ( $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma$ ) de CN sont présents. Ils notent un renforcement de l'intensité du système violet de CN. Des collisions avec les parois semblent responsables de la formation de CN ( $A^2\Pi$ ).

R. JOECKLE et M. PEYRON (51) caractérisent également la présence de CN

(B<sup>2</sup>Σ) et CN (A<sup>2</sup>π). Selon ces auteurs CN n'est pas responsable de la désexcitation des niveaux de vibration de CO dépeuplés par rapport à la distribution de Boltzmann. L'excitation de CN (B<sup>2</sup>Σ) et CN (A<sup>2</sup>π) pourrait être due aux niveaux supérieurs à v = 4 de CO (X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)<sub>v\*</sub>.

Plus récemment R.A. YOUNG et W. MORROW (52) suggèrent que CN est formé par des mécanismes mettant en jeu les états électroniques N<sub>2</sub> (B<sup>3</sup>π<sub>g</sub>)<sub>v < 3</sub> et N<sub>2</sub> (W<sup>3</sup>Δ<sub>u</sub>)<sub>v = 0</sub> et est excité par un transfert d'énergie à partir de N<sub>2</sub> (5Σ<sup>+</sup><sub>g</sub>) :



#### b) Emissions dues à CO

L'émission du 4ème système positif de CO : Λ<sup>I</sup>π → X<sup>I</sup>Σ sortant de notre domaine d'étude spectroscopique (λ < 280 nm), nous ne mentionnons que les résultats concernant :

- les systèmes triplets de CO d<sup>3</sup>Δ → a<sup>3</sup>π et e<sup>3</sup>Σ<sup>-</sup> → a<sup>3</sup>π
- les émissions IR dues à CO (X<sup>I</sup>Σ<sup>+</sup>)<sub>v\*</sub>

#### A) Systèmes triplets de CO

M.F. GOLDE et B.A. THRUSH (43) observent un comportement général identique pour les 2 émissions de CO triplet, noté CO (T), ce qui suggère un même mécanisme de formation. Leurs intensités sont fonction du carré de la concentration en atomes d'azote. Cette relation est en accord avec une excitation de CO (T) à partir des hauts niveaux vibrationnels de N<sub>2</sub> (B<sup>3</sup>π<sub>g</sub>)

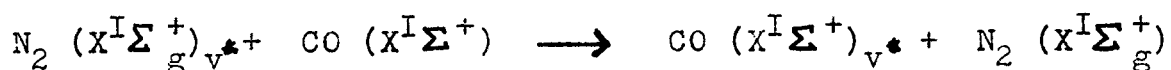


La variation linéaire de l'émission de CO (d<sup>3</sup>Δ) avec [N]<sup>2</sup> est confirmée par B.G. BRUNETTI et coll (42). Selon ces auteurs l'état (d<sup>3</sup>Δ) de CO est peuplé par un mécanisme de transfert énergétique suivant immédiatement la recombinaison à 3 corps des atomes d'azote.

#### B) Emissions IR dues à CO (X<sup>I</sup>Σ<sup>+</sup>)<sub>v\*</sub>

Le mélange azote activé-CO produit une chimiluminescence infrarouge qui provient des molécules CO vibrationnellement excitées. Elles

sont portées à des niveaux de vibration élevés par des échanges d'énergie lors de collisions avec des molécules d'azote vibrationnellement excitées :



Par addition de CO à l'azote activé, N. Legay Sommaire et F. Legay étudient l'influence de paramètre "d" sur les émissions de CO,  $\tau$  ayant une faible valeur et étant maintenu constant. Une augmentation de d provoque une diminution de l'intensité globale mais quelquesoit d, la répartition des niveaux vibrationnels excités de CO est toujours boltzmanienne et la température de vibration demeure inchangée et égale à 4600 K. Celle-ci est également indépendante de la pression partielle de CO. Selon ces auteurs, il est également probable que les molécules d'azote se répartissent suivant un équilibre de Boltzmann qui est atteint en un temps très court, inférieur à  $10^{-2}$  s. La désexcitation vibrationnelle par collisions des molécules entre elles ne joue aucun rôle.

Ces résultats concernant l'influence de la pression partielle de CO et du paramètre "d" sont en contradiction avec ceux de J.P. KENNEALY et coll (53) qui signalent une diminution de la température vibrationnelle de CO lorsque la pression partielle de CO est augmentée sans autre changement des conditions opératoires : pression d'azote et puissance du générateur microonde constantes. Ils notent un comportement analogue avec "d" et interprètent cette observation par une relaxation de  $\text{N}_2$  sur les parois avant que celui-ci ne se mélange avec CO. Notons que l'addition de CO à l'azote activé s'effectue toujours après la luminescence rose. Ils étudient également l'influence de  $\tau$  sur la température vibrationnelle de CO et observent qu'elle augmente en même temps que  $\tau$ . Leur étude ne porte que sur les niveaux vibrationnels  $v < 10$  et dans ce cas les températures vibrationnelles sont inférieures à 5000 K

R. JOECKLE et M. PEYRON (54) caractérisent des niveaux vibrationnellement excités de CO jusqu'à  $v = 28$  et étudient le mélange azote activé-CO en fonction de  $\tau$  (51). CO est ajouté dans la luminescence rose, la distance décharge-zone d'observation est maintenue constante aussi une augmentation de  $\tau$  entraîne une diminution de "d" et les observations de ces auteurs correspondent à la superposition de ces 2 effets. Pour de faibles valeurs de  $\tau$ , la distribution vibrationnelle des niveaux excités de CO est presque boltzmanienne et il est vraisemblable que

celle de l'azote le soit aussi. Elle le reste tant que la relaxation du système n'est pas trop importante et que le processus prédominant est l'excitation vibrationnelle de CO. Par augmentation de  $\tau$  ou de  $P_{CO}$ , ils observent un dépeuplement des niveaux intermédiaires de CO. Une température vibrationnelle caractérise les bas niveaux et une autre les hauts niveaux. Lorsque  $\tau$  ( ou  $P_{CO}$ ) augmente, la première décroît et la seconde croît. En résumé, la population des niveaux vibrationnels élevés requiert un certain temps de réaction entre CO et l'azote activé. Pour  $\tau = 46$  ms,  $P_{N_2} = 3$  torr et  $P_{CO} = 0,19$  torr, la température locale de vibration est maximale pour  $v' = 16$ . Sa valeur atteint 20000 K. De telles températures locales de vibration donne lieu à un effet Laser résultant d'inversion partielle de population.

### III) Etude spectroscopique

L'étude de la réaction de CO sur l'azote activé comporte une première partie : " Etude spectroscopique " où les différents émetteurs présents dans cette réaction sont caractérisés. L'influence fondamentale sur ces émissions de temps de contact entre CO et l'azote activé est mis en évidence.

Dans une deuxième partie : " Etude cinétique " nous avons étudié l'évolution des concentrations des différents émetteurs en fonction de certains paramètres expérimentaux, aussi l'étude spectroscopique qui fait l'objet de ce chapitre n'a-t-elle pas été effectuée dans les conditions expérimentales permettant d'optimiser les concentrations des différents émetteurs.

#### 1) Dispositifs expérimentaux

Le dispositif expérimental utilisé est celui décrit dans le chapitre V paragraphe III . La distance entre la décharge et la zone d'observation est maintenue constante et égale à 3,7 m. L'évolution spectrale de la chimiluminescence est étudiée pour des admissions de CO à des distances variables de la décharge. Pour éviter les effets de la lumière parasite, 2 coudes séparent toujours cette dernière du conduit d'arrivée de CO. Le temps de contact  $\tau$  défini dans le chapitre V paragraphe III varie de 0 à 40 ms. On observe donc la résultante de 2 effets :

- une variation du temps de contact
- une variation de la distance "d" entre la décharge et le conduit

d'arrivée de CO. Ainsi dans cette étude quand  $\tau$  augmente, "d" diminue.

Le spectre de la chimiluminescence de la réaction azote actif- CO est enregistré par deux systèmes de détection différents :

a) par spectroscopie classique ( cf chap V paragraphe VI,1 )

Ce dispositif présente l'avantage d'enregistrer tout le spectre de la réaction pour un domaine spectral compris entre 380 et 490 nm et d'obtenir une information sur les rapports d'intensité des différentes émissions observées.

b) par spectrométrie multicanale ( cf chap V paragraphe VI,3 )

La rapidité d'exploitation des résultats et la sensibilité de détection due pour une large part au tube intensificateur d'images à galettes de microcanaux place ce dispositif parmi les plus performants. Il permet par la visualisation instantanée du spectre sur le moniteur de télévision d'optimiser les nombreux paramètres dont dépend l'intensité d'une émission donnée. Ce spectromètre est adapté pour l'étude du domaine spectral 450 à 900 nm.

## 2) Détection des différents émetteurs

L'émission du premier système positif  $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$  de l'azote est enregistrée puis analysée grâce au dispositif de spectrométrie multicanale. L'enregistrement de la chimiluminescence est effectué dans les conditions opératoires suivantes :

- la pression est environ de 4,4 torr.
- la pression partielle de CO de 0,6 torr.
- la puissance développée par le magnétron de 100 Watts.

La dispersion est de 0,25 nm/mm vers 580 nm. Afin d'avoir la meilleure résolution possible et le signal maximum, nous avons déterminé que l'ouverture maximale de la fente d'entrée du spectrographe est de 0,4 mm.

Pour chaque domaine spectral étudié, nous prenons les photographies des émissions suivantes :

- les raies de référence seules. L'argon, le néon, le cadmium et le mercure servent de repères de longueur d'onde.

- L'azote activé. Afin de s'assurer de la reproductibilité du phénomène, on effectue une superposition de plusieurs spectres décalés sur l'écran de l'oscilloscope et obtenus après plusieurs intégrations.

- L'azote activé et les raies de référence.

- L'azote activé + CO dans les mêmes conditions que la photographie précédente.

- L'azote activé + CO ainsi que les raies de référence.
- L'azote activé seul de façon à s'assurer de la stabilité du signal durant toute la durée de la mesure.
- Le bruit de fond obtenu en fermant la fente d'entrée du spectromètre . Celui-ci correspond au bruit de fond intrinsèque de la chaîne de détection.

Le spectre de la chimiluminescence en fonction de  $\tau$  évolue de manière inattendue entre  $\tau \approx 0$  et 40 ms.

a) temps de contact  $\tau \approx 0$

Pour des temps de contact très courts (arrivée de CO au niveau de la zone d'observation), on constate que les bandes issues des niveaux vibrationnels de l'état  $B^3\Pi_g$  compris entre 6 et 9 n'ont pas leur intensité sensiblement modifiée par addition de CO. Par contre celles émises à partir des niveaux  $v' = 10, 11$  subissent dans les mêmes conditions une diminution importante d'intensité. Celle-ci est moins marquée pour les émissions provenant du niveau  $v' = 12$ , voisin de la limite de pré-dissociation.

b) temps de contact  $\tau = 40$  ms

Pour un temps de contact plus long, l'addition de CO à l'azote activé provoque une exaltation importante de l'intensité des émissions provenant des niveaux  $v' = 6$  à 12. Celle-ci est particulièrement marquée pour le niveau  $v' = 12$  dont la population est favorisée par rapport à celle du niveau  $v' = 11$ .

Les photographies 1, 2 et 3 page 40 représentent les bandes (12-8), (11-7) et (10-6) du premier système positif de l'azote, enregistrées :

- 1 : sans addition de CO à l'azote activé.
- 2 : avec addition de CO au niveau de la zone d'observation
- 3 : avec addition de CO pour un temps de contact de l'ordre de 40 ms.

c) temps de contact compris entre 0 et 40 ms

Les résultats spectroscopiques indiquent une évolution progressive entre les 2 cas extrêmes cités ci-dessus.

d) temps de contact légèrement supérieur à 40 ms

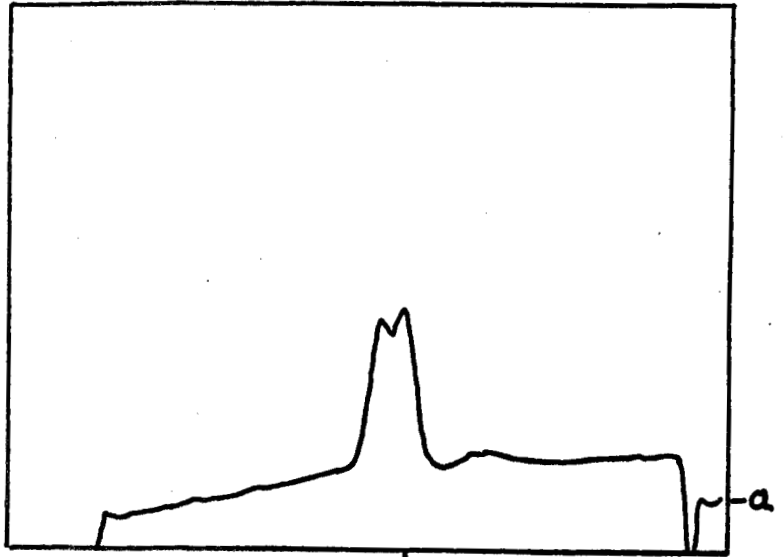
On ne constate pour des valeurs de  $\tau = 40$  ms aucune modification spectroscopique importante.



574,51 Bande 11.7  
1<sup>er</sup> système positif  
de N<sub>2</sub> 594,50

Photo n°1

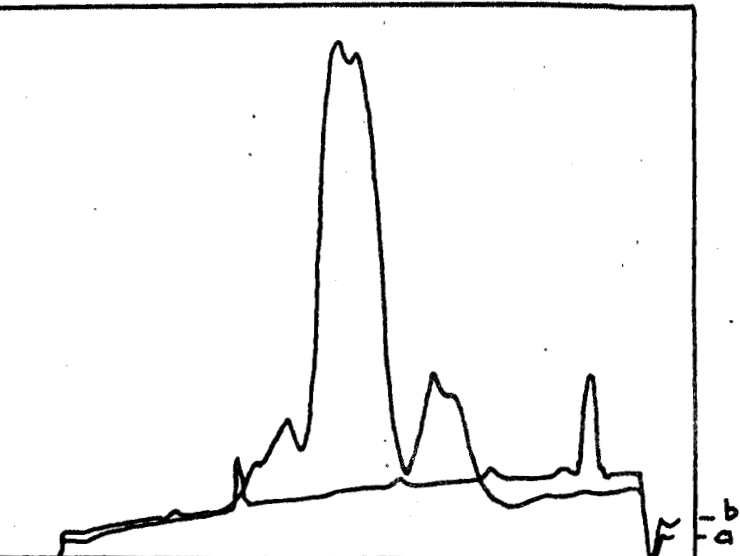
- a - Ne
- b - N<sub>2</sub> seul



Bande 11.7  
1<sup>er</sup> système positif  
de N<sub>2</sub>

Photo n°2

- a - N<sub>2</sub> + CO ( $\tau$  # 1 ms)



574,51 12-8 11-7 10-6  
1<sup>er</sup> système positif  
de N<sub>2</sub> 594,50

Photo n°3

- a - Ne
- b - N<sub>2</sub> + CO ( $\tau$  = 40 ms)



L'étude par spectroscopie classique de spectre de la réaction de l'azote activé sur CO a mis en évidence la présence des systèmes  $d^3\Delta \rightarrow a^3\pi$  et  $e^3\Sigma^- \rightarrow a^3\pi$  de CO d'une part et du système violet  $B^2\Sigma^- \rightarrow X^2\Sigma^-$  de CN d'autre part. La zone spectrale étudiée couvre le domaine 380 à 490 nm. Les différentes caractéristiques opératoires sont les suivantes :

- le temps de contact azote- CO est de 40 ms.
- la pression d'azote est fixée à 4,2 torr, et la puissance du générateur microonde est de 100 Watts ; la pression de CO est de 0,8 torr.
- le temps de pose est de 4 heures quelquesoit la zone spectrale étudiée.
- la fente d'entrée du spectrographe est ouverte à 0,35 mm.

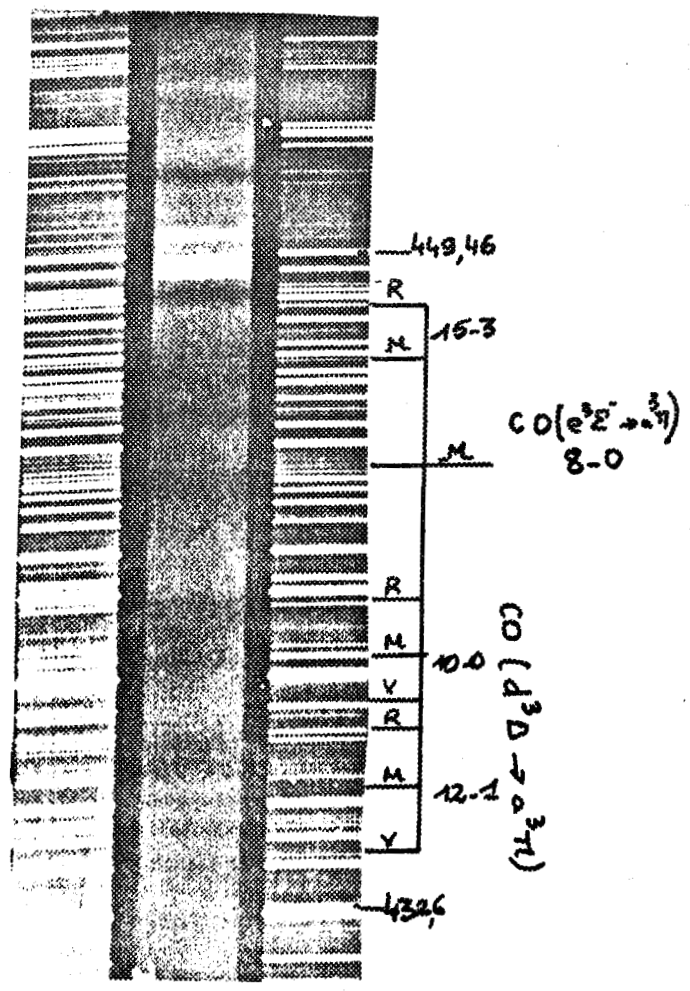
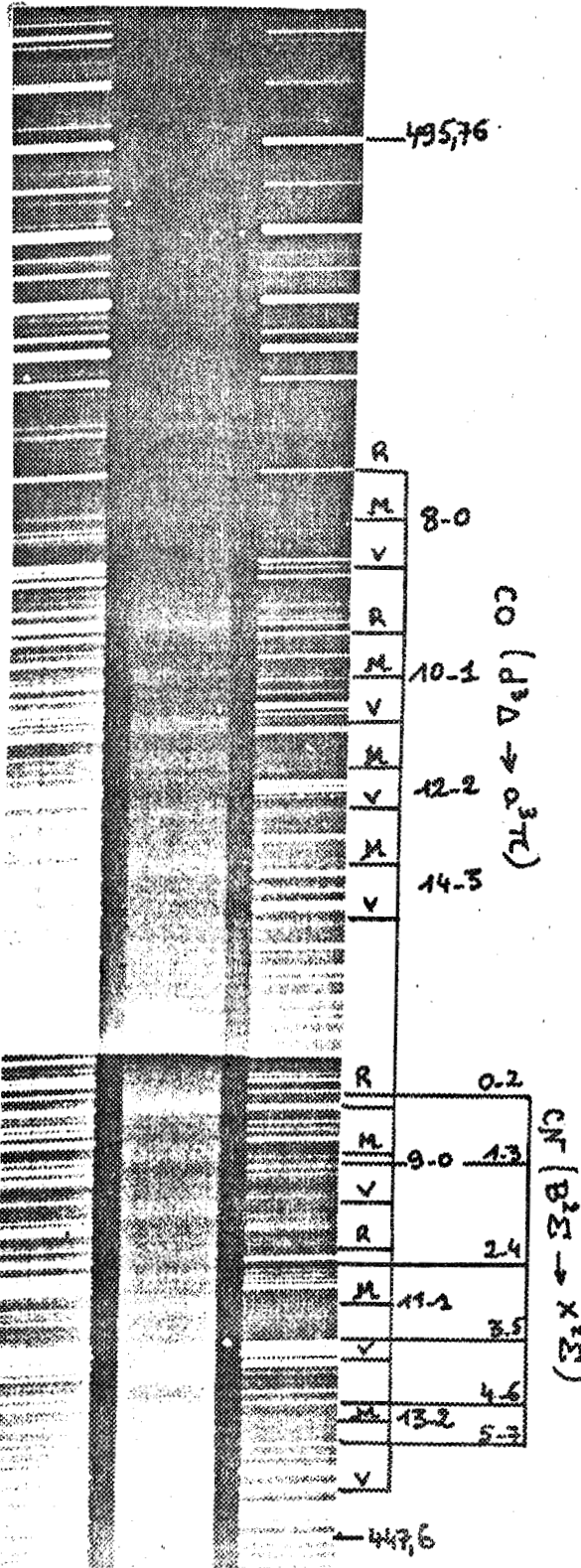
Les spectres de la réaction figurent page 42 . Nous observons le système triplet  $d^3\Delta \rightarrow a^3\pi$  de CO avec une intensité importante. Pour le système de Herman  $e^3\Sigma^- \rightarrow a^3\pi$  de CO, des divergences apparaissent dans la littérature au sujet du classement vibrationnel (42) (55). La nomenclature utilisée dans ce travail est celle de B.G. Brunetti et coll. (42). Seule est identifiée de manière univoque car exempte de tout recouvrement la bande (4-0) de ce système.

Huit têtes de bandes, dégradées vers le rouge, inconnues jusqu'ici sont caractérisées aux nombres d'onde suivants : 21150, 21195, 21271, 21445, 22963, 23403, 23471, 23508  $\text{cm}^{-1}$  . Le calcul théorique du nombre d'onde de certaines bandes du système triplet de CO peut être effectué à partir des paramètres spectroscopiques des états  $d^3\Delta$  ,  $a^3\pi$  (56).

	$w_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ ); $w_e x_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ ):		
$d^3\Delta$	1137,79	7,624	Tableau I
$a^3\pi$	1739,25	14,47	

Nous attribuons certaines des têtes de bandes au système  $d^3\Delta \rightarrow a^3\pi$  de CO ( cf tableau 2 page 43). Les trois dernières émissions situées à 23403, 23471 et 23508  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées à la bande (8-0) du système  $e^3\Sigma^- \rightarrow a^3\pi$  de CO dont seule la tête située vers le rouge a été détectée antérieurement à 23414  $\text{cm}^{-1}$  par R. et L. HERMAN (57).





Spectres de la chimiluminescence observée dans la réaction de l'azote activé avec CO



$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\bar{\nu}$ calculé (cm <sup>-1</sup> )	attribution
21150	21141	(10-1) <sub>v</sub>
21195	21202	(12-3) <sub>r</sub>
21277	21282	(12-2) <sub>m</sub>
21445	21446	(14-3) <sub>m</sub>
22963	22963	(12-1) <sub>m</sub>

Tableau 2

Les indices v, r et m désignent respectivement la tête de la bande située vers le violet, vers le rouge et la troisième tête de la structure triplet.

Outre les émissions dues à CO (T), nous identifions aussi (cf spectres 1 et 2, page 42) la présence du système violet  $B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$  de CN. Nous ne détectons pas le système rouge  $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma$  de CN. Le système violet de CN est émis d'une manière intense avec une forte excitation vibrationnelle qui permet l'observation des bandes de queue de CN. Nous caractérisons également des anomalies d'intensité dans le voisinage des séquences  $\Delta v = 0, -1, -2$  de ce même système violet de CN. Après la séquence  $\Delta v = -2$  dont toutes les têtes connues sont observées, apparaît une bande intense à 449,3 nm. La bande (5-6) à 451,2 nm de la séquence  $\Delta v = -1$  présente un renforcement d'intensité. Enfin dans le voisinage de la séquence  $\Delta v = 0$ , nous détectons une émission à 384,6 nm. Ces anomalies d'intensité ont été découvertes antérieurement par O. DESSAUX (58) dans les réactions chimiluminescentes du diazométhane avec des atomes libres (59) et attribuées à la production de CN dans un niveau vibrationnel élevé conduisant à une zone de perturbation entre les états  $B^2\Sigma$  et  $A^2\Pi$  de ce radical.

## C H A P I T R E I V

### EFFET DE LONG CONTACT ENTRE L'AZOTE ACTIF ET LE MONOXYDE DE CARBONE : ETUDE CINETIQUE

Dans le but de préciser les mécanismes réactionnels impliqués dans la réaction de CO sur l'azote activé nous avons étudié l'évolution des concentrations des espèces  $N(^4S)$ ,  $N_2 (B^3\Pi_g)$ ,  $CO (d^3\Delta, e^3\Sigma^-)$  et  $CN (B^2\Sigma)$  en fonction de différents paramètres tels que : la pression, le temps de contact  $\tau$ , etc...

La résonance paramagnétique électronique (RPE), la titration par NO et la spectroscopie de masse sont les principales méthodes de mesure des concentrations des atomes d'azote  $N(^4S)$ . Notre choix s'est porté sur les deux premières.

#### I) Comparaison des différentes méthodes de mesure de concentration des atomes $N(^4S)$ .

Des études comparatives des résultats obtenus par RPE et par la titration par NO dénotent qu'il existe des divergences importantes portant sur la fiabilité de ces méthodes. A.A. WESTENBERG et N. DE HAAS (60) d'une part et C.C. MAC DONALD et R.J. GOLL (61) d'autre part trouvent une excellente correspondance entre les concentrations en atomes d'azote  $N(^4S)$  obtenues par ces techniques. Par contre H. VON WEYSSENHOFF et M. PATAPOFF (62) constatent que le rapport des concentrations d'atomes d'azote mesurés par la titration par NO et par la RPE varie de 1,04 à 1,66 pour des pressions d'azote activé comprises entre 2,11 et 7,46 torr dans un montage où les vitesses d'écoulement sont relativement élevées. Ils suggèrent que :

- la méthode de titration par NO n'est valable que si la distance entre la décharge et le point de titration est suffisamment longue pour permettre la désactivation d'espèces excitées pouvant avoir une influence sur la titration.

- la RPE est assujettie à des erreurs systématiques telles que la saturation du signal RPE...

Ils estiment en outre que la précision des différentes mesures de concentrations des atomes d'azote est approximativement de 5 % pour les

2 méthodes.

1) Conditions expérimentales de mesure de  $N(^4S)$  par RPE

La mesure des concentrations relatives de  $N(^4S)$  par RPE nécessite certaines précautions. Deux des plus importantes mentionnées dans la littérature (63) (64) ont trait, d'une part à la vérification de la "non saturation" du signal RPE, d'autre part à la relaxation de spin de  $N(^4S)$ . Il convient à cet égard de s'assurer que les atomes d'azote atteignent la cavité RPE après avoir atteint leur équilibre magnétique.

a) Vérification de la "non saturation" du signal RPE

Avant d'exploiter tout enregistrement il convient de vérifier que l'on ne se trouve pas dans les conditions de saturation du signal RPE. L'amplitude du signal RPE est proportionnelle à la racine carré de la puissance du klystron.

$$I \propto \sqrt{W}$$

Une variation de l'atténuation de x dB entraîne une diminution de la puissance d'un facteur  $10^{0,1x}$ .

L'intensité de 2 signaux enregistrés avec une différence d'atténuation de x dB suit la loi :

$$I_1/I_2 = \left( \frac{W_1/W_2}{10^{0,1x}} \right)^{1/2} = 10^{0,1x/2}$$

On réalise l'enregistrement du signal RPE des atomes d'azote pour 3 atténuations différentes, toutes autres conditions de détection restant fixes.

	atténuation(dB)	I ( mm )
a	50	136
b	49	151
c	46	215

Tableau I

On constate que les rapports d'intensité reportés dans le tableau 2 sont très proches des valeurs théoriques.

: Ecart ( dB)	: Rapport des I	: Rapport
:	: calculé	: théorique
: I	: I,II	: I,I2
: 4	: I,58	: I,58

Tableau 2

Nous effectuons donc les enregistrements dans les conditions suivantes :

- atténuation : 50 dB
- constante de temps : 0,5 s
- gain :  $2 \times 10^3$
- modulation : 0,25
- valeur du champ magnétique : 3369 Gauss

b) Influence sur le signal RPE des atomes d'azote de l'addition de traces de  $O_2$  ou de NO sur l'azote activé

De récentes études RPE ont montré que l'addition de traces de NO (64) ou d'oxygène (64) (65) à l'azote activé ( l'azote passant dans la décharge ayant été préalablement purifié ) augmente l'intensité du signal RPE des atomes d'azote. R.L. BROWN et W. BRENNEN (64) interprètent cette exaltation par le fait que les atomes d'azote, possédant un long temps de relaxation de spin, arrivent dans la cavité RPE avant d'avoir atteint leur équilibre magnétique. C.J. ULTEE (65) suggère que l'addition de ces gaz à l'azote activé diminue le temps de relaxation de spin des atomes d'azote et permet au signal RPE d'approcher son amplitude maximum non saturée.

L'azote que nous utilisons sans purification préalable contient des traces d'impuretés (  $O_2 \approx 5$  ppm ). L'addition à l'azote activé de traces d'oxygène ou de monoxyde d'azote à une distance de 0,4 m de la décharge provoque une diminution du signal RPE des atomes d'azote. Nous en déduisons que l'équilibre magnétique des atomes d'azote est atteint dans nos conditions expérimentales lorsque ceux-ci arrivent dans la cavité RPE.

De nombreux auteurs s'accordent à penser que l'intensité de la luminescence de L.R. est proportionnelle au carré de la concentration

en atomes d'azote ( cf chapitre I paragraphe III,3) pour une pression d'azote passant dans la décharge comprise entre 2 et 9 torr. Dans ce travail nous supposerons cette relation effectivement satisfaite dans ce domaine de pression. Notre propos est de mesurer la concentration en atomes d'azote en présence de CO. Or parmi les 2 méthodes de mesure de  $N(^4S)$  précédemment citées : la RPE et la titration par NO, seule la première méthode n'apporte aucune perturbation du milieu réactionnel. Nous avons voulu - vérifier qu'en utilisant la RPE comme méthode de mesure de  $N(^4S)$ , la relation  $I_{LR} = k \cdot [N]^2$  est effectivement satisfaite.

- comparer la méthode de mesure de concentration de  $N(^4S)$  par RPE à celle de la titration par NO, en s'étant préalablement assuré qu'en titrant  $N(^4S)$  par NO, on retrouve la relation de proportionnalité entre  $I_{LR}$  et  $[N]^2$ .

## 2) Vérification de la relation $I_{LR} = k \cdot [N]^2$

Les mesures de l'intensité de la luminescence de LR ( $I_{LR}$ ) et du signal des atomes d'azote  $N(^4S)$  par RPE et par titration par NO sont effectuées pour une pression d'azote passant dans la décharge variant de 2 à 9 torr et la puissance développée par le magnétron est fixée à 100 Watts. La détection de l'intensité de la luminescence de LR est effectuée dans les conditions suivantes :

- l'ouverture de la fente d'entrée du monochromateur est de 0,2 mm.

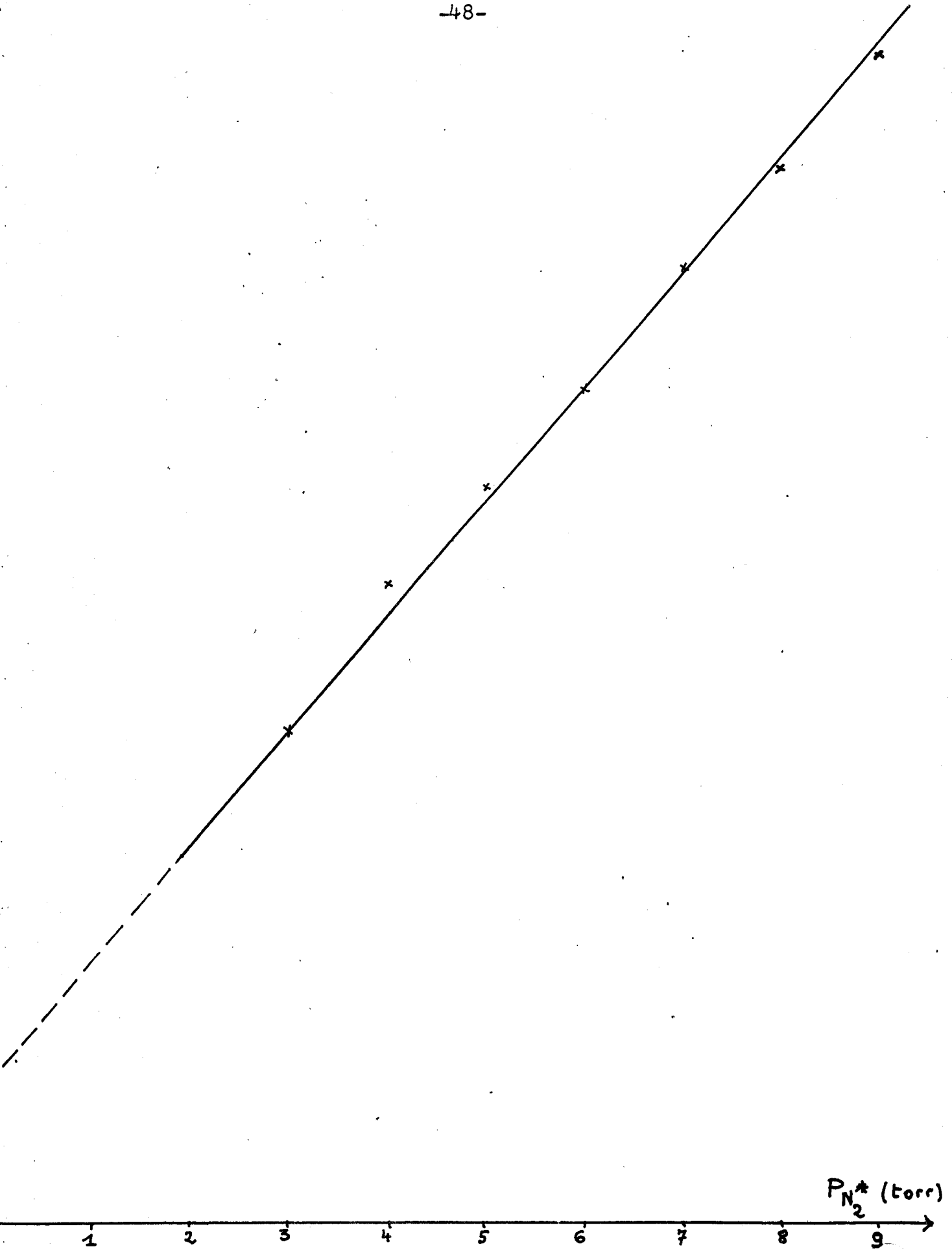
- la tension appliquée au photomultiplicateur est de 1200 Volts.

- l'enregistrement du signal s'effectue à 580,43 nm, longueur d'onde qui correspond à la bande (II-7) du 1er système positif de l'azote.

### a) Mesure de $[N]$ par RPE

Les conditions d'enregistrement du signal RPE des atomes d'azote figurent dans ce chapitre, paragraphe I , a .

La valeur de  $I_{LR}$  indiquée dans le tableau 3 pour  $P_{N_2} = 2$  torr a été obtenue par extrapolation de la droite obtenue en traçant  $I_{LR} = f(P_{N_2}^*)$  (cf courbe 1 page 48). La courbe  $I_{LR} / (I_{RPE})^2 = f(P_{N_2}^*)$  est une droite ( cf courbe 2 page 49 ) dans le domaine de pression étudiée.



Courbe n°I

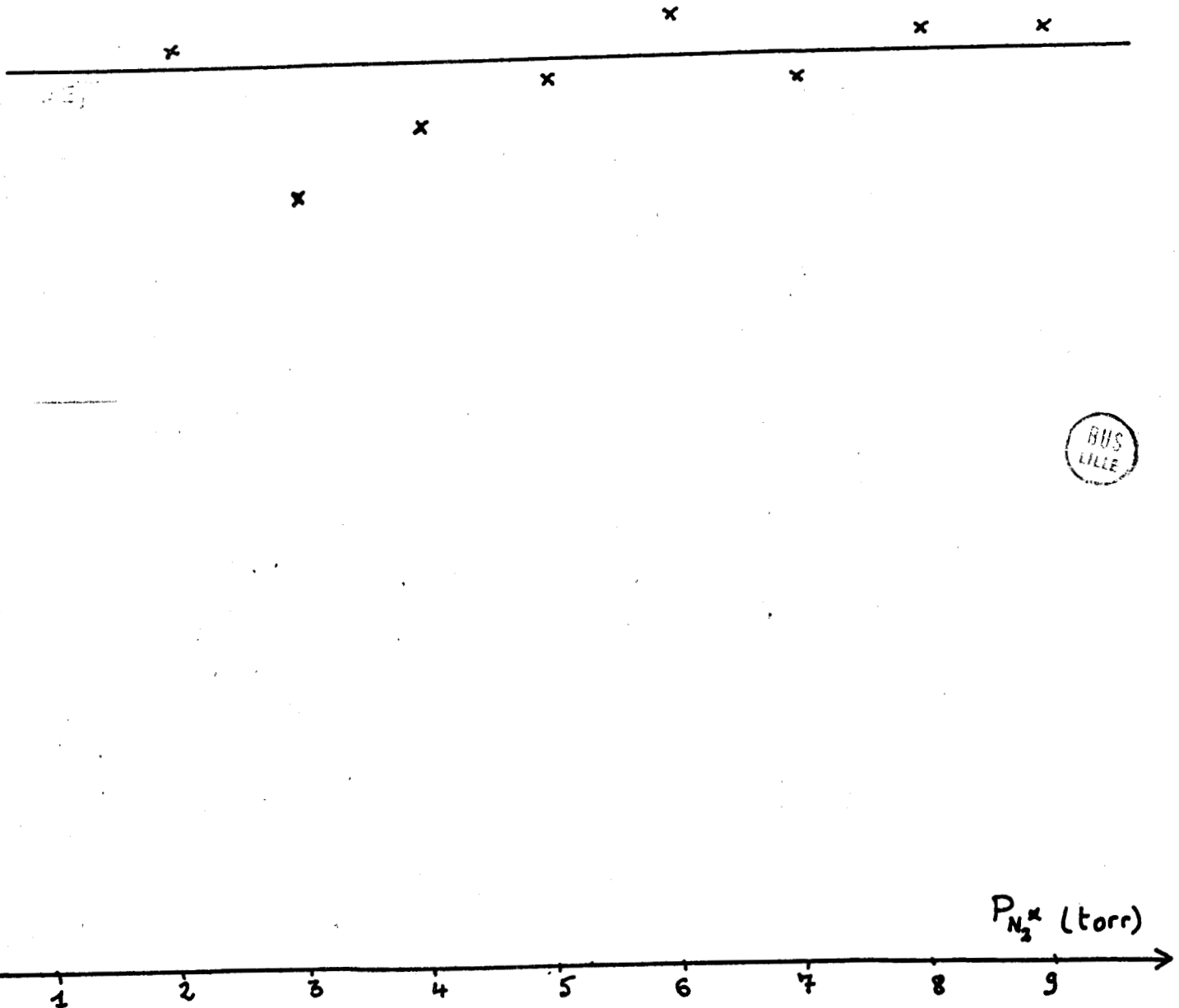
Evolution de l'intensité de la luminescence de L.R.

en fonction de P

$P_{N_2^*}$  (torr)



$$\frac{I_{LR}}{(I_{RPE})^2}$$



Courbe n°2

Evolution de  $I_{LR} / (I_{RPE})^2$  en fonction de  $P_{N_2}$



$P_{N_2}$	2	3	4	5	6	7	8	9
$I_{LR}$	77	100	130	150	170	195	210	220
$I_{RPE}$	102	127	139	145	149	165	167	171
$\frac{I_{LR}}{(I_{RPE})^2} \times 10^3$	7,4	6,2	6,73	7,13	7,66	7,16	7,53	7,52

Tableau 3

La précision obtenue si l'on excepte la valeur pour  $P_{N_2}^* = 3$  torr qui s'écarte de la valeur moyenne est de 8 %. On retrouve bien en utilisant la RPE comme méthode de mesure de la concentration de  $N(^4S)$  la relation  $I_{LR} = k [N]^2$  pour des pressions comprises entre 2 et 9 torr.

b) Mesure de  $[N]$  par titration par NO

Le principe de cette méthode a été développé dans le chapitre II paragraphe II. Le monoxyde d'azote arrive au niveau de la chambre d'observation et on ajuste son débit (noté  $Q_{NO}$ ) de manière à obtenir l'extinction de la luminescence de LR. Dans ces conditions,  $Q_{NO}$  est proportionnel à la concentration des atomes d'azote présents dans la postluminescence. Le tableau 4 présente les résultats de ce dosage.

$P_{N_2}$	2	3	4	5	6	7	8	9
$I_{LR}$	77	100	130	150	170	195	210	220
$Q_{NO}$	0,225	0,250	0,275	0,300	0,325	0,350	0,375	
$(Q_{NO})^2$	351,16	506,25	625	756,25	900	1056,25	1225	1406,25
$\frac{I_{LR}}{(Q_{NO})^2}$	2,2	1,98	2,08	1,98	1,89	1,85	1,71	1,56

Tableau 4

Pour les pressions d'azote  $P_{N_2} = 8$  et  $9$  torr, les valeurs de  $I_{LR} / (Q_{NO})^2$  s'écartent beaucoup de la valeur moyenne calculée :  $2,00$  et ne sont donc pas retenues. La relation  $I_{LR} = k [N]^2$  est vérifiée à une précision de  $10\%$  près pour  $P_{N_2}$  compris entre  $2$  et  $7$  torr.

Les écarts sur  $I_{LR} / (N)^2$  enregistrés par les deux méthodes développées précédemment peuvent être dus à des erreurs de mesure soit sur  $I_{LR}$ , soit sur  $[N]$ .

La divergence des résultats obtenus pour des pressions d'azote supérieures à  $8$  torr fera l'objet d'une étude ultérieure.

c) Comparaison des 2 méthodes de dosage de  $[N]$

Pour 2 pressions d'azote activé, nous calculons le rapport des concentrations d'atomes d'azote mesurées par RPE et par titration par NO ainsi que le pourcentage d'écart pour chacun de ces rapports.

Nous éliminons la valeur correspondant à la pression  $P_{N_2}^* = 3$  torr du tableau 3 ainsi que les valeurs pour  $P_{N_2}^* = 8$  et  $9$  torr du tableau 4.

Les résultats sont consignés dans le tableau 5.

$P_{N_2}$	RPE	NO titration	% d'écart
$2 \rightarrow 4$	1,363	1,333	2
$2 \rightarrow 5$	1,421	1,467	3
$2 \rightarrow 6$	1,461	1,600	9
$2 \rightarrow 7$	1,617	1,733	7
$4 \rightarrow 7$	1,187	1,300	9
$5 \rightarrow 7$	1,138	1,182	4
$6 \rightarrow 7$	1,107	1,083	1

Tableau 5

Les écarts entre les concentrations en atomes d'azote mesurées par RPE et par titration par NO sont inférieurs à 9 %. Ils sont probablement dus aux incertitudes relatives de mesure des concentrations en atomes d'azote  $N(^4S)$  par RPE et par titration par NO.

L'enregistrement simultané du signal RPE des atomes d'azote et de la luminescence de LR éliminerait sans aucun doute l'une des causes principales d'erreur : la pression d'azote. Celle-ci n'est pas rigoureusement ajustée à la même valeur lors de la mesure de la concentration en atomes d'azote  $N(^4S)$  et de celle de l'intensité de la luminescence de LR.

### 3) Conclusion

La méthode de mesure de concentration en atomes  $N(^4S)$  par RPE présente sur la titration par NO l'avantage de ne pas perturber le milieu réactionnel. Deux causes fréquentes d'erreurs de mesure de  $[N(^4S)]$  sont la saturation des signaux et une relaxation de spin de  $N(^4S)$  incomplète. Lorsque ces dernières sont éliminées, la précision des mesures de  $N(^4S)$  effectuées par RPE et par titration par NO est du même ordre de grandeur.

## II Addition de traces de CO à l'azote activé

### 1) Mise en évidence d'une augmentation de la concentration des atomes d'azote par addition de CO à l'azote activé

On constate que la valeur du débit de CO (noté  $Q_{CO}$ ) qui rend maximale l'intensité de la luminescence de LR est :  $Q_{CO}^* = 7,5$  nl/h quelque soit la pression d'azote passant dans la décharge ( $4 < P_{N_2} < 8$ ) et la géométrie du dispositif expérimental utilisé. Il nous semble donc **intéressant** d'étudier l'influence sur la concentration des atomes d'azote  $N(^4S)$  ( $[N(^4S)]$ ) de l'addition de monoxyde de carbone à l'azote actif.

Cette addition provoque un accroissement de la concentration des atomes d'azote  $N(^4S)$ . L'exaltation maximale de celle-ci est obtenue pour  $Q_{CO}$  compris entre 5 et 7,5 nl/h, pour une pression d'azote  $P_{N_2}$  variant entre 4 et 8 torr et un dispositif expérimental comportant 8 coudes (cf paragraphe II 2 a de ce chapitre). C'est donc sensiblement la même valeur du débit de CO :  $Q_{CO}$  qui provoque l'augmentation maximale : - de la concentration de la molécule d'azote  $N_2(B^3\Pi_g)$

- de  $[N(^4S)]$

L'addition de traces d'azote ou d'argon à l'azote activé dans les mêmes conditions que CO provoque une diminution de  $[N(^4S)]$ . Nous en concluons que l'accroissement de  $[N(^4S)]$  dans le cas de l'addition de CO n'est pas du à une augmentation de la pression.

b) Définition des rapports  $x_N$  et  $x_{N_2}$

Nous définissons les rapports  $x_N$  et  $x_{N_2}$  par les 2 relations suivantes :

$$x_{N_2} = \frac{I_{LR N_2^*} + CO}{I_{LR N_2^*}} \quad \text{Relation 1}$$

-  $I_{LR N_2^*}$  représente l'intensité de la bande (II-7) du 1er système positif de l'azote dans l'azote activé seul.

-  $I_{LR N_2^*} + CO$  est l'intensité de cette même bande lorsque l'on ajoute CO à l'azote activé.

$$x_N = \frac{I_{RPE N_2^*} + CO}{I_{RPE N_2^*}} \quad \text{Relation 2}$$

-  $I_{RPE N_2^*}$  est l'intensité du signal RPE des atomes d'azote dans l'azote activé seul.

-  $I_{RPE N_2^*} + CO$  l'intensité de ce même signal quand on ajoute CO à l'azote activé.

2) Influence sur  $x_N$  ou  $x_{N_2}$  de différents paramètres

Une augmentation de la puissance délivrée par le générateur micro-onde de 100 à 200 Watts entraîne une augmentation du signal RPE des atomes d'azote inférieure à 1 %. Nous la fixons néanmoins pour toute la suite de nos manipulations à 100 Watts.

a) Géométrie de l'appareil

Toutes les manipulations sont effectuées avec des tubes de pyrex préalablement lavés à l'acide fluorhydrique.

A) Géométrie des conduits d'écoulement du flux gazeux  $N_2 + CO$

3 dispositifs expérimentaux ont été testés :

- montage linéaire
- montage avec coudes
- montage avec spirale

L'arrivée de CO s'effectue en aval des 2 coudes situés après la décharge, destinés à éliminer la lumière parasite provenant de cette dernière. La distance : conduit d'arrivée de CO - cavité microonde est fixée à 0,4 m.

$\alpha$ ) Comparaison des résultats obtenus avec un dispositif linéaire et un dispositif coudé

Dans le cas d'un dispositif linéaire, pour un temps de contact  $\tau = 52,6$  ms et pour des pressions d'azote  $P_{N_2}^* = 5$  et 7 torr, l'addition de traces de CO ne provoque qu'une augmentation peu marquée de la concentration en atomes d'azote ( $x_N \approx 1$ ).

L'efficacité du mélange azote activé-CO peut être augmentée en ajoutant des coudes sur le conduit d'écoulement de flux gazeux azote activé-CO. A cet effet nous avons utilisé un dispositif à 2 coudes.

Nous calculons  $x_N$  pour le même temps de contact  $\tau$  et pour les mêmes pressions d'azote  $P_{N_2}^*$  que précédemment.

$P_{N_2}$	$x_N$
5	1,10
7	1,11

Tableau 6

On obtient dans ce cas une augmentation de la concentration des atomes d'azote de l'ordre de 10 % par adjonction de traces de CO.

L'utilisation d'un dispositif coudé entraînant une augmentation de la valeur de  $x_N$ , nous nous proposons de comparer les valeurs de  $x_{N_2}$  et de  $x_N$  pour les dispositifs suivants : montage à 8 et 12 coudes et montage à spirale.

**B)** Comparaison des résultats obtenus avec un dispositif coudé ( 8 et 12 coudes ) et un dispositif à spirale

Nous réalisons pour cette étude 3 montages correspondant au même temps  $\tau = 62,5$  ms. Dans un premier temps, nous comparons les 2 dispositifs coudés.

Le tableau ci-dessous indique les valeurs obtenues pour  $x_{N_2}$  et  $x_N$  pour trois pressions d'azote  $P_{N_2}^* = 4,0 ; 6,1$  et  $7,9$  torr et pour le débit de CO :  $Q_{CO}^*$ .

	8 coudes	12 coudes			
$P_{N_2}$	$x_N$	$x_{N_2}$	$x_N$	$x_{N_2}$	
4	1,14	1,225		1,23	
6,1	1,16	1,275	1,14	1,24	
7,9	1,17	1,302	1,15	1,25	

Tableau 7

On constate que  $x_{N_2}$  et  $x_N$  sont maxima pour la même géométrie d'appareil : le montage<sup>2</sup> à 8 coudes.

Nous avons refait les mêmes mesures en remplaçant le dispositif à 8 coudes par un mélangeur à spirale ( cf chapitre V paragraphe III,1 )

	montage	Spirale	8 coudes	
$P_{N_2}$ en torr				
$x_{N_2}$	6	1,17	1,275	
$x_N$	5	1,12	1,23	

Tableau 8

Nous concluons des résultats rassemblés dans le tableau 8 que le dispositif à 8 coudes provoque une efficacité plus grande du mélange azote activé - CO que le dispositif à spirale. Nous le retenons donc pour la suite de notre travail. La variation de  $\tau$  s'effectuera en modifiant la longueur de la partie linéaire située entre la chambre d'observation et les différents coudes.

B) Géométrie des conduits d'écoulement de l'azote activé avant l'addition de CO

$\alpha$ ) Variation de la distance : conduit d'arrivée de CO - décharge microonde

Pour une pression d'azote  $P_{N_2} = 6$  torr et un temps de contact  $\tau = 42,5$  ms, on fait varier la distance "d" : conduit d'arrivée de CO - décharge microonde de 0,4 à 1,6 m.

d (m)	0,4	0,8	1,2	1,6
$x_{N_2}$	1,23	1,12	1,00	0,91

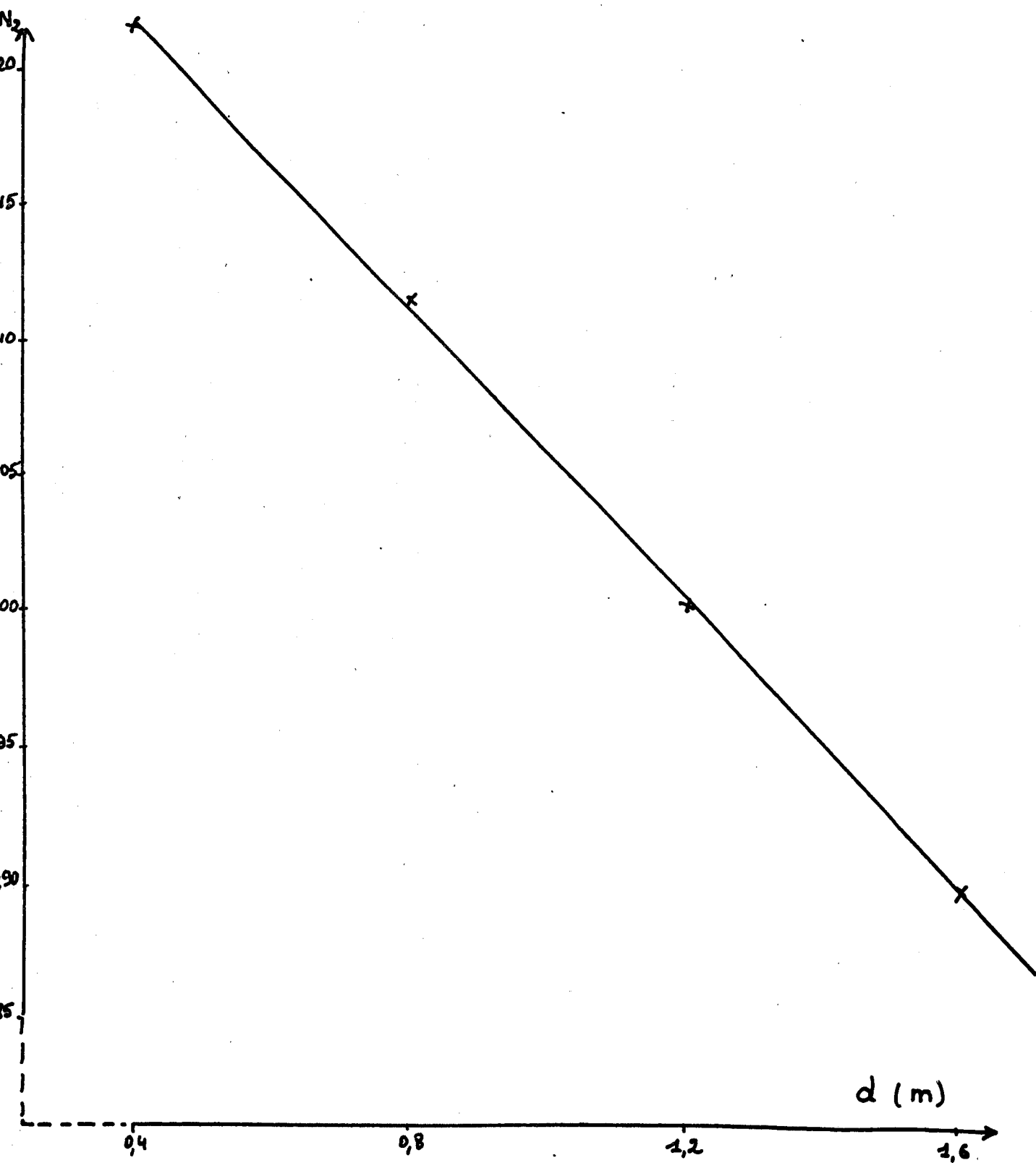
Tableau 9

La représentation de  $x_{N_2}$  en fonction de "d" est une droite ( cf courbe 3 page 57 ). Pour "d" > 1,2 m, l'addition de CO à l'azote activé provoque une diminution de l'intensité de la luminescence de LR.

$\beta$ ) Suppression des coudes entre la décharge et le conduit d'arrivée de CO

L'addition de CO dans le prolongement du tube traversant la cavité entraîne une diminution importante de  $x_{N_2}$ . Pour un dispositif à 8 coudes, nous faisons varier la distance : décharge - conduit d'arrivée de CO de 0,4 à 0,6 m.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 10. L'augmentation de "d" provoque dans ce cas, une très légère exaltation de  $x_{N_2}$ . Une comparaison de ces résultats avec ceux obtenus pour un montage à 8 coudes ( tableau 7 ) dénote que le rapport  $x_{N_2}$  est nettement supérieur quand l'arrivée de CO s'effectue en aval des 2 coudes situés après la décharge.



Courbe n°3  
Evolution de  $x_{N_2}$  en fonction de "d"





$d$ ( m )	$P_{N_2}$	$x_{N_2}$
0,40	6	1,01
	8	1,02
0,60	6	1,05
	8	1,03

Tableau IO

b) Influence de la pression d'azote sur  $x_{N_2}$

Le tableau IO donne les valeurs de  $x_{N_2}$  pour un temps de contact donné  $\tau = 62,5$  ms et pour différentes valeurs de  $P_{N_2}$  comprises entre 3,5 et 7,9 torr.

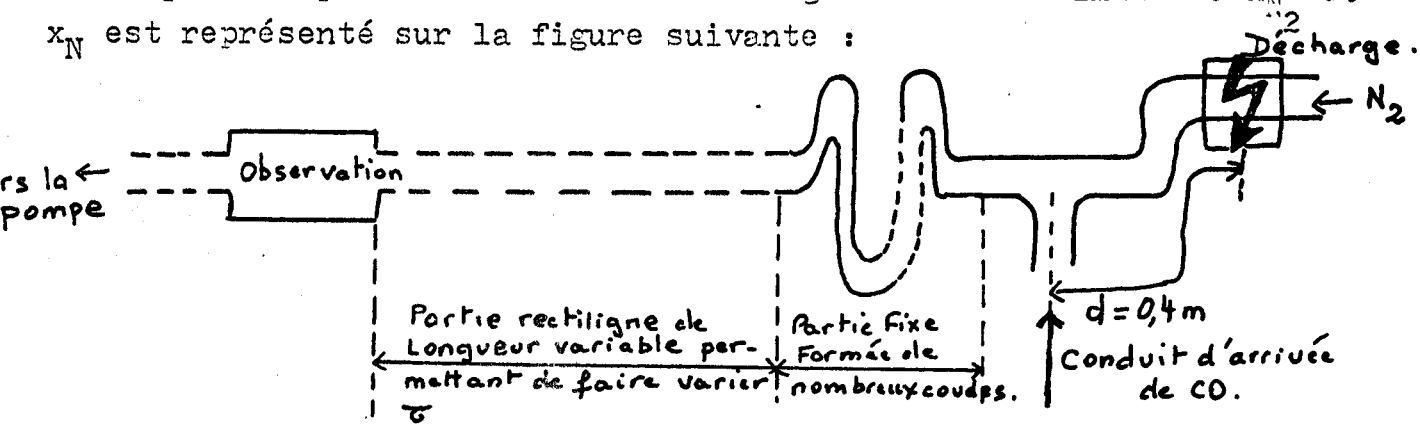
$P_{N_2}$	3,5	4	6,1	7,9
$x_{N_2}$	1,18	1,22	1,26	1,30

Tableau II

On constate que  $x_{N_2}$  augmente avec la pression d'azote  $P_{N_2}$  dans la zone de pression étudiée.

c) Conclusion

Le dispositif permettant d'obtenir l'augmentation maximale de  $x_{N_2}$  et  $x_{N_2}$  est représenté sur la figure suivante :



Ainsi que le montre l'une des études précédentes, ce montage nécessite l'existence de 2 coudes entre le conduit d'arrivée de CO et la décharge microonde.

Le débit de CO qui rend maximum  $x_{N_2}$  et  $x_N$  est  $Q_{CO}^* = 7,5$  nl/h, l'augmentation de la pression d'azote  $P_{N_2}^*$  de 3,5 à 8 torr entraîne un accroissement de  $x_{N_2}$ .

Il semble que les conditions qui entraînent l'augmentation de  $x_{N_2}$  et  $x_N$  soient liées à des considérations d'écoulement du flux gazeux et non à l'influence des parois. Néanmoins, des expériences ultérieures ( revêtement des parois avec de l'acide phosphorique par exemple) seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

III) Evolution des concentrations de  $N_2(B^3\Pi_g)$ ,  $N(^4S)$ ,  $CO(T)$ ,  $CN(B^2\Sigma)$  en fonction du temps de contact CO - azote activé

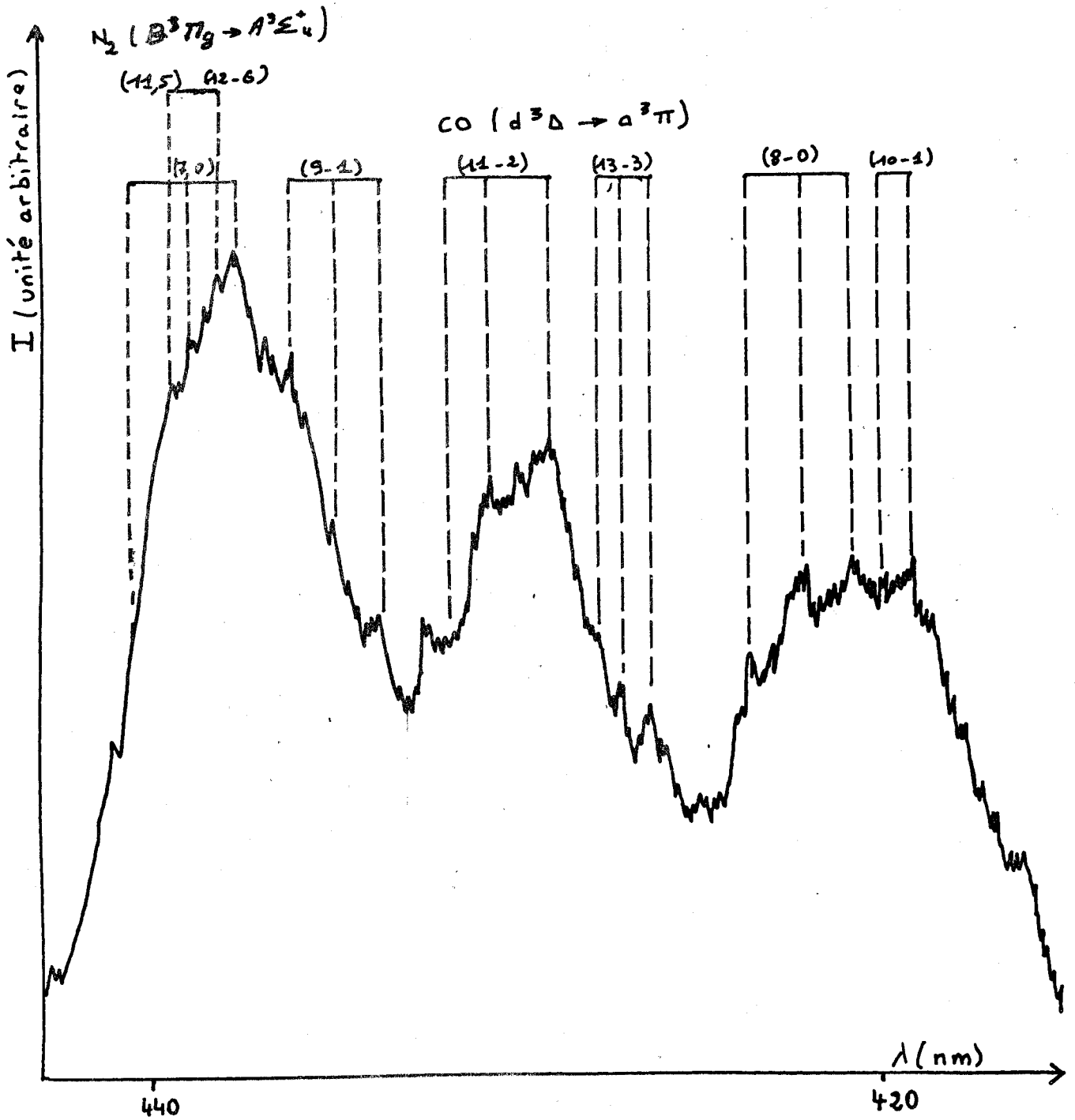
1) Condition de détection de  $N_2(B^3\Pi_g)$ ,  $CO(T)$ ,  $CN(B^2\Sigma)$

Les différents systèmes détectés dans la réaction azote activé - CO ont déjà été énumérés dans le chapitre III page 41. L'étude des trois systèmes  $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$  de  $N_2$  ( système 1 ),  $d^3\Delta \rightarrow a^3\Pi$  de CO ( système 2 ) et  $B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$  de CN ( système 3 ) est réalisée à l'aide du dispositif de détection photoélectrique décrit dans le chapitre V paragraphe VI 2. La tension appliquée au photomultiplicateur est fixée à 1200 Volts pour le système 1, 1240 V pour le second et 1000 V pour le 3ème. L'ouverture de la fente d'entrée du monochromateur permettant d'obtenir une résolution suffisante est respectivement de 0,2; 0,18 et 0,1 mm.

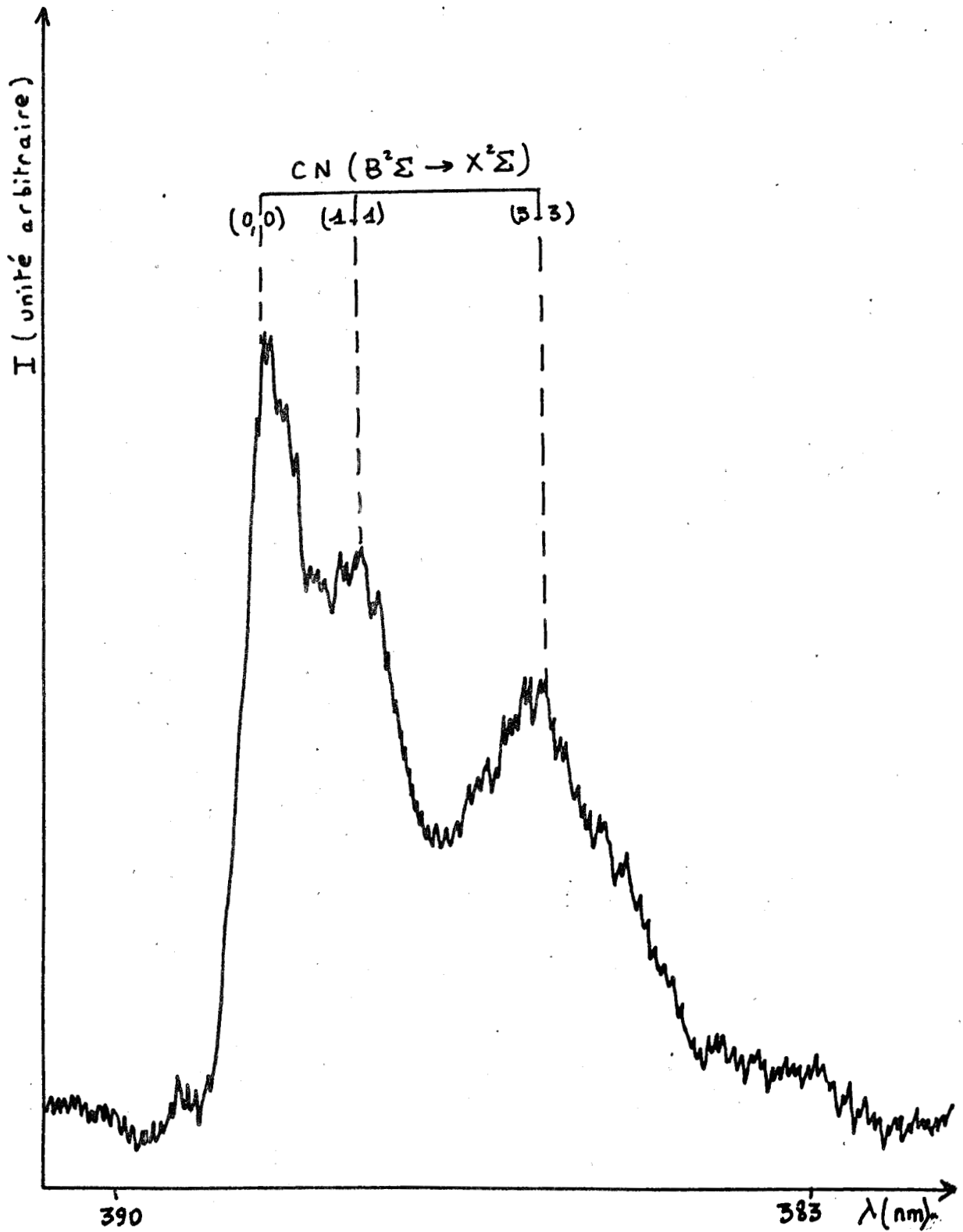
Les spectres page 60, 61, 62 représentent les enregistrements des 3 systèmes dans ces conditions opératoires.

Nous accédons à la mesure de l'intensité des espèces étudiées en enregistrant l'intensité de certaines bandes libres de tout recouvrement de ces systèmes. Nous avons choisi :

- la bande (II-7) pour le premier système positif de l'azote dont la longueur d'onde se situe à 580,43 nm.
- la tête située vers le rouge de la bande (IO-I) du système triplet de CO à 476,5 nm.
- la bande (0-0) du système violet de CN à 388,3 nm.

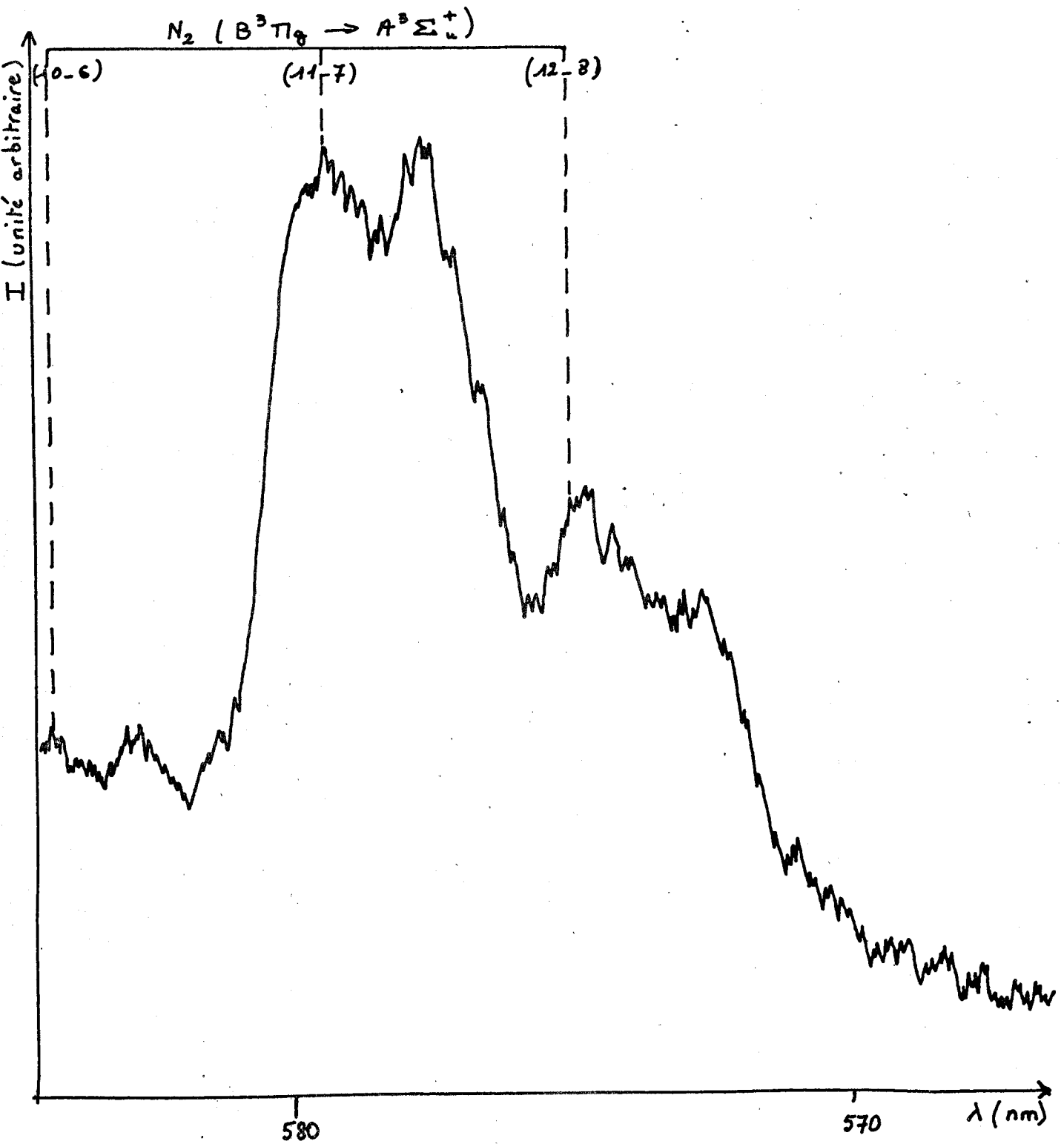


Spectre de la chimiluminescence observée dans la réaction de l'azote activé avec CO



Spectre de la chimiluminescence observée dans la réaction  
de l'azote activé avec CO





Spectre de la chimiluminescence observée dans la réaction  
de l'azote activé avec CO

Pour ces 2 dernières longueurs d'onde, l'enregistrement du spectre de l'azote activé ne met en évidence qu'une intensité du signal négligeable par rapport au bruit de fond intrinsèque de la chaîne de détection.

2) Influence du débit de CO

L'évolution de  $x_{N_2}$  et de  $x_N$  en fonction du débit de CO a été étudiée dans le paragraphe II, 1 : nous y avons déterminé que le débit d'oxyde de carbone qui rend  $x_N$  et  $x_{N_2}$  maximum est  $Q_{CO} = 7,5$  nl/h pour  $P_{N_2}$  compris entre 4 et 8 torr.

Nous constatons qu'une addition d'oxyde de carbone de l'ordre de 1 torr ( $P_{CO}^{**}$ ) entraîne le maximum de l'intensité des systèmes  $d^3\Delta \rightarrow a^3\pi$  de CO et  $B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$  de CN dans le même intervalle de pression d'azote que celui cité précédemment. Nous observons pour cette même valeur  $P_{CO}^{**}$ , une très forte diminution de l'intensité de la luminescence de LR et du signal RPE des atomes d'azote.

3) Influence du temps de contact  $\tau$

Pour 2 pressions d'azote données  $P_{N_2} = 4$  et 6 torr, et pour le débit de CO :  $Q_{CO}$  nous enregistrons les évolutions des rapports  $x_{N_2}$  et  $x_N$  ainsi que des concentrations CO(T) et CN ( $B^2\Sigma$ ) en fonction de  $\tau$ . Celui-ci varie de 30 à 92,5 ms à l'exception de l'étude de l'évolution de  $x_N$  qui n'a pas été effectuée pour  $\tau < 72,5$  ms.

$P_{N_2}$	4	6		
$\tau$ (ms)	$x_{N_2}$	$x_N$	$x_{N_2}$	$x_N$
31	1,05	1,13	1,07	1,09
42,5	1,17	1,13	1,23	1,10
62,5	1,22	1,17	1,26	1,16
72,5	1,22	1,17	1,20	1,17
92,5	0,95		0,96	

Tableau I2

Evolution de  $x_{N_2}$  et de  $x_N$  en fonction de  $\tau$

$P_{N_2}$	4		6	
$\tau$ (ms)	$I_{CO}$ (mm)	$I_{CN}$ (mm)	$I_{CO}$ (mm)	$I_{CN}$ (mm)
31	99	11	112	64
42,5	86,5	8	96	71
62,5	61	11,5	74	52,5
72,5	49	12	61,5	45
92,5	39	12	44,5	42

Tableau I3

Evolution des concentrations de CO(T) et de CN( $B^2\Sigma$ ) en fonction de  $\tau$

$I_{CO}$  et  $I_{CN}$  sont les intensités des systèmes  $d^3\Delta \rightarrow a^3\Pi$  de CO et  $B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$  de CN enregistrées aux longueurs d'onde fixées dans le paragraphe III a.

Les courbes représentant l'évolution de  $x_{N_2}$  et de  $x_N$  d'une part, de  $I_{CO}$  et  $I_{CN}$  d'autre part en fonction de  $\tau$  ( cf courbes 4,5,6,7 pages 65 à 68 ) appellent les commentaires suivants :

Pour  $P_{N_2}^*$  compris entre 4 et 6 torr,

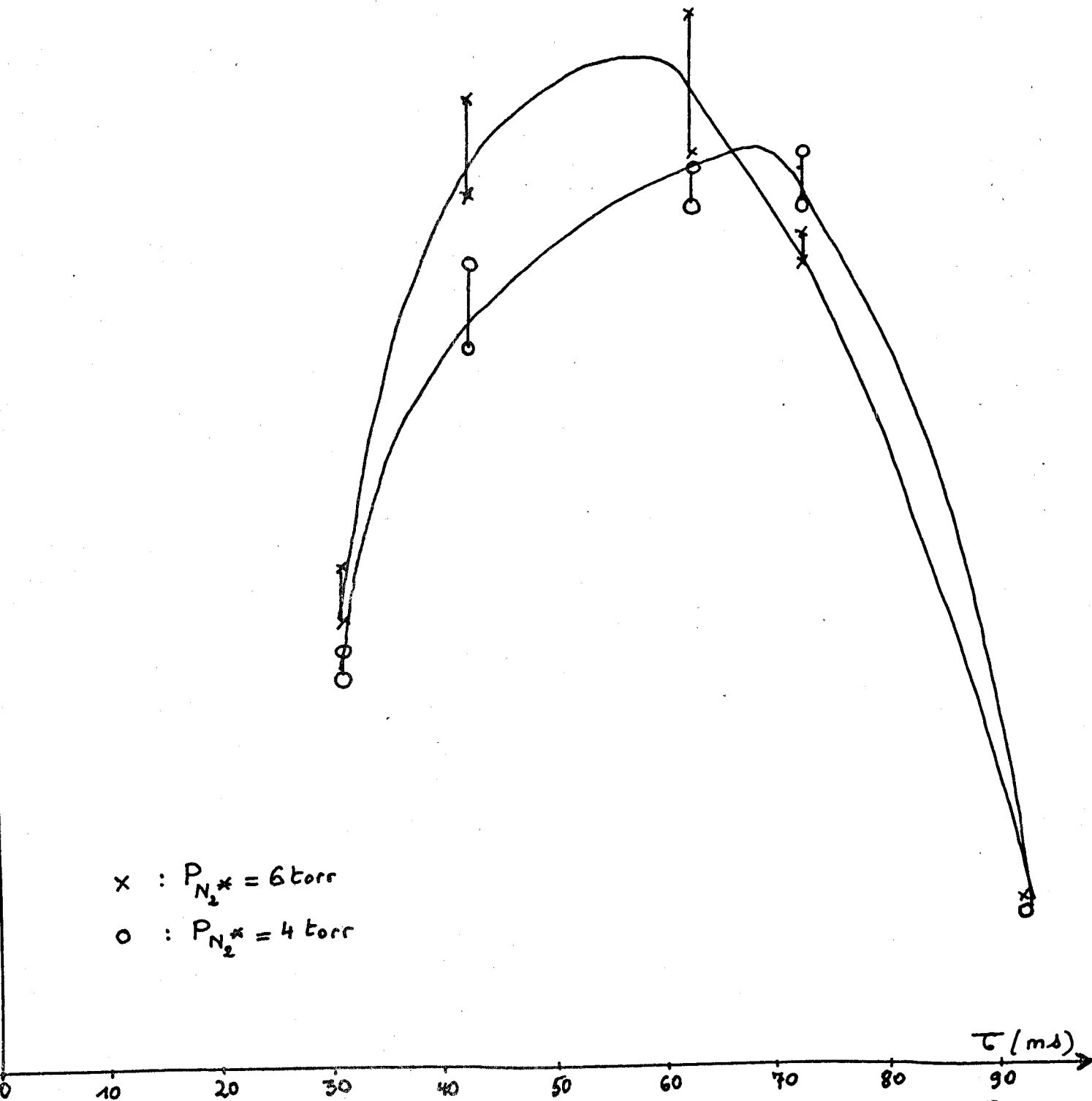
-  $x_{N_2}$  augmente avec  $\tau$ , présente un maximum pour  $\tau = 62$  ms puis décroît. Pour  $\tau > 90$  ms, l'addition de CO à l'azote activé provoque une diminution de l'intensité de la luminescence de LR.

-  $x_N$  croît avec  $\tau$  pour  $31 < \tau < 72$  ms

- La concentration de CO( $d^3\Delta$ ) décroît fortement quand  $\tau$  augmente.

- La concentration de CN( $B^2\Sigma$ ) reste constante pour  $P_{N_2}^* = 4$  torr. La courbe  $I_{CN} = f(\tau)$  présente par contre pour  $P_{N_2}^* = 6$  torr un maximum marqué pour  $\tau = 42$  ms. Des valeurs de  $\tau$  supérieures à 42 ms entraînent une diminution de la concentration de CN( $B^2\Sigma$ ).

La pression partielle de CO :  $P_{CO}^{**}$  qui optimise la concentration de CO(T) et de CN( $B^2\Sigma$ ) est bien supérieure à celle qui rend  $x_{N_2}$  et



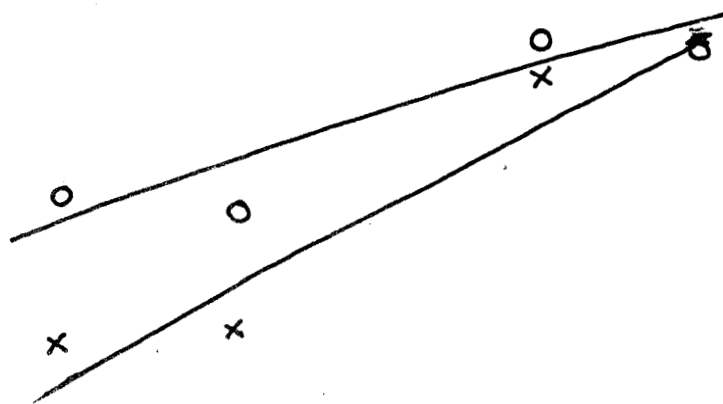
x :  $P_{N_2^*} = 6$  torr  
o :  $P_{N_2^*} = 4$  torr

Courbe n°4

Evolution de  $x_{N_2}$  en fonction de  $\tau$

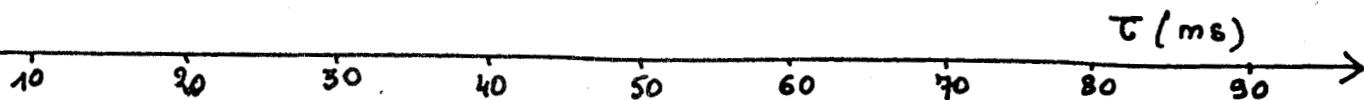






x :  $P_{N_2^*} = 6 \text{ torr}$

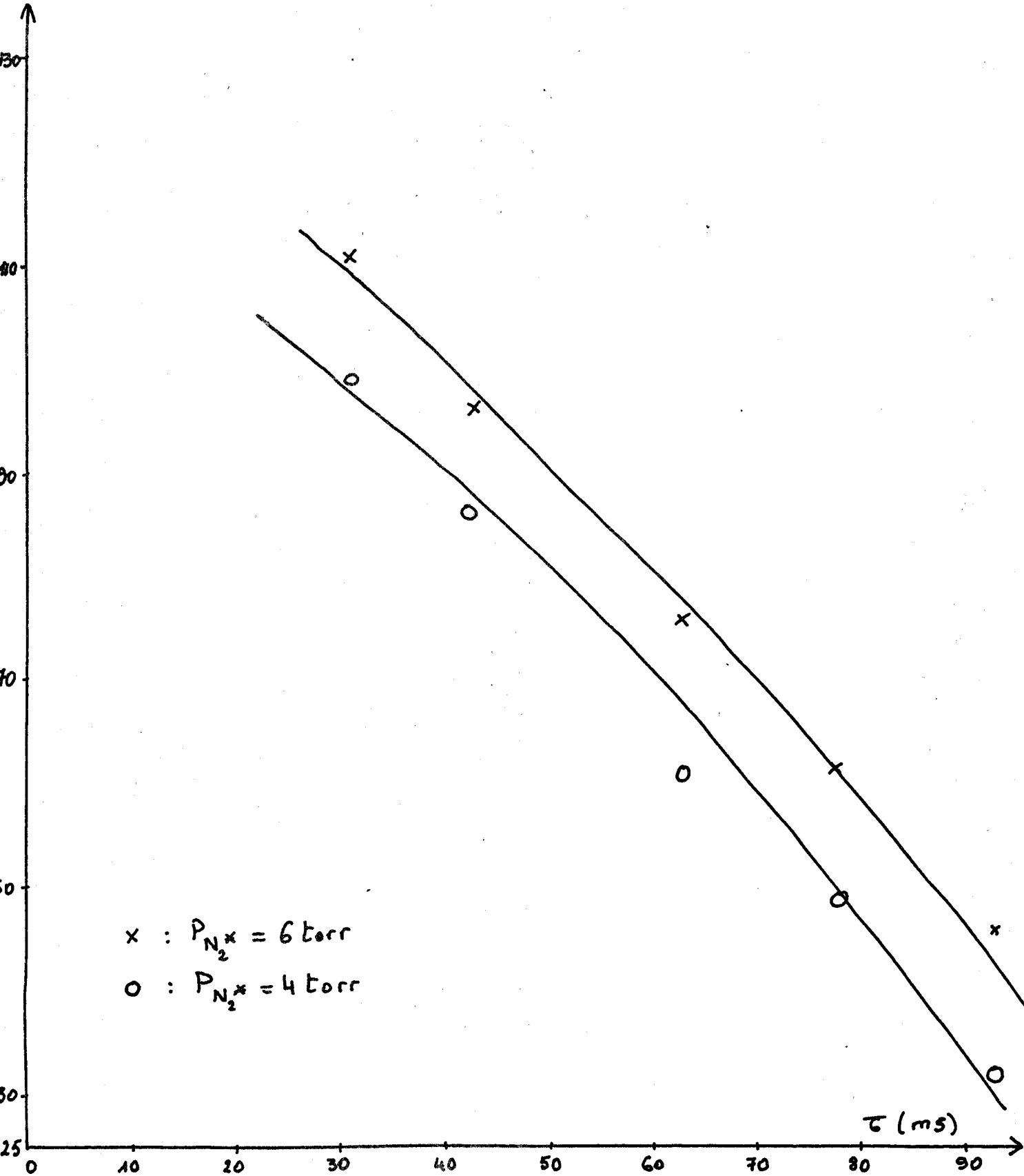
o :  $P_{N_2^*} = 4 \text{ torr}$



Courbe n°5

Evolution de  $x_N$  en fonction de  $\tau$





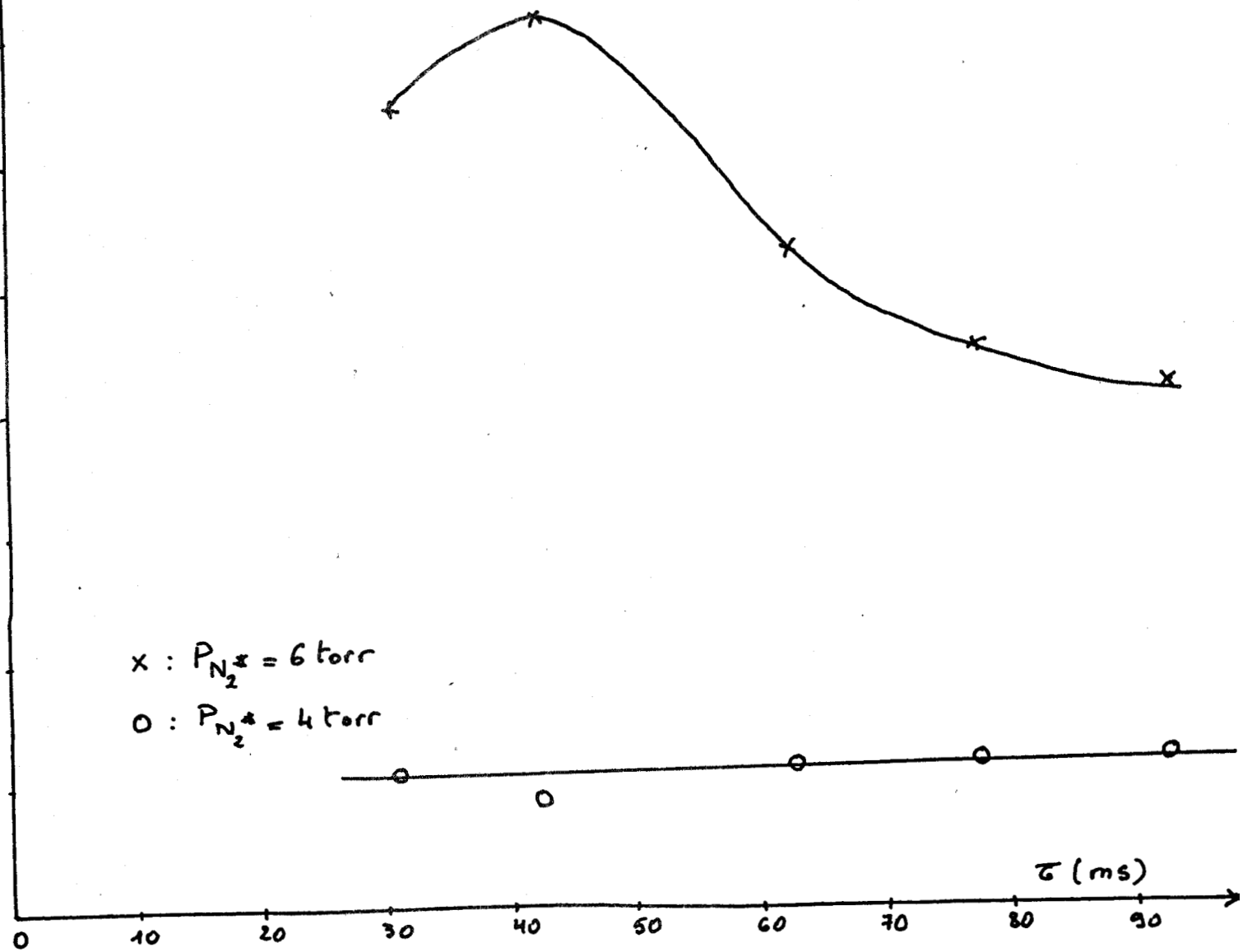
x :  $P_{N_2} = 6 \text{ torr}$   
o :  $P_{N_2} = 4 \text{ torr}$

Courbe n°6

Evolution de  $I_{CO}$  en fonction de  $\tau$



I (unité arbitraire)



Courbe n°7

Evolution de  $I_{CN}$  en fonction de  $\tau$



$x_N$  maximum. Nous étudions dans les mêmes conditions que précédemment l'évolution des populations de CO(T) et de CN(B<sup>2</sup>Σ) en fonction de  $\tau$  pour une pression de CO égale à  $P_{CO}^{**}$ .

$P_{N_2}$	4		6	
$\tau$ (ms)	$I_{CO}$ (mm)	$I_{CN}$ (mm)	$I_{CO}$ (mm)	$I_{CN}$ (mm)
31	338		428	66
42,5	280	13	340	105,5
62,5	219	17	333	55
72,5	182	22	237	63
92,5	132	22,5	172	60

Tableau I4

Evolution des concentrations de CO(T) et de CN(B<sup>2</sup>Σ) en fonction de  $\tau$  pour une pression de CO :  $P_{CO}^{**}$

Les courbes  $I_{CO}$  et  $I_{CN}$  en fonction de  $\tau$  sont représentées pages 70 et 71. Pour les pressions partielles choisies pour cette étude :  $P_{CO}^{**} = 1$  torr et  $P_{N_2}^* = 4$  et 6 torr, on ne constate pas de modification des résultats par rapport à ceux enregistrés précédemment pour un débit de CO :  $Q_{CO}^*$ .

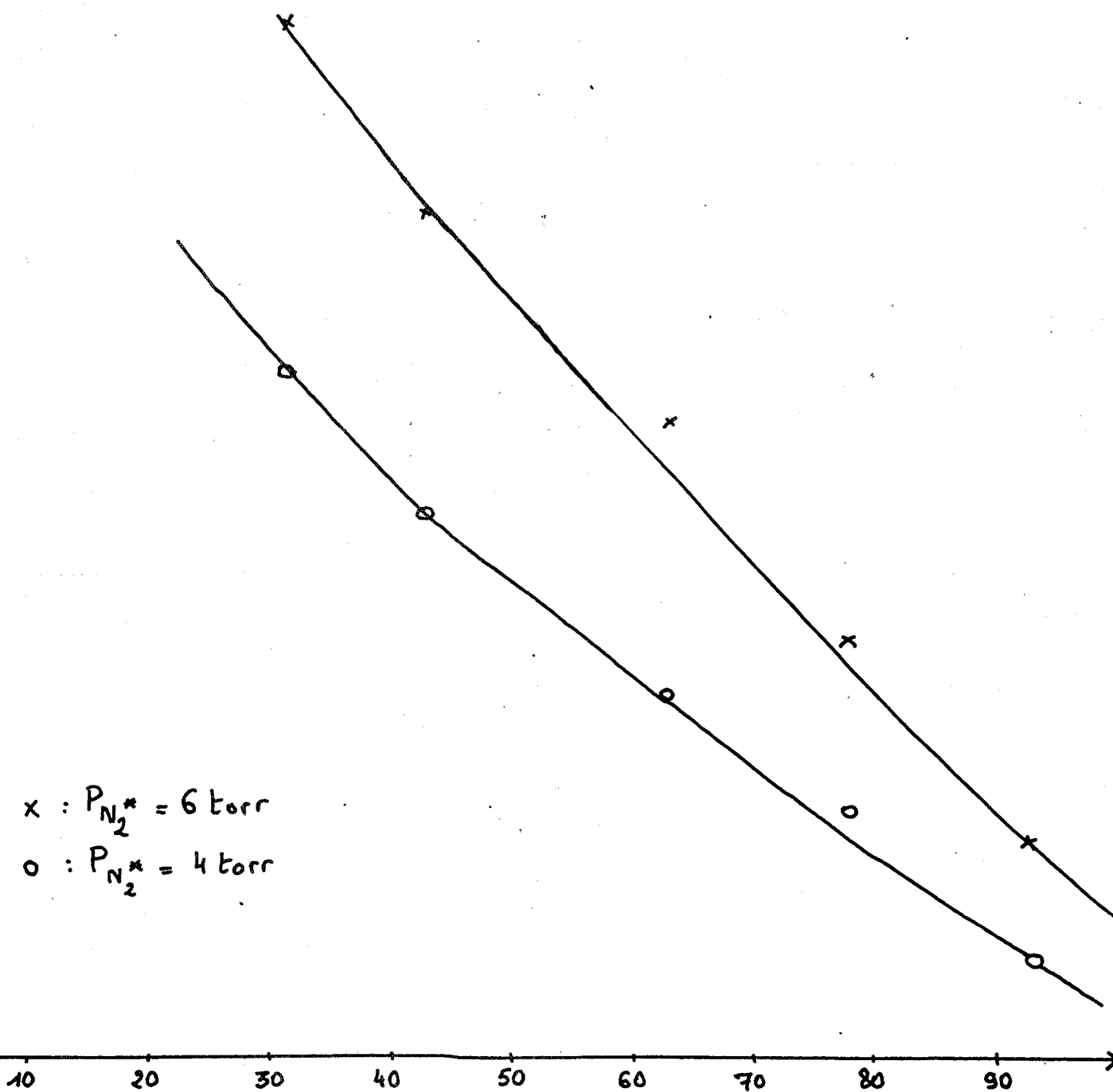
d) Résumé des résultats significatifs

Nous retenons les constatations suivantes :

- la pression de CO :  $P_{CO}^{**}$  pour laquelle les concentrations des espèces CO(d<sup>3</sup>Δ) et CN(B<sup>2</sup>Σ) sont maximales est bien supérieure à celle pour laquelle les rapports  $x_N$  et  $x_{N_2}$  sont maximum. Pour cette pression partielle de CO,  $x_N$  et  $x_{N_2}$  sont très inférieurs à 1.

- dans le domaine de pression d'azote  $P_{N_2}^*$  comprise entre 4 et 6 torr et pour le débit  $Q_{CO}^*$ :

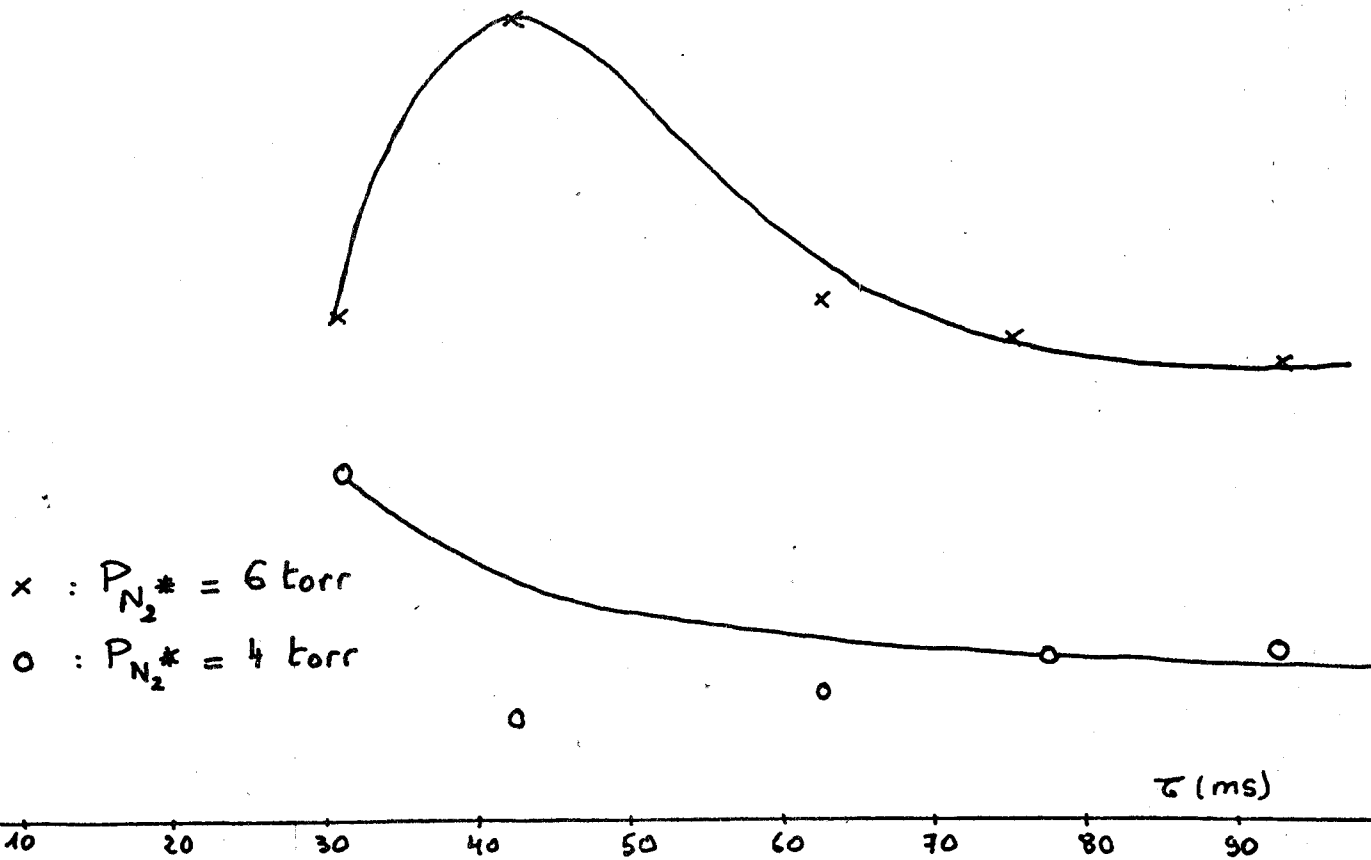
- $x_N$  croît avec  $\tau$  pour des valeurs de  $\tau$  comprises



Courbe n°8

Evolution de  $I_{CO}$  en fonction de  $\tau$ .





Courbe n°9  
Evolution de  $I_{CN}$  en fonction de  $\tau$



entre 3I et 62 ms.

- $x_{N_2}$  augmente avec  $\tau$ , présente un maximum pour  $\tau = 62$  ms puis décroît<sup>2</sup> fortement.
- $CO(d^3\Delta)$  décroît quand  $\tau$  augmente.
- pour  $P_{N_2} = 4$  torr,  $CN(B^2\Sigma)$  est à peu près constante. Par contre pour  $P_{N_2} = 6$  torr,  $CN(B^2\Sigma)$  décroît pour  $\tau$  supérieur à 40 ms et présente un maximum marqué pour cette valeur du temps de contact.

- Nous ne constatons pas de modification de l'évolution de ces 2 dernières espèces quand l'étude précédente est effectuée pour  $P_{CO}^{**} = 1$  torr.

#### IV) Interprétation

L'étude en fonction de  $\tau$  de l'influence de l'addition de CO à l'azote activé permet de mettre en évidence :

1) des réactions de cinétique rapide, se produisant dès les faibles valeurs de  $\tau$ , qui conduisent aux observations suivantes :

a) diminution de population des niveaux vibrationnels élevés de l'état  $B^3\Pi_g$  de  $N_2$ , particulièrement  $v' = II$  et  $IO$ , ainsi que de la concentration en atomes d'azote.

b) émission des systèmes triplet  $d^3\Delta \rightarrow a^3\Pi$  et  $e^3\Sigma^- \rightarrow a^3\Pi$  de CO avec une intensité maximale.

2) des processus réactionnels impliquant au moins une étape lente. Ils apparaissent pour des temps de contact plus élevés et se manifestent par :

a) une augmentation de population des niveaux vibrationnels élevés de l'état  $B^3\Pi_g$  de  $N_2$ , particulièrement  $v' = I2$  et de concentration en atomes d'azote.

b) l'émission du système violet  $B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$  de CN avec une intensité maximale.

1) Réactions de cinétique rapide se produisant pour de faibles valeurs de  $\tau$

a) L'observation d'une diminution de l'intensité de la luminescence de LR par addition de CO à l'azote activé pour de faibles

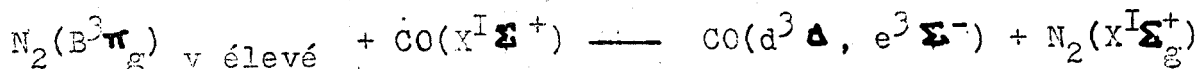
valeurs du temps de contact est en accord avec celle signalée dans la littérature. Nous avons rappelé précédemment ( chapitre III paragraphe II , 1) l'interprétation proposée pour en rendre compte.

b) Les dispositifs utilisés pour étudier l'influence d'une augmentation du temps de contact  $\tau$  , la distance décharge - conduit d'arrivée de CO étant maintenue constante, correspondent à une augmentation de la distance décharge- zone d'observation et donc - en présence d'azote activé seul - à une diminution de la concentration en  $N_2(B^3\Pi_g)$  au niveau de la zone d'observation.

Dans ces conditions, bien que pour  $20 < \tau < 90$  ms, l'addition de CO à l'azote activé soit caractérisée par une valeur de  $x_{N_2}$  supérieure à 1, le premier effet cité l'emporte sur ce dernier et l'effet résultant est une diminution de  $N_2(B^3\Pi_g)$  quand  $\tau$  augmente.

La concentration en CO(T) montre une évolution parallèle. On peut remarquer que lors de l'étude comparée des intensités de CO(T) et du Ier système positif de l'azote en fonction de  $\tau$  , la distance décharge- zone d'observation étant maintenue constante ( la concentration en  $N_2(B^3\Pi_g)$  dans l'azote activé seul reste donc constante quand  $\tau$  varie), ces 2 émissions manifestent également un parallélisme de comportement.

Ces observations sont en accord avec l'hypothèse suggérée par M.F. GOLDE et B.A. THRUSH (43) d'une excitation de CO(T) suivant le mécanisme :



## 2) Processus réactionnels impliquant une étape lente

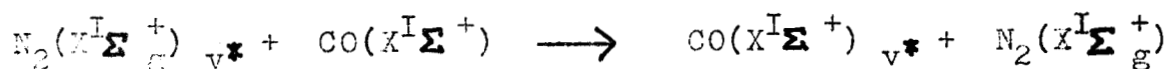
a) La surprenante observation de l'augmentation de population de  $N_2(B^3\Pi_g)$  v élevé pour de long temps de contact implique nécessairement l'existence d'un mécanisme additionnel aboutissant à la formation de  $N_2(B^3\Pi_g)$  v élevé et dont une des étapes est lente. Celle-ci ne peut être celle de la formation de  $N_2(B^3\Pi_g)$  lui même; en effet il est bien connu que  $N_2(B^3\Pi_g)$  est désactivé très rapidement par  $N_2$  ou CO ( une collision sur 20 ou 100, CO et  $N_2$  ayant des efficacités très voisines). Aussi l'étape lente est-elle antérieure à la formation de  $N_2(B^3\Pi_g)$  v élevé .

Nous avons rappelé que l'addition de CO à l'azote activé donne



lieu à l'émission d'une intense luminescence infrarouge ( cf chapitre III paragraphe II,2,b,B ) due à CO qui est porté à des niveaux vibrationnels élevés par des échanges d'énergie lors de collisions avec  $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v^*$ . Alors que les bas niveaux vibrationnels de CO sont peuplés pour des temps de contact très courts, la population des niveaux vibrationnels élevés nécessite un certain temps de contact. C'est en outre un processus très sensible à la distance décharge- zone de mélange (54).

Ces constatations nous conduisent à supposer que la formation de  $CO(X^1\Sigma^+)_v^*$  par transfert d'énergie vibrationnelle à partir de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v^*$  constitue l'étape lente du processus réactionnel responsable de la surintensité du 1er système positif de l'azote:

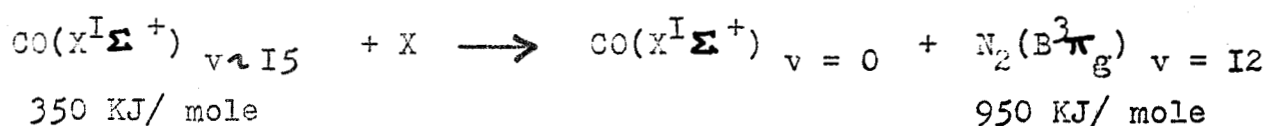


Pour vérifier cette hypothèse, nous étudions l'influence de l'addition à l'azote activé de  $CO_2$  et de  $N_2O$  qui désactivent très rapidement l'azote vibrationnellement excité (66). Cette addition ( pour un temps de contact égal à 40 ms) entraîne une diminution de l'intensité de la luminescence de LR ( cf figure 7 page 75) conformément aux observations faites par d'autres auteurs (45). L'addition conjointe de CO diminue encore cette intensité, témoignant ainsi que la présence de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v^*$  est nécessaire pour observer l'effet d'augmentation de population de  $N_2(B^3\Pi_g)_v$  élevé.

Dans le cadre de cette hypothèse, le processus additionnel de formation de  $N_2(B^3\Pi_g)$  responsable de l'exaltation de l'intensité de la luminescence de LR mettrait en jeu la réaction de  $CO(X^1\Sigma^+)_v^*$  avec une entité X susceptible de satisfaire à deux critères, l'un énergétique et l'autre thermodynamique :

- durée de vie suffisamment élevée pour exister en concentration appréciable au niveau de la zone d'observation.

- libérer une énergie 600 KJ/ mole de telle sorte que la réaction suivante soit thermodynamiquement possible



Dans ces conditions, les attributions possibles de X nous semblent

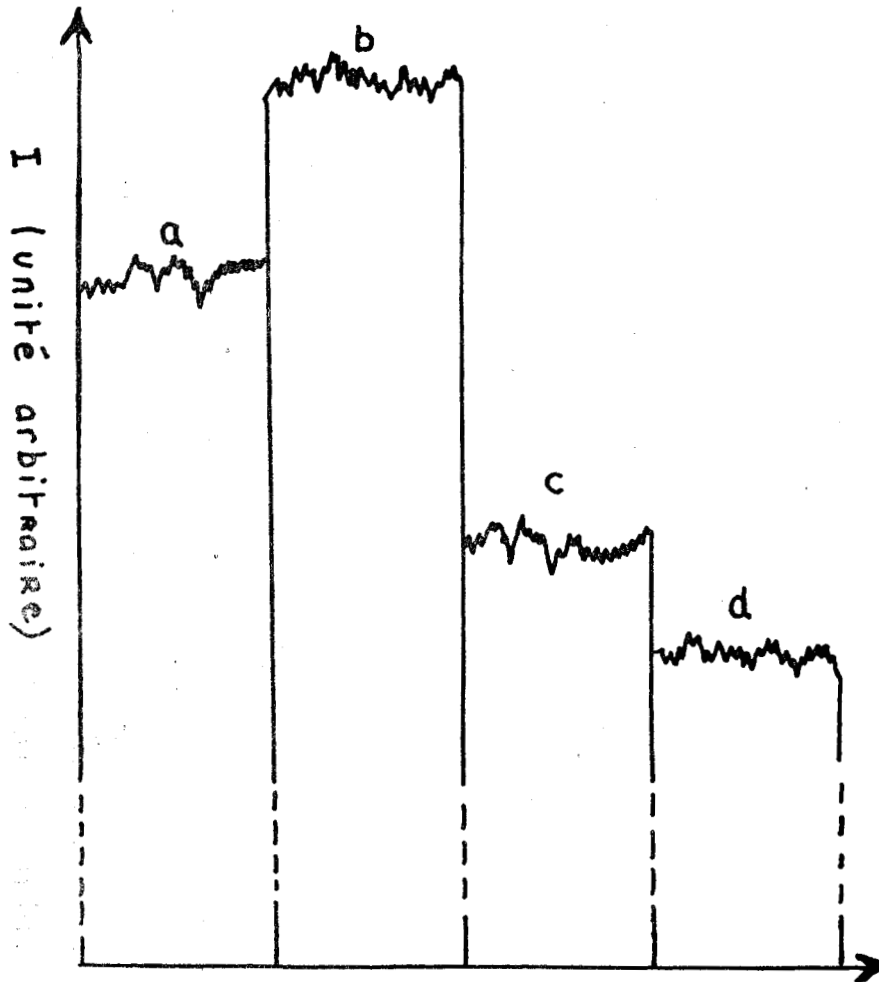


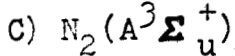
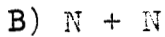
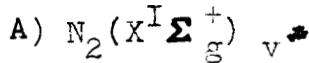
fig 7

Intensité de la bande II-7 du premier système positif de l'azote enregistrée dans les conditions suivantes :

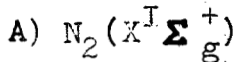
- a - azote activé
- b - azote activé + CO ( $\tau = 40$  ms)
- c - azote activé + CO<sub>2</sub> ( $\tau = 40$  ms)
- d - azote activé + CO + CO<sub>2</sub> ( $\tau = 40$  ms)



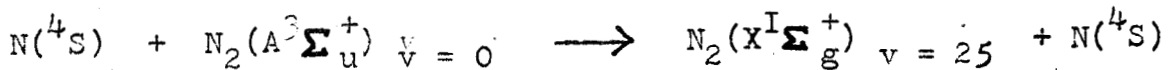
être les suivantes :



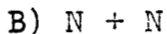
Envisageons successivement les 3 hypothèses :



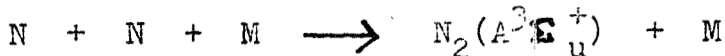
La libération d'une quantité d'énergie  $\gg 600$  KJ/ mole par  $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$  supposerait  $v \gg 30$ . L'existence en concentration appréciable au niveau de la zone d'observation d'azote excité dans des niveaux vibrationnels aussi élevés est très improbable à moins que, comme le suggère R.A. Young (13) il ne se forme en concentration importante dans la luminescence de LR au cours de la réaction :



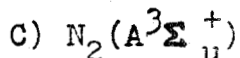
Certains auteurs (66)(14) suggèrent que l'addition de NO à  $N(^4S)$  entraîne la formation d'azote vibrationnellement excité, l'addition conjointe de  $CO_2$  ou de  $N_2O$  produit une intense émission infrarouge de ces derniers. Aussi avons-nous ajouté à l'azote activé du monoxyde d'azote jusqu'à extinction de la luminescence de LR ( pour  $\tau = 62,5$  ms ), l'addition conjointe de CO n'entraîne pas l'apparition de cette luminescence.



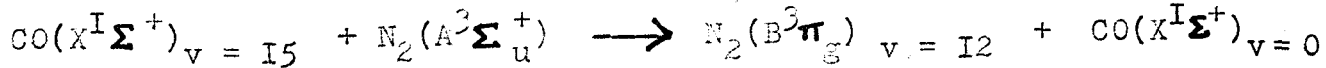
Cette hypothèse revient à considérer que  $CO(X^1\Sigma^+)_v$  peut jouer le rôle de 3ème corps dans la réaction de recombinaison à 3 corps des atomes d'azote suivant :



B.G. BRUNETTI et coll (42) attribuent la diminution de l'intensité de la luminescence de LR par addition de CO à l'azote activé à une efficacité de  $N_2$  plus grande que celle de CO dans cette réaction. Mais il semble peu probable que  $CO(X^1\Sigma_g^+)_v$  intervienne comme 3ème corps dans cette réaction de recombinaison, étant donné la faible concentration de ce dernier par rapport à  $N_2$  ou CO.



La réaction est thermodynamiquement possible :  $N_2(A^3\Sigma_u^+)_v=0$  correspond à une énergie d'environ 600 KJ/ mole et la réaction :



satisfait à la règle de conservation de spin.

La réactivité de  $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$  est illustrée par de nombreux auteurs (I) et sa durée de vie est de l'ordre de 2 s. Selon C. KENTY (67) la réaction de  $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$  avec  $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)_{v=3}$  serait responsable de la population des faibles niveaux de  $\text{N}_2(B^3\Pi_g)$  dans des systèmes azote-argon.

b) Les résultats obtenus à  $P_{\text{N}_2} = 6$  torr montrent la nécessité d'un certain temps de contact pour la formation et l'excitation de CN. Cette étape lente pourrait également trouver son origine dans la formation de  $\text{CO}(X^1\Sigma^+)_{v \text{ élevé}}$ , la réaction ultérieure de  $\text{CO}(X^1\Sigma^+)_{v \text{ élevé}}$  sur  $\text{N}_2(B^3\Pi_g)$  conduisant à la formation de  $\text{CN}(X^2\Sigma)$  ou de  $\text{CN}(B^2\Sigma)$ .

## V) Conclusion

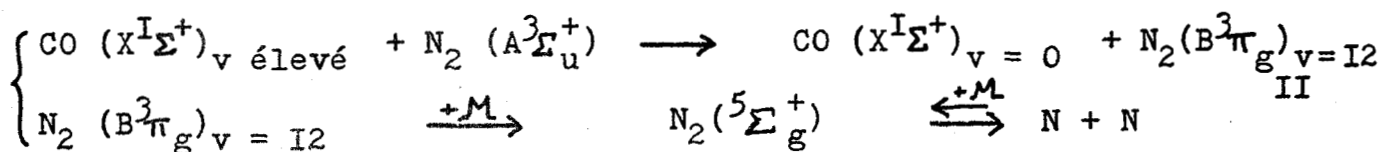
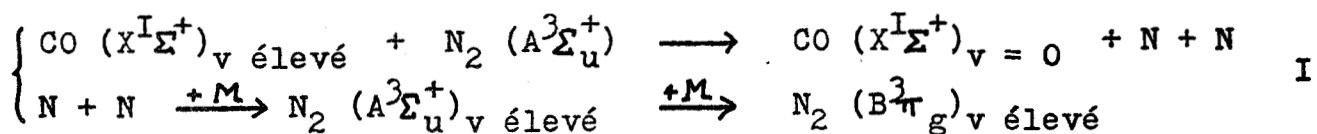
La réaction de CO sur l'azote activé nous permet de mettre en évidence une compétition entre deux processus réactionnels : le premier, observé pour de faibles temps de contact azote activé-CO se caractérise par une diminution de population des niveaux vibrationnels (essentiellement  $v'=11$  et  $10$ ) de l'état  $B^3\Pi_g$  de  $\text{N}_2$  et de la concentration des atomes d'azote, le second apparait pour des temps de contact  $\tau$  élevés et se manifeste par une augmentation de population des niveaux vibrationnels élevés (essentiellement  $v'=12$ ) de cette même molécule dans l'état  $B^3\Pi_g$  et de concentration des atomes d'azote. En outre, une réaction de cinétique rapide est à l'origine de la formation de CO dans les états triplets  $d^3\Delta$  et  $e^3\Sigma^-$ .

Nos observations concernant l'évolution de la concentration de CO(T) en fonction de  $\tau$  sont en accord avec le mécanisme proposé par M.F. GOLDE et B.A. THRUSH d'une excitation de CO (T) suivant :



La variation, en fonction du temps de réaction de la population de  $\text{N}_2(B^3\Pi_g)_{v \text{ élevé}}$  révèle l'existence d'un mécanisme de formation de cet état dont une des étapes est de cinétique lente. Cette dernière pourrait être l'excitation de CO dans des niveaux vibrationnels élevés par des échanges d'énergie lors de collisions avec  $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)_{v^*}$ . Le processus

responsable de l'exaltation de la luminescence de L.R. mettrait en jeu la réaction de CO ( $X^I\Sigma^+$ )<sub>v élevé</sub> avec une espèce de longue durée de vie et hautement énergétique. Il pourrait s'agir de N<sub>2</sub> ( $A^3\Sigma_u^+$ ) dont la durée de vie est de l'ordre de 2 s. CO ( $X^I\Sigma^+$ )<sub>v élevé</sub> serait responsable de l'une des 2 réactions suivantes:



L'exaltation plus marquée du niveau I2 dans l'effet de long contact entre CO et l'azote activé est un argument pour la réaction II

La nécessité d'un certain temps de contact pour la formation et l'excitation de CN trouverait également son origine dans l'intervention de CO ( $X^I\Sigma^+$ )<sub>v élevé</sub>.

Une étude sélective du rôle des différentes espèces réactives de l'azote activé : N(<sup>4</sup>S), N<sub>2</sub>( $X^I\Sigma_g^+$ )<sub>v\*</sub>, N<sub>2</sub>( $A^3\Sigma_u^+$ ) serait nécessaire pour préciser les mécanismes proposés. En outre, la connaissance de l'évolution de la population de N<sub>2</sub>( $X^I\Sigma_g^+$ )<sub>v\*</sub> en fonction de  $\tau$  permettrait de vérifier les hypothèses formulées. Une méthode de détection de N<sub>2</sub>( $X^I\Sigma_g^+$ )<sub>v\*</sub> par spectrométrie Raman est actuellement en cours au laboratoire.

## C H A P I T R E V

### DESCRIPTION DES PRINCIPAUX DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

#### I) Dispositif d'excitation des composés gazeux

Les gaz activés sont obtenus au moyen d'une décharge haute fréquence fournie par un générateur d'ondes centimétriques: "Radarmed Deutsche Elektronik " dont le magnétron fonctionne dans la bande légale autorisée par les conventions nationales:  $2450 \pm 50$  MHz. Il est relié par un câble coaxial à une cavité résonnante réalisée et conçue au laboratoire (68)(69) ( cf photos I et 2 p 80 ). La cavité est traversée par un tube en pyrex de 10 ou 12 mm de diamètre intérieur ( cf paragraphe III ). L'utilisation d'une cavité résonnante a la supériorité sur les appareils d'excitation classique de fournir des décharges non contaminées par les électrodes métalliques ainsi qu'un rendement supérieur en atomes ou en radicaux libres.

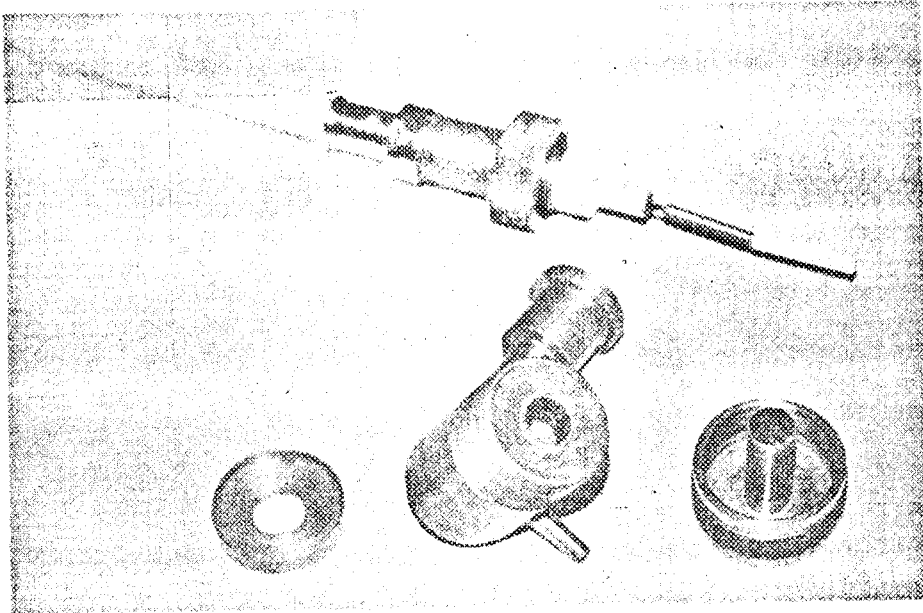
#### II) Chambre d'observation

Celle-ci est en verre et représentée sur la figure 1 page 81 . L'observation s'effectue suivant l'axe de la chambre qui est de forme cylindrique (hauteur: 100 mm) à bases ellipsoïdales (grand axe: 60 mm, petit axe: 40 mm). Un miroir plan est collé sur la face arrière de manière à augmenter l'intensité de la luminescence analysée.

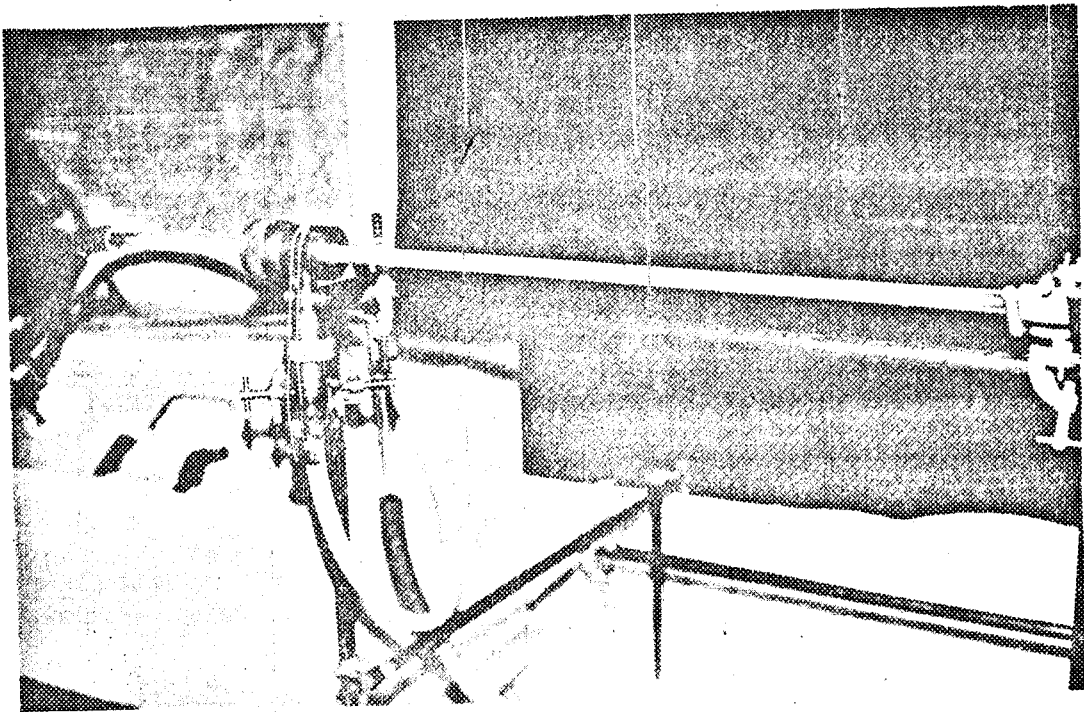
#### III) Géométrie des conduits d'écoulement du flux gazeux

Le diamètre intérieur des tubes est de 10 mm sauf pour l'étude cinétique de l'effet de long contact entre l'azote actif et l'oxyde de carbone où il est fixé à 12 mm.

Le temps de contact est défini comme étant le temps mis par le flux gazeux Azote activé- Gaz étranger (NO ou CO) pour aller de la zone de mélange à la zone d'observation:



Cavité Résonnante du type Vidal démontée (photo I)



Cavité Résonnante du type Vidal en état de fonctionnement (photo II)



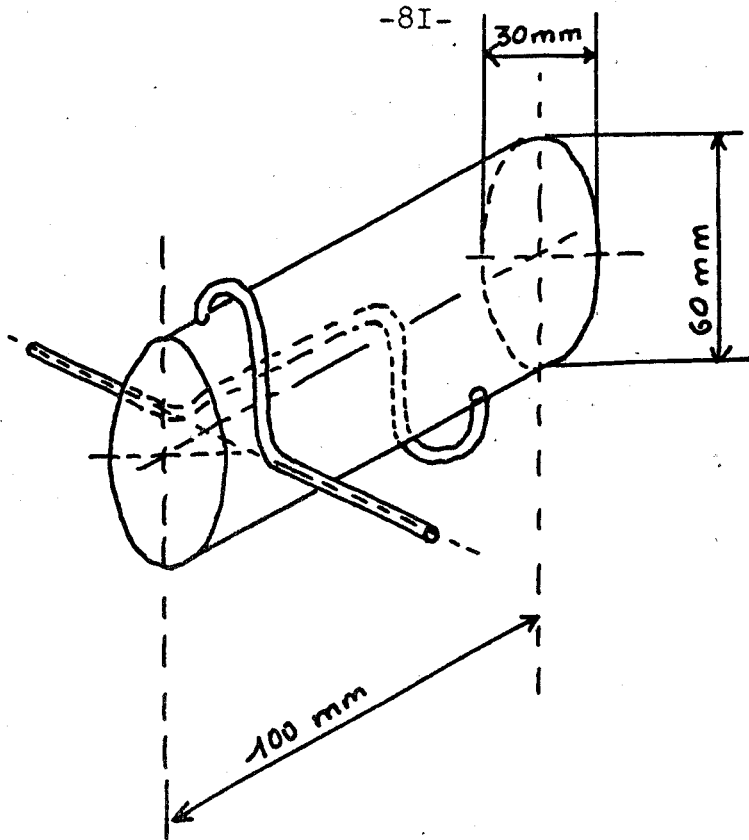


fig 1

Chambre d'observation

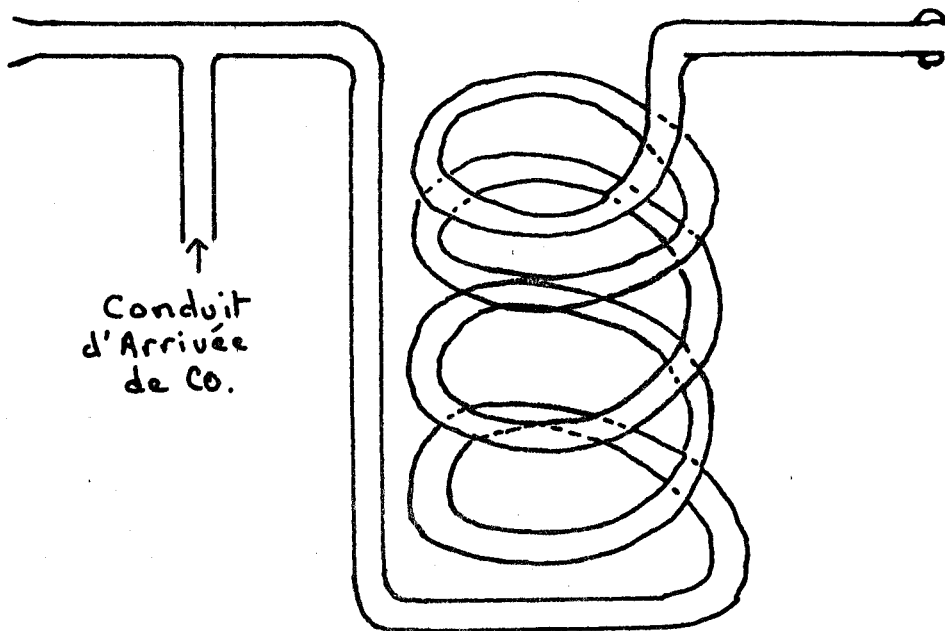


fig 2

Mélangeur à spirale





$$\tau = \frac{l \times S}{D} \quad I$$

l: distance entre le conduit d'arrivée du gaz étranger et la zone d'observation.

S: section des tubes de pyrex utilisés

D: débit de pompage

La relation I devient dans nos conditions expérimentales:

pour des tubes de 10 mm de diamètre intérieur:  $\tau = 11,31 l$

pour des tubes de 12 mm de diamètre intérieur:  $\tau = 16,286 l$

dans laquelle  $\tau$  est en ms et l en m.

#### 1) Réaction de l'azote activé sur CO

L'étude spectroscopique a été effectuée avec le montage décrit page 83. Pour l'étude cinétique les dispositifs utilisés sont conçus de manière à pouvoir modifier facilement la longueur du montage ainsi que sa géométrie. Le mélangeur à spirales est représenté page 81.

#### 2) Réaction de l'azote activé sur NO et Réaction "Décharge microonde dans un mélange Azote-Oxygène"

Les montages utilisés dans ces réactions sont représentés page 83.

#### IV) Dispositifs annexes

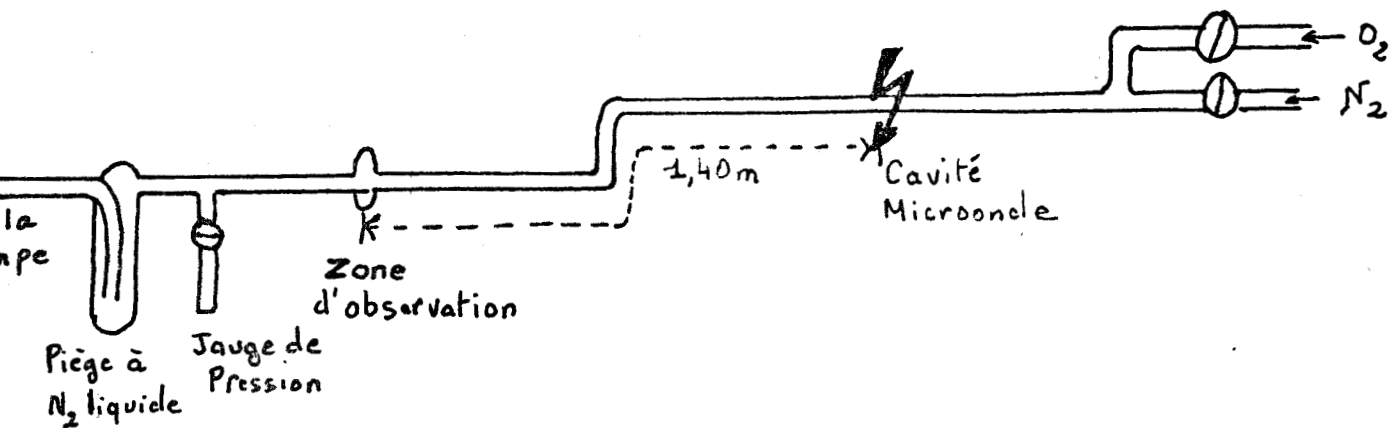
La mesure de la pression est effectuée grâce à un capteur de PIRANI TPF2 relié à un boîtier de jauge MEDIOVAC 5 ou à un capteur PIRANI LKB et un boîtier de jauge: "AUTOVAC GAUGE".

On place un piège à azote liquide entre la pompe et la jauge de pression de manière à désactiver les espèces activées dans la décharge.

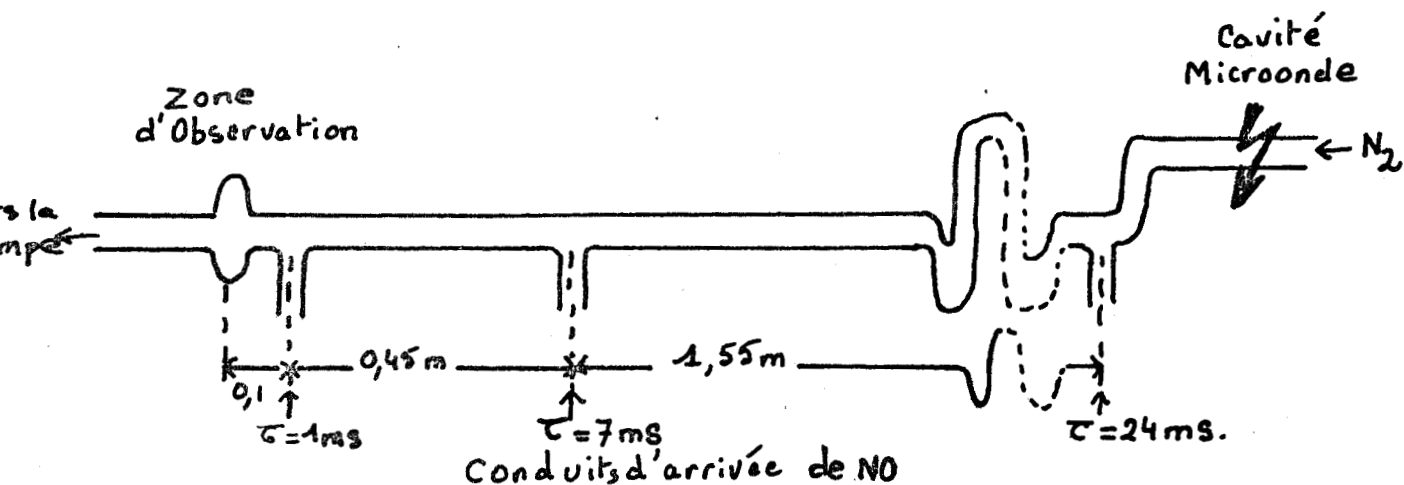
Nous avons utilisé pour l'évacuation des gaz une pompe à palettes SOGEV AL 30 d'un étage qui réalise un vide primaire dans l'installation et qui débite 23 et 27 m<sup>3</sup>/h à des pressions respectives de I et IO torr.

#### V) Produits chimiques

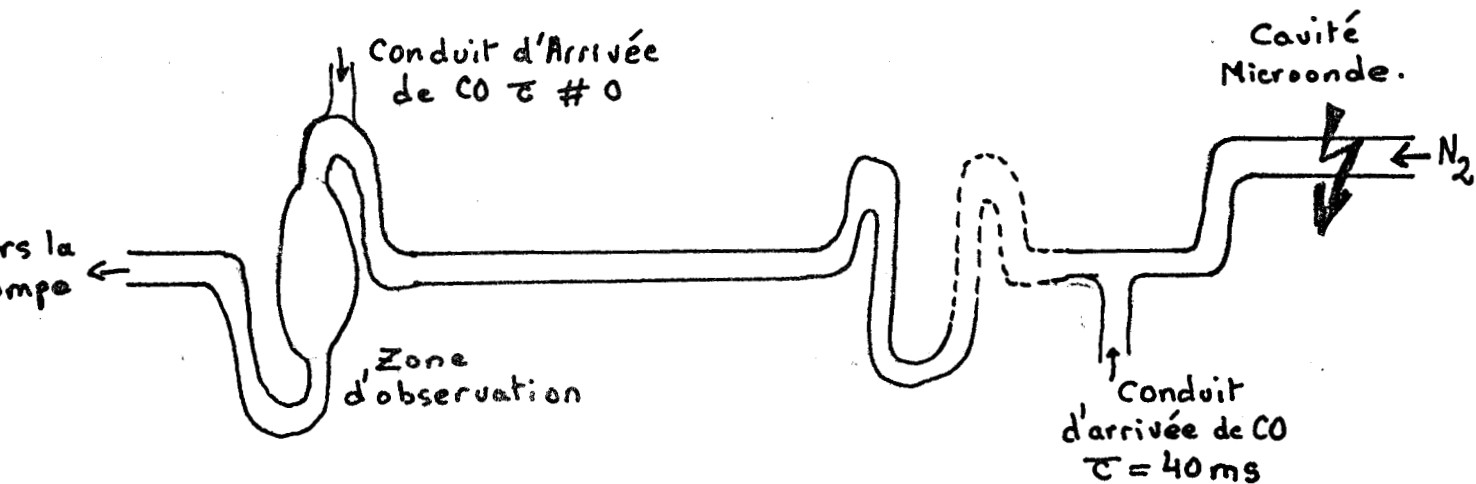
Tous les gaz utilisés sont des gaz commerciaux "Air Liquide" Le tableau ci-dessous en présente les caractéristiques essentielles:



Dispositif utilisé pour l'étude de la réaction décharge dans un mélange azote-oxygène



Dispositif utilisé pour l'étude de la réaction azote activé- NO



Dispositif utilisé pour l'étude de la réaction azote activé- CO

: gaz	: qualite	: % pureté	:
: N <sub>2</sub>	: U	:	:
: CO	: N 45	: 99,9995	:
: CO <sub>2</sub>	: N 45	: 99,995	:
: NO	: N 18	: 98,5	:
: N <sub>2</sub> O	: Protoxal	: 99,5	:
: SF <sub>6</sub>	: N 25	: 99,5	:
: Ar	: U	: 99,995	:
: O <sub>2</sub>	: R	: 99,5	:

## VI) Dispositifs d'analyse des luminescences

Quatre techniques ont été utilisées:

### 1) Spectroscopie classique avec prisme et optique de verre

Nous avons utilisés un spectrographe HUET B II ouvert à  $f/4,7$  de dispersion  $1,8 \text{ nm/mm}$  vers  $435 \text{ nm}$ . Les spectres sont photographiés sur des plaques Agfa Gevaert 34 B 50.

Nous utilisons une lentille Hilger IO28 de distance focale  $5 \text{ cm}$ . Celle-ci est placée à  $5 \text{ cm}$  de la fente d'entrée, la chambre réactionnelle étant distante de  $28 \text{ cm}$  de la fente

### 2) Dispositif de détection photo-électrique

Nous avons effectué les enregistrements des luminescences à l'aide du dispositif décrit sur le schéma 1 p89. Les caractéristiques des appareils sont les suivantes:

a) Un monochromateur CODERG type MSV équipé d'un réseau de I22I traits/mm blazé à  $250 \text{ nm}$  dans le premier ordre. Celui-ci est couplé avec une alimentation CODERG type MAIS possédant 5 vitesses de rotation de réseau. L'ouverture de la fente d'entrée est réglable de  $0,01$  à  $2,5 \text{ mm}$ .

## b) Photomultiplicateurs

Suivant le domaine spectral étudié nous utilisons:

- Un photomultiplicateur R 376 HAMAMATSU qui présente une réponse maximum à 450 nm

- Un photomultiplicateur R 106 UH dont les maxima de réponse se situent à 250 et 350 nm.

L'alimentation PHILIPS PE 4839 délivre 15 mA à 1000 Volts.

## c) Une table traçante SERVOTRACE

Le repérage des longueurs d'onde s'effectue - soit à l'aide de lampes spectrales Zn-Cd-Hg, Ar, Cd.

- soit grâce à un arc au fer produit par un courant continu de 80 Volts à l'amorçage appliqué entre 2 électrodes.

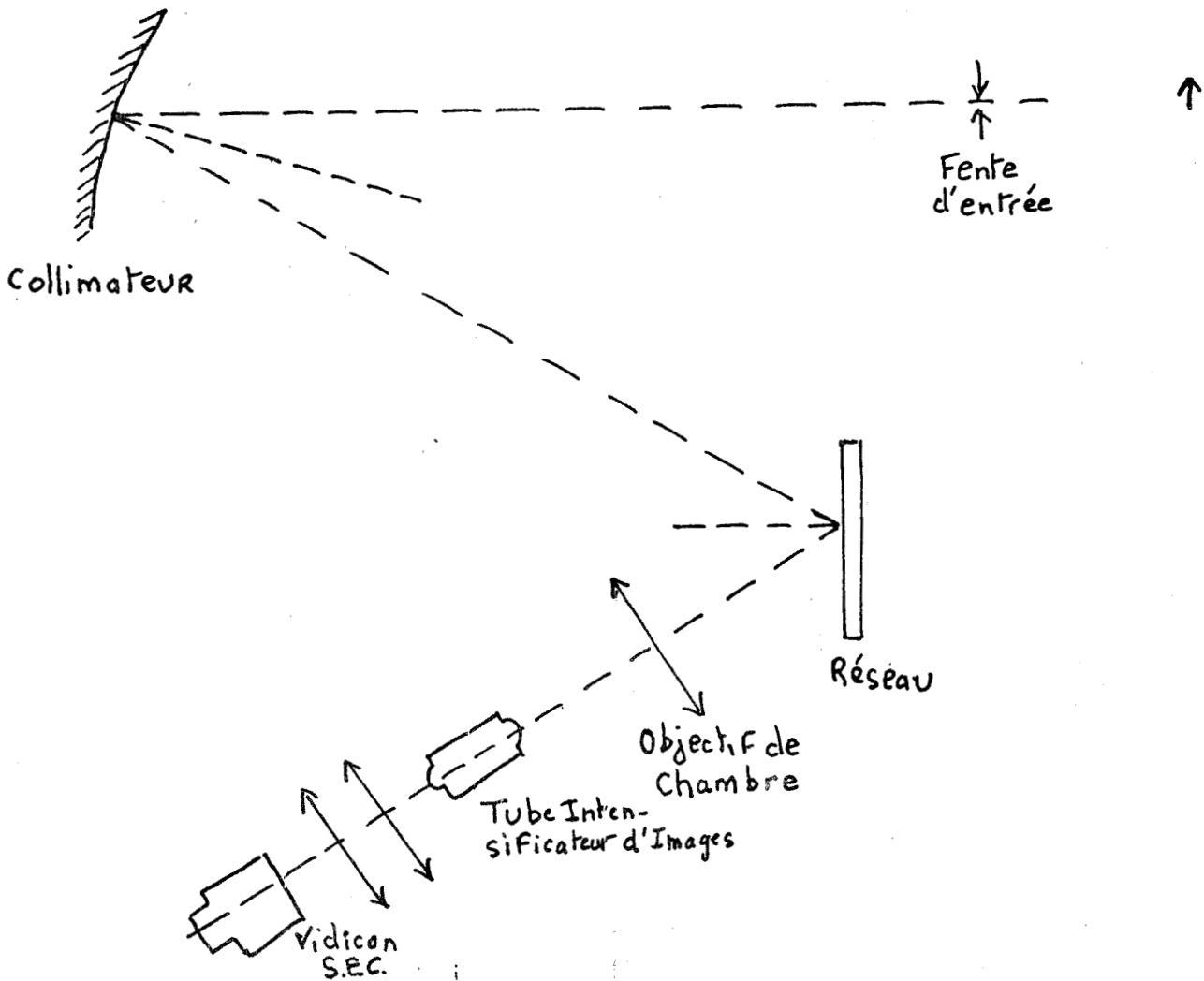
## 3) Dispositif de détection par spectrométrie multicanale

Le spectrographe utilisé, conçu par M. BRIDOUX (70) est particulièrement efficace dans le domaine spectral correspondant au rouge et à l'infrarouge. L'élément dispersif est un réseau comportant 1200 traits/mm, blazé à 750 nm dans le premier ordre, de surface gravée 200 mm x 150 mm, associé à un miroir sphérique de rayon de courbure 2000 mm et de diamètre 250 mm servant de collimateur, et à un objectif de chambre de distance focale 300 mm environ. La dispersion dans le plan focal de cet objectif est de l'ordre de 0,6 nm/mm dans la région rouge du spectre ( 750 nm ).

Le repérage des longueurs d'onde se fait d'abord approximativement à l'aide d'une courbe d'étalonnage et du tambour gradué de rotation du réseau, puis pour une mesure plus précise, nous utilisons deux ou plusieurs raies spectrales de longueurs d'onde connues (argon ou neon) et nous supposons la dispersion constante dans un intervalle spectral de 15 nm. Une simple interpolation nous donne les longueurs inconnues avec une incertitude absolue de l'ordre de 0,1 nm.

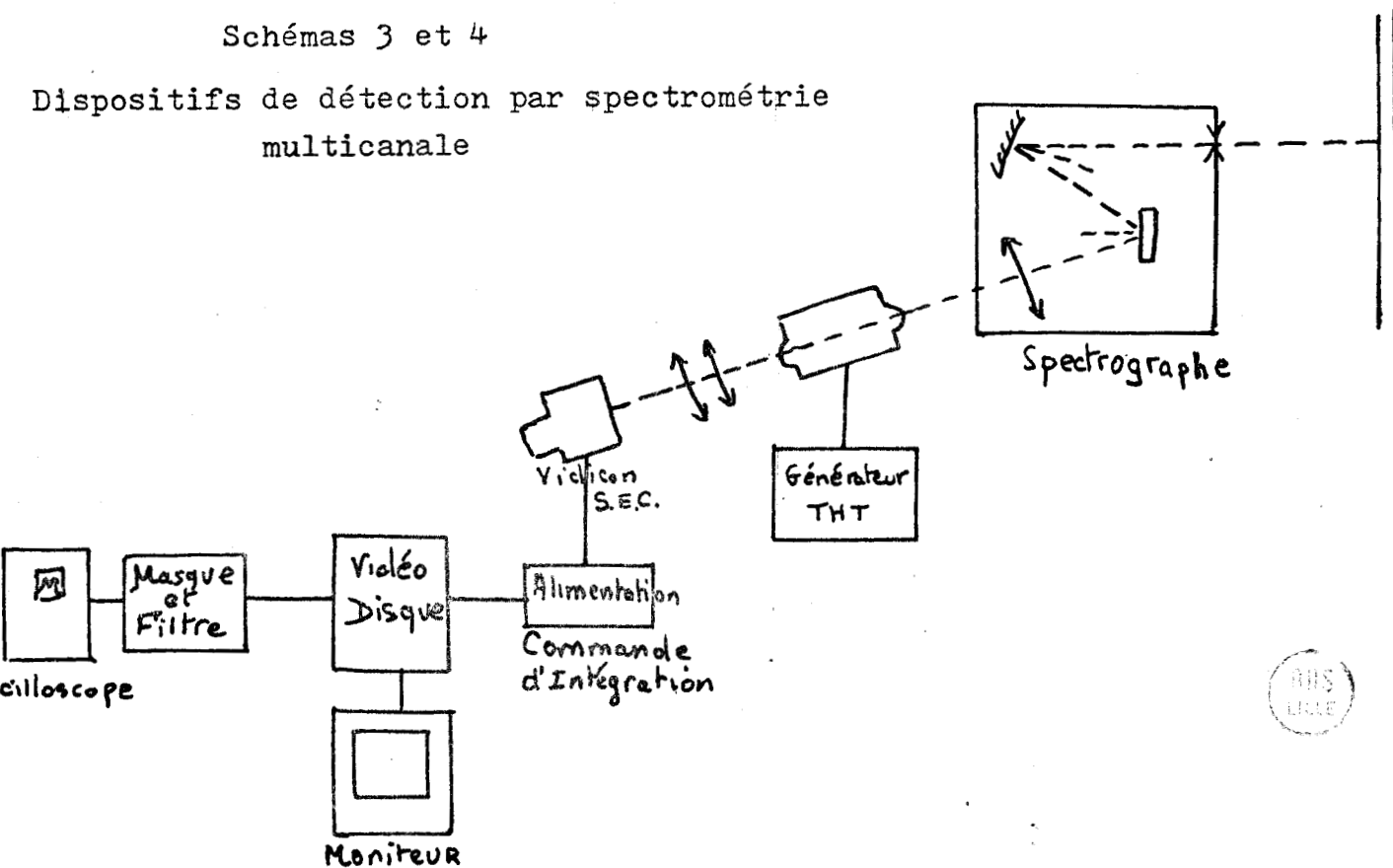
L'objectif utilisé primitivement, de distance focale 300mm,  $f/D = 2,3$  a ensuite été remplacé par un objectif à focale variable de 35 à 350 mm,  $f/D = 3,5$  afin de pouvoir disposer d'un champ variable facilitant le repérage des raies spectrales "étalon"

Nous avons d'abord utilisé comme détecteur de rayonnement un convertisseur d'image RCA 674I, monoétage, équipé d'une photocathode SI



Schémas 3 et 4

Dispositifs de détection par spectrométrie multicanale



particulièrement sensible dans le proche infrarouge, et d'un écran fluorescent à répartition spectrale jaune vert de type P 20. La tension d'alimentation requise, continue, est de l'ordre de 15 kVolts. Le bruit thermique important dû à la photocathode est atténué par refroidissement à  $-5^{\circ}\text{C}$  à l'aide d'un jet d'air sec et froid. Ce détecteur nous a donné de bons résultats. Par la suite, des difficultés de refroidissement nous ont amené à le remplacer par un tube intensificateur d'images ITT type F 477I, de type hybride, c'est à dire équipé d'un étage intensificateur à galette de microcanaux et photocathode S 20, suivi d'un deuxième étage à optique électrostatique analogue, dans son principe, au convertisseur d'images précédemment cité. Malgré la faible sensibilité de la photocathode S 20 dans l'infrarouge, c'est grâce au processus de multiplication des électrons dans la galette que nous avons pu obtenir des résultats satisfaisants.

L'image spectrale qui se forme sur l'écran fluorescent du détecteur est reportée, à l'aide d'une combinaison tête-bêche de deux objectifs à grande ouverture relative (0,95), sur la photocathode de l'étage image d'un VIDICON S.E.C. (secondary emission conduction) équipant une caméra de télévision à bas niveau de lumière, permettant en outre l'intégration d'un signal sur la cible du VIDICON. Cette cible dans laquelle un processus d'émission secondaire provoque une nouvelle intensification de l'image spectrale est alors analysée suivant le processus classique de la télévision.

Cette image peut être exploitée instantanément si elle est suffisamment intense, ou bien, dans le cas de très faible niveau lumineux, accumulée sur la cible du VIDICON pendant un temps allant jusqu'à une dizaine de secondes et limité par le bruit thermique du tube intensificateur d'images. A la fin du processus d'intégration, la cible est balayée et l'image est enregistrée sur un "vidéo-disque". Il est alors très facile d'exploiter cette image figée à l'aide d'un moniteur de télévision, d'un oscilloscope, ou d'un calculateur électronique.

#### 4) Dispositif de détection par Résonance Paramagnétique Electronique

Les études en R.P.E. ont été effectuées sur un spectromètre VARIAN E 272 B dont les différents éléments sont les suivants:

- Un tube Klystron, source de radiation microonde maintenue à une fréquence choisie par un contrôle automatique. Sa puissance ma-

ximale de sortie est de 200 mWatt.

- Un guide d'onde pourvu d'un atténuateur de puissance de 0 à 50 dB et d'un coupleur unidirectionnel.
- Une cavité résonnante agissant comme un circuit LC
- Un électro-aimant pouvant fournir un champ magnétique très élevé, couplé avec un contrôleur de champ qui règle sa valeur et sa largeur.
- Un détecteur de microonde E I02 qui permet au Klystron d'être accordé en fréquence avec la cavité, relié à un amplificateur de signal
- Une table traçante.

Le schéma 1 p 89 représente la relation entre les différents éléments du spectromètre R.P.E..

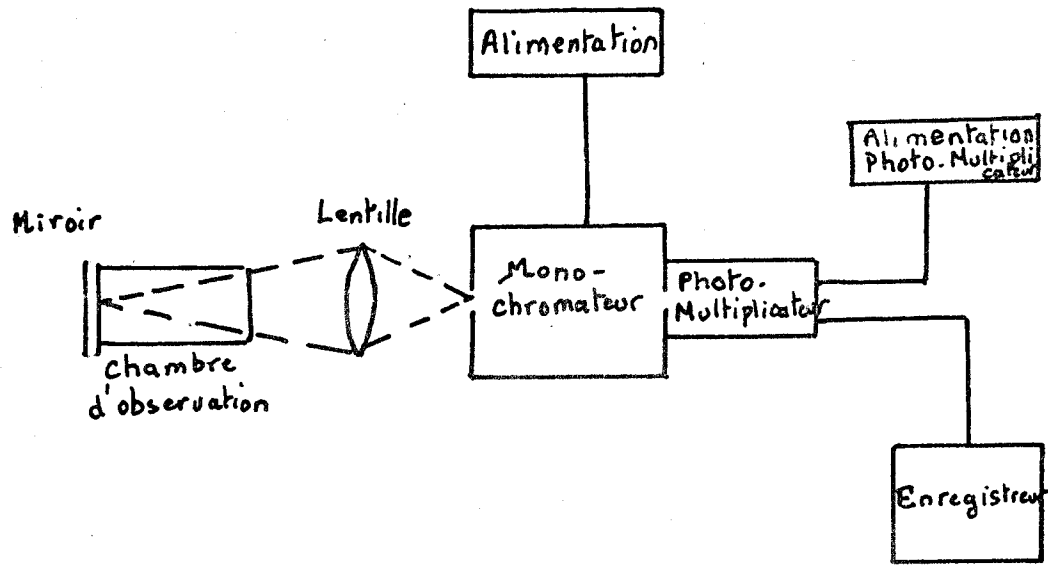


Schéma I

Dispositif de détection photo-électrique

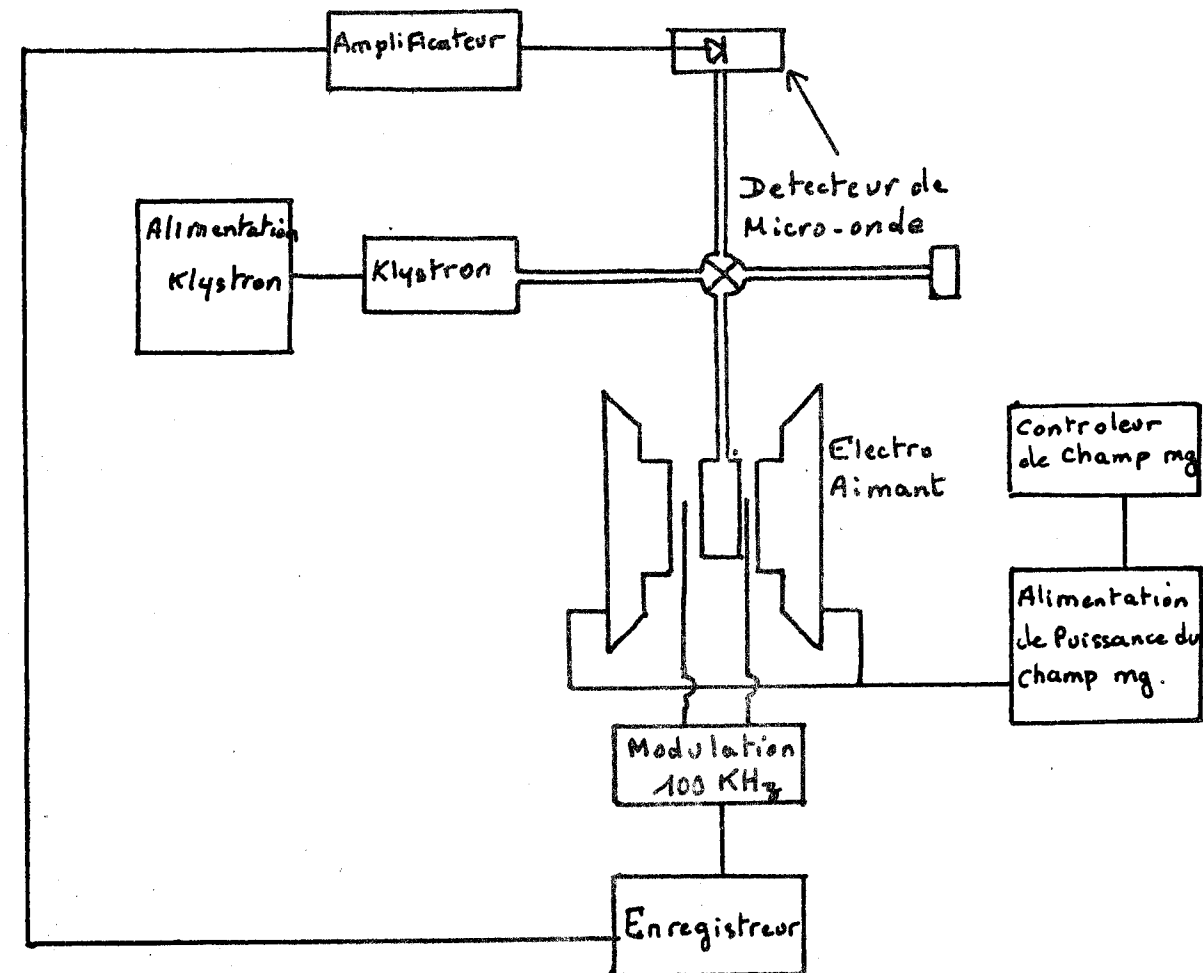


Schéma 2

BUS  
LILLE



### CONCLUSION GENERALE

L'utilisation d'un spectromètre multicanal, particulièrement efficace dans le domaine du proche infrarouge, nous a permis d'étudier les mécanismes élémentaires des réactions de l'azote activé sur NO et CO.

Dans la première partie de ce travail, nous caractérisons 12 nouvelles émissions dont les longueurs d'onde sont comprises entre 833,1 et 841,8 nm. Celles-ci, issues du niveau  $v' = 6$  de l'état quartet  $b^4\Sigma^-$  de NO dont l'énergie est proche de celle de la préassociation des atomes  $N(^4S)$  et  $O(^3P)$ , sont attribuées à la bande 6-3 du système  $b^4\Sigma^- \rightarrow a^4\pi$  de NO. D. VICHON et coll, utilisant la technique de spectroscopie par impact d'électrons, ont d'ailleurs confirmé cette interprétation dans des travaux ultérieurs.

L'apport essentiel de l'étude de l'addition de CO à l'azote activé est de montrer que cette dernière implique la superposition de deux phénomènes :

- pour un temps de contact court ( $\tau \sim 20$  ms) : une inhibition bien connue de la luminescence de LR accompagnée d'une diminution de la concentration en atomes d'azote. Elle s'interprète par le fait que le remplacement partiel de  $N_2$  par CO en tant que 3ème corps dans la réaction de recombinaison des atomes d'azote défavorise la réaction de formation de l'état  $B^3\Pi_g$  de  $N_2$  au profit de celle qui engendre  $N_2$  vibrationnellement excité.

- pour un temps de contact plus élevé ( $\tau \approx 60$  ms) : une augmentation de population de  $N_2(B^3\Pi_g)$  et de la concentration en atomes d'azote. Ce deuxième phénomène est attribué à la réaction de  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  avec  $CO(X^1\Sigma^+)_v$  élevé formé par un transfert d'énergie vibrationnelle à partir de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v^*$ .

Le fait que les molécules isoélectroniques  $N_2$  et CO aient des comportements énergétiques voisins permet de transposer ces réactions au mécanisme de l'azote activé :  $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$  élevé réagirait sur

$N_2(A^3\Sigma_u^+)$  entraînant une dissociation de la molécule d'azote. Cette donnée peut être, parallèlement à la réaction de recombinaison à trois corps des atomes d'azote, une interprétation de la longue durée de vie observée pour ces derniers.

BIBLIOGRAPHIE

- I A.N. WRIGHT , C.A. WINKLER "Active Nitrogen" éd. par E.M. LOEBL  
Académie Press, N.Y. (I968)
- 2 M.F. GOLDE , B.A. THRUSH Rep. Prog. Phys. 36, I285 (I973)
- 3 D.S. JACKSON , H.I. SCHIFF J. Chem. Phys. 2I, 2233 (I953)
- 4 M.A. HEALD , R. BERINGER Phys. Rev. 96, 645 (I954)
- 5 W. BRENNEN , E.C. SHANE J. Phys. Chem. 75, I552 (I97I)
- 6 R. HERMAN Ann. Phys. (Paris) II, 20, 24I (I945)
- 7 D.S. JACKSON , H.I. SCHIFF J. Chem. Phys. 23, 2333 (I955)
- 8 S.N. FONER , R.L. HUDSON J. Chem. Phys. 37, I662 (I962)
- 9 J.C.Y. CHEN J. Chem. Phys. 45, 27I0 (I966)
- I0 G.J. SCHULZ Phys. Rev. II6, II4I (I959)  
I25, 229 (I962)  
A988, I35 (I964)
- II J.C. POLANYI J. Chem. Phys. 3I, I338 (I959)
- I2 S.W. BENSON , T. FUENO J. Chem. Phys. 36, I597 (I962)
- I3 R.A. YOUNG Can. J. Chem. 44, II7I (I966)
- I4 F. KAUFMAN , J.R. KELSO J. Chem. Phys. 28, 5I0 (I958)
- I5 J.C.Y. CHEN J. Chem. Phys. 40, 35I3 (I964)
- I6 F.R. GILMORE J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer 56, 369 (I965)
- I7 A.G. GAYDON "Dissociation energie"  
Ist edn (London CHAPMAN and HALL) p. I56 (I947)
- I8 G. CARIO , L.H. REINECKE Abh. Braunschev. Wiss. Ges. I, 8 (I949)
- I9 J. ANKETELL , R.W. NICHOLLS Rep. Prog. Phys. 33, 269 (I970)
- 20 S. BENSON J. Chem. Phys. 48, I765 (I970)
- 2I K.H. BECKER , E.H. FINK , W. GROTH , W JUD , D. KLEY  
Faraday Disc. Chem. Soc. 53, 35 (I972)
- 22 J. BERKOWITZ , W.A. CHUPKA , G.B. KISTIAKOWSKI  
J. Chem. Phys. 25, 457 (I956)
- 23 K.D. BAYES , G.B. KISTIAKOWSKI J. Chem. Phys. 32, 992 (I960)

- 24 W. BRENNEN , E.C. SHANE J. Phys. Chem. 75, 1552 (1971)
- 25 I.M. CAMPBELL , B.A. THRUSH Proc. R. Soc. A296, 201 (1967)
- 26 R.A. YOUNG J. Chem. Phys. 60, 5050 (1974)
- 27 Y. TANAKA J. Chem. Phys. 22, 2045 (1954)
- 28 H.P. BROIDA , M. PEYRON J. Chem. Phys. 32, 1068 (1960)
- 29 R.P. FROSCH , G.W. ROBINSON J. Chem. Phys. 41, 367 (1964)
- 30 R.A. YOUNG , R.L. SHARPLESS Disc. Faraday Soc. 33, 228 (1962)
- 31 A.B. CALLEAR , M.J. PILLING Trans. Faraday Soc. 61, 2383 (1965)
- 32 I.M. CAMPBELL , B.A. THRUSH Proc. R. Soc. London A296, 222 (1967)
- 33 I.M. CAMPBELL , S.B. NEAL , M.F. GOLDE , B.A. THRUSH  
Chem. Phys. Lett. 8, 612 (1971)
- 34 I.M. CAMPBELL , S.B. NEAL Faraday Disc. Chem. Soc. 53, 72 (1972)
- 35 M. OGAWA Science of light 3, 39 (1954)
- 36 R.S. MULLIKEN Rev. Mod. Phys. 4, 51 (1932)
- 37 M. BROOK , J. KAPLAN Phys. Rev. 96, 1540 (1954)
- 38 I.M. CAMPBELL , R.S. MASON J. Photochemistry 5, 383 (1976)
- 39 D. VICHON , R.I. HALL , F. GRESTEAU , J. MAZEAU  
J. Mol. Spectros. 69, 341 (1978)
- 40 R.P. FRUEHOLZ , R. RIANDA , A. KUPPERMANN J. Chem. Phys. 68, 775  
(1978)
- 41 I.M. CAMPBELL , R.S. MASON J. Photochemistry 8, 375 (1978)
- 42 B.G. BRUNETTI , G. LIUTI , B. SCHIPPA  
Gazetta Chim. Italiana 105, 521 (1975)
- 43 M.F. GOLDE , B.A. THRUSH Proc. R. Soc. London A330, 97 (1972)
- 44 K.D. BAYES , G.B. KISTIAKOWSKI J. Chem. Phys. 75, 1552 (1971)
- 45 R.A. YOUNG J. Chem. Phys. 60, 5050 (1974)
- 46 A.T. STAIR , J.P. KENNEALY , R.E. MURPHY  
J. Chim. Phys. 64, 52 (1967)
- 47 A. FONTIJN , R. ELLISON J. Chem. Phys. 54, 3649 (1971)
- 48 K.R. JENNINGS , J.W. LINNETT Trans. Faraday Soc. 56, 1737 (1960)
- 49 N. LEGAY-SOMMAIRE , F. LEGAY J. Phys. 25, 59 (1964)
- 50 G.B. KISTIAKOWSKI , G.G. VOLPI J. Chem. Phys. 28, 665 (1958)

- 51 R. JOECKLE , M. PEYRON CR Acad. Sc. Paris 261, 1819 (1965)
- 52 R.A. YOUNG , W. MORROW J. Chem. Phys. 60, 1005 (1974)
- 53 J.P. KENNEALY , A.T. STAIR , M.H. BRUCE J. Chim. Phys. 64, 43 (1967)
- 54 R. JOECKLE , M. PEYRON J. Chim. Phys. 67, 1175 (1970)
- 55 W. WATADANI , M. HASIKUNI Japan J. Appl. Phys. 15, 915 (1976)
- 56 G. HERTZBERG "Spectra of diatomic molecules" Lancaster press 1956
- 57 R. HERMAN , L. HERMAN
- 58 O. DESSAUX Thèse C.N.R.S. n° 2829 (1968) Lille
- 59 G. PANNETIER , O. DESSAUX , P. GOUDMAND , C.A. WINKLER  
J. Chim. Phys. 693 (1965)
- 60 A.A. WESTENBERG , N. DE HAAS J. Chem. Phys. 40, 3087 (1964)
- 61 C.C. MAC DONALD , R.J. GOLL J. Phys. Chem. 69, 293 (1965)
- 62 H. VON WEYSSENHOFF , M. PATAPOFF J. Phys. Chem. 69, 1756 (1965)
- 63 R.A. YOUNG , R.L. SHARPLESS , R. STRINGHAM  
J. Chem. Phys. 40, 117 (1964)
- 64 R.L. BROWN , W. BRENNEN J. Chem. Phys. 47, 4697 (1967)
- 65 C.J. ULTEE J. Chem. Phys. 64, 1873 (1960)
- 66 E.L. MILNE , M. STEINBERG Bull. Am. Phys. Soc. 9, 720 (1964)
- 67 C. KENTY Proc. 3rd Intern. Conf. Electron. At. Collisions  
London (1963) p. 1133 - North Holland Publ. Amsterdam
- 68 B. VIDAL Thèses 1973, n° 266 Lille
- 69 C. DUPRET , B. VIDAL , P. GOUDMAND Rev. Phys. Appl. 337 (1970)
- 70 M. BRIDOUX Thèse 1966 , Lille

TABLE DES MATIERES

	page
<u>INTRODUCTION</u>	I
<u>CHAPITRE I</u> Rappels sur l'azote actif	
I : Généralités sur l'azote actif	3
II: Différentes espèces présentes dans l'azote activé	4
1 : Atomes d'azote $N(^4S)$	4
2 : Molécule d'azote à l'état fondamental vibrationnellement excitée : $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v^*$	4
3 : Etats électroniquement excités	5
4 : Autres espèces présentes	5
III: Mécanismes de population des états excités de l'azote dans la luminescence de L.R.	5
1 : $N_2(^5\Sigma_g^+)$ précurseur de $N_2(B^3\Pi_g)_v' = I2 \text{ à } 9$	8
a : Préassociation à 2 corps	8
b : Mécanisme de recombinaison à 3 corps	9
c : Discussion	10
2 : $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ précurseur de $N_2(B^3\Pi_g)_v' = I2 \text{ à } 9$	12
3 : Théorie de R.A. YOUNG	12
a: Mécanisme indépendant de la pression	13
b: Mécanisme dépendant de la pression	14
<u>CHAPITRE II</u> Contribution à l'étude des mécanismes de formation des oxydes d'azote : détection de NO quartet	
I : Introduction	15
II : Conditions expérimentales	19
III: Résultats	21
1 : Résultats spectroscopiques	21

2	: Etude de l'évolution de l'intensité de la bande 4-I et des nouvelles émissions en fonction de différents paramètres	23
	a : Réaction d'addition de NO sur N <sub>2</sub>	23
	b : Réaction par décharge dans un mélange azote-oxygène	26
IV	: Interprétation et Conclusion	29
V	: Conclusion	31

CHAPITRE III      Effet de long contact entre l'azote activé et le monoxyde de carbone : étude spectroscopique

I	: Introduction	32
II	: Rappels bibliographiques	33
1	: Influence de l'addition de CO sur les émissions caractéristiques de la luminescence de L.R.	33
2	: Autres émissions	33
	a : Emissions dues à CN	34
	b : Emissions dues à CO	35
III	: Etude spectroscopique	37
1	: Dispositifs expérimentaux	37
2	: Détection des différents émetteurs	38
	a : temps de contact $\tau \neq 0$	39
	b : temps de contact $\tau = 40$ ms	39
	c : temps de contact compris entre 0 et 40 ms	39
	d : temps de contact légèrement supérieur à 40 ms	39

CHAPITRE IV      Effet de long contact entre l'azote activé et le monoxyde de carbone : étude cinétique

I :	Comparaison des différentes méthodes de mesure de concentration des atomes d'azote $N(^4S)$	44
1 :	Conditions expérimentales de mesure de $N(^4S)$ par RPE	45
a :	Vérification de la non-saturation du signal RPE	45
b :	Influence sur le signal RPE des atomes d'azote de l'addition de traces de $O_2$ ou de NO sur l'azote activé	46
2 :	Vérification de la relation $I_{LR} = k \cdot [N]^2$	47
a :	Mesure de $[N(^4S)]$ par RPE	47
b :	Mesure de $[N(^4S)]$ par titration par NO	50
c :	Comparaison des 2 méthodes de dosage	51
3 :	Conclusion	52
II :	Addition de traces de CO à l'azote activé	52
1 :	Mise en évidence d'une augmentation de la concentration des atomes d'azote par addition de CO à l'azote activé	52
b :	Définition des rapports $x_N$ et $x_{N_2}$	53
2 :	Influence sur $x_N$ ou $x_{N_2}$ de différents paramètres	53
a :	Géométrie de l'appareil	53
b :	Influence de la pression d'azote	58
c :	Conclusion	58
III :	Evolution des concentrations de $N_2(B^3\Pi_g)$ , $N(^4S)$ , CO(T), CN( $B^2\Sigma$ ) en fonction du temps de contact CO-azote activé	59
1 :	Condition de détection de $N_2(B^3\Pi_g)$ , CO(T), CN( $B^2\Sigma$ )	59
2 :	Influence du débit de CO	63
3 :	Influence du temps de contact	63
4 :	Résumé des résultats significatifs	69



IV : Interprétation	72
1 : Réactions de cinétique rapide se produisant pour de faibles valeurs de $\tau$	72
2 : Processus réactionnels impliquant une étape lente	73
V : Conclusion	77

CHAPITRE V Description des principaux dispositifs expérimentaux

I : Dispositif d'excitation des composés gazeux	79
II: Chambre d'observation	79
III: Géométrie des conduits d'écoulement du flux gazeux	79
1 : Réaction de l'azote activé sur CO	82
2 : Réaction de l'azote activé sur NO et réaction "Décharge microonde dans un mélange $N_2 + O_2$ "	82
IV: Dispositifs annexes	82
V: Produits chimiques	82
VI: Dispositifs d'analyse des luminescences	84
1 : Spectroscopie classique avec prisme et optique de verre	84
2 : Dispositif de détection photoélectrique	84
3 : Dispositif de détection par spectrométrie multi- canale	85
4 : Dispositif de détection par RPE	87

<u>CONCLUSION GENERALE</u>	90
----------------------------	----

<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	92
----------------------	----