

N° d'ordre : 710

67 808

50376
1991
148

50376
1991
148

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE, FLANDRES-ARTOIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

par

Abdellah BEN TALEB

**REACTIVITE D'UN PLASMA FROID DIFFERE D'AZOTE :
SPECTROSCOPIES COMPAREES DE SON INTERACTION AVEC
DIFFERENTS DERIVES CARBONYLES ; UNE APPLICATION
INDUSTRIELLE A LA METALLISATION**



Date de soutenance : 14 Mai 1991

Membres du Jury :	Président	: P. GOUDMAND
	Rapporteurs	: P. GOUDMAND J. PELLETIER
	Examineurs	: M. BRIDOUX B. MUTEL O. DESSAUX
	Examineur invité	: P. VINCENT

*A la mémoire de mes parents
en témoignage d'affection*

*A la femme qui m'a soutenu
en témoignage de reconnaissance*

Ce travail a été effectué à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, Flandres-Artois dans le laboratoire de PhysicoChimie de l'Energétique et des Plasmas dirigé par Monsieur le Professeur P. GOUDMAND et Madame le Professeur O. DESSAUX.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Madame le Professeur O. DESSAUX qui a suivi ce travail jusqu'à son achèvement en me faisant bénéficier de son expérience, de ses précieux conseils, de ses encouragements intenses et de l'intérêt précieux qu'elle porte à ce travail. Je la remercie infiniment pour avoir su, par son enseignement, susciter mon orientation vers la spectrochimie.

Je prie Monsieur le Professeur P. GOUDMAND, qui m'a toujours manifesté un intérêt bienveillant et accepté de présider le Jury de cette thèse, d'agréer l'expression de ma respectueuse gratitude.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur PELLETIER, à Monsieur le Professeur BRIDOUX et à Mademoiselle B. MUTEL Maître de Conférences, de m'avoir fait l'honneur d'accepter de faire partie de mon Jury de thèse.

Je ne saurais oublier mes camarades de Laboratoire et le personnel technique dont l'aide m'a été précieuse.

Madame C. CALONNE s'est chargée de la tâche ingrate de la frappe du manuscrit, qu'elle trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Mes remerciements vont également à Monsieur MOREAU, spécialiste en verrerie, pour l'aide précieuse qu'il m'a offerte pour la réalisation des installations.

TABLE DES MATIERES

oOo

INTRODUCTION GENERALE

001

CHAPITRE I

Mise au point bibliographique relative au plasma froid différé d'azote

CHAPITRE I

005

1ère partie

006

I) Définition du Plasma Froid Différé d'Azote (PFDA).

007

II) Principaux vecteurs d'énergie du plasma froid différé d'azote :

008

1) les atomes d'azote dans leur état fondamental : $N(4S)$

008

2) les molécules d'azote électroniquement excitées dans

l'état $A^3\Sigma_u^+$

009

3) les molécules d'azote à l'état fondamental vibrationnellement excitées

012

4) autres espèces présentes dans le plasma froid différé d'azote.

013

2ème partie : Mécanismes de population des différents états vibrationnels de l'état $B^3\Pi_g$.

017

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

021

1) population des niveaux $v = 9$ à 12

021

2) population des niveaux $v = 5$ à 8

021

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

022

1) population des niveaux $v = 9$ à 12

022

2) population des niveaux $v = 5$ à 8 .

027

III) $N_2(5\Sigma_g^+)$ et $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ précurseurs de $N_2(B^3\Pi_g)$

027

IV) Autres mécanismes de population de $N_2(B^3\Pi_g)$. 030

3ème partie : Travaux antérieurs relatifs aux réactions du PFDA avec des dérivés carbonylés et des métaux carbonyles. 033

I) Réaction PFDA-dérivé carbonylé 034

1) réaction du PFDA sur HCHO, CH₃CHO, CH₃COCH₃ et C₂H₅CHO 035

2) réaction de $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ sur le biacétylène 035

3) réaction de $N_2(A)$ sur le biacétylène (BA) 036

II) Réaction du PFDA avec des métaux carbonyles. 036

CHAPITRE II

Caractérisation des interactions du PFDA avec le Biacétyle (BA), Glyoxal (Gl), Méthylglyoxal (MeGl), Acétone (AC), Formaldéhyde (F), Acétaldéhyde (AcA)

CHAPITRE II	038
<i>1ère partie : Rappel bibliographique relatif aux états électroniques et vibrationnels des dérivés carbonylés.</i>	
I) Définition des transitions électroniques	040
1) radiatives	042
2) non radiatives.	044
II) Spectroscopie des transitions $^1A_u-^1A_g$ et $^3A_u-^1A_g$ des composés carbonylés BA, Gl, MeGl	044
1) transitions $^1A_u-^1A_g$ et $^3A_u-^1A_g$ de BA	045
2) transitions $^1A_u-^1A_g$ et $^3A_u-^1A_g$ de Gl	046
3) transitions $^1A_u-^1A_g$ et $^3A_u-^1A_g$ du MeGl	046
III) Modes vibrationnels des trois dérivés carbonyles BA, Gl, MeGl	047
1) modes vibrationnels du BA à l'état fondamental	047
2) modes vibrationnels du Gl	047
3) modes vibrationnels du MeGl dans l'état électronique fondamental	051
IV) Etats électroniques excités supérieurs de BA, Gl, MeGl	051
1) états excités supérieurs du BA	051
2) états excités supérieurs du Gl	053
3) états excités supérieurs du MeGl	056
V) Etat des connaissances relatives aux transitions caractéristiques des dérivés carbonylés F, AcA, AC.	059
1) transitions caractéristiques de F	059
2) transitions caractéristiques de AcA	059
3) transitions caractéristiques de Ac	060

**2ème partie : Interactions du plasma froid différé
d'azote avec des dérivés carbonylés.**

	061
I) Formation d'états triplets du BA	062
II) Etude spectroscopique des émissions caractéristiques des réactions du PFDA avec F et GI	074
III) Emissions en phases solide et gazeuse résultant des interactions du PFDA avec AcA, AC et MeGI.	089

CHAPITRE III**Procédé de métallisation de surface plastique
par plasma froid****CHAPITRE III**

100

I) Réaction PFDA-Ni(CO)₄II) Réaction Ar*-Ni(CO)₄

III) Etude spectroscopique des interactions

1) PFDA-Ni(CO)₄2) Ar*-Ni(CO)₄**CONCLUSION GENERALE**

116

BIBLIOGRAPHIE

121

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La multiplicité des entreprises de commercialisation des systèmes plasmas, les nombreux congrès scientifiques relatifs aux plasmas, la croissance spectaculaire du nombre de publications concernant les applications des plasmas sont autant de témoignages de l'actuelle vitalité de cette discipline qui, malgré son grand âge, connaît une nouvelle ère de jeunesse à l'aube de ce XXIème Siècle.

En 1879, Crookes découvre le "quatrième état de la matière", l'état des gaz ionisés. En 1928, Langmuir dénomme ce dernier "plasma". Défini comme un état gazeux, électroniquement neutre, constitué d'atomes, de radicaux libres et de particules chargées électriquement (ions positifs ou négatifs, électrons libres), le plasma peut correspondre à des réalités physiques fort différentes. Si les plasmas thermiques, obtenus à pression atmosphérique, sont, depuis plusieurs décennies, utilisés industriellement, les plasmas froids, générés à basses pressions, voient constamment leur champ d'application s'élargir. Essentiellement limitées au domaine de la microélectronique dans les années 1975, actuellement, les applications des plasmas froids concernent aussi bien la synthèse de composés nouveaux, que la polymérisation, les dépôts chimiques, les nitrurations, les traitements de surface... . Ce remarquable essor dont sont l'objet les utilisations industrielles des plasmas froids, n'est pas accompagné d'une nécessaire progression des connaissances dans les domaines des recherches plus fondamentales de la cinétique réactionnelle. En particulier, la multiplicité des espèces excitées présentes dans les plasmas froids différenciés d'azote induit une mécanistique complexe dans le cadre de laquelle il convient de préciser s'il y a intervention simultanée ou exclusive de tel ou tel vecteur d'énergie du plasma.

Le présent travail a pour objet l'étude spectroscopique comparée d'un plasma froid différencié d'azote avec différents dérivés carbonylés, il est complété par la mise au point d'un procédé d'intérêt industriel de métallisation de surfaces plastiques. L'exposé comprend trois chapitres.

Le premier est une mise au point relative au plasma froid différé d'azote. Il est constitué de trois parties :

Dans la première, après une définition du plasma froid différé d'azote, les caractéristiques de ses principaux vecteurs d'énergie sont décrites.

La deuxième est consacrée aux apports récents de la littérature relatifs à la mécanistique de la recombinaison des atomes d'azote.

La troisième résume les données essentielles des rares travaux concernant les réactions du plasma d'azote d'une part avec les dérivés carbonylés, d'autre part avec les métaux carbonylés qui constituent l'entête réactive mise en jeu dans les réactions de métallisation développées dans ce travail.

Le deuxième chapitre est relatif à la caractérisation des interactions du PFDA avec des dérivés carbonylés. Il est constitué de deux parties :

La première est un rappel bibliographique des travaux théoriques et expérimentaux, concernant d'une part, les émissions caractéristiques des six molécules carbonylées étudiées dans ce travail, d'autre part les modes vibrationnels des états fondamental et excité de ces dernières ainsi que les éventuels états excités supérieurs de ces dérivés carbonylés, observés ou calculés.

La deuxième traite des interactions du plasma froid différé d'azote avec des dérivés carbonylés. Durant de nombreuses années, il est resté unanimement admis que ces dernières se traduisent par une fragmentation de la molécule cible induite par les atomes $N(^4S)$ entraînant la seule émission des radicaux CN résultant. Les dérivés carbonylés présentent des états singulet et triplet qui ont fait l'objet de nombreux travaux tant théoriques qu'expérimentaux. Ils apparaissent ainsi comme des réactifs susceptibles d'illustrer les schémas réactionnels multiples qui peuvent être initiés par les différents vecteurs d'énergie du plasma d'azote. Cette deuxième partie est constituée de trois articles publiés au "Journal of Photochemistry and Photobiology", ils sont relatifs respectivement :

- à la formation d'états triplets du biacétyle,
- à l'étude spectroscopique des émissions caractéristiques des réactions avec le formaldéhyde et le glyoxal,

- aux émissions en phases solide et gazeuse résultant des interactions avec l'acétaldéhyde, l'acétone et le méthylglyoxal.

L'objectif est de dégager un schéma réactionnel commun à ces six composés carbonylés qui comportent soit une ou deux fonctions aldéhyde (ou cétone), soit une fonction aldéhyde et une fonction cétone.

Le troisième chapitre illustre une des nombreuses potentialités du plasma froid différé d'azote. Il s'agit d'une méthode particulière de dépôt chimique de vapeur assisté par plasma. Cette variante présente l'avantage de permettre des traitements rapides, non polluants et énergétiquement peu coûteux. Ce procédé de métallisation met en oeuvre deux propriétés caractéristiques du plasma :

- augmentation de mouillabilité de la surface traitée,
- dissociation de composés organométalliques entraînant la libération du métal en phase vapeur.

Cette technique a fait l'objet d'un brevet et d'une communication orale au congrès "Plasma for industry and environment" Oxford, Septembre 1990.

CHAPITRE I

**Mise au point bibliographique relative au plasma
différé d'azote**

1ère partie

oOo

I) DEFINITION DU PLASMA FROID DIFFERE D'AZOTE

**II) PRINCIPAUX VECTEURS D'ENERGIE DU PLASMA FROID
DIFFERE D'AZOTE**

CHAPITRE I

Mise au point bibliographique relative au plasma froid différé d'azote

1ère partie

I) DEFINITION DU PLASMA FROID DIFFERE D'AZOTE

Un plasma est un milieu gazeux fortement ionisé, électroniquement neutre, contenant donc des ions positifs, des ions négatifs et des électrons tels que la somme algébrique de leurs charges soit nulle. Il comprend en outre, des espèces atomiques ou moléculaires excitées. Expérimentalement, il est obtenu en soumettant un gaz pur, ou un mélange gazeux à une excitation externe, qui d'une manière quasi-générale est électrique. Le passage d'un flux d'azote, sous une pression de quelques hPa, dans une décharge électrique microonde, en régime dynamique, permet de distinguer deux milieux bien caractérisés :

- un plasma, localisé à la zone de décharge, fortement ionisé, et caractérisé par de très hautes températures et des concentrations très élevées d'espèces excitées,
- un plasma froid obtenu par extraction du précédent d'espèces atomiques ou moléculaires énergétiquement réactives et qui est le siège d'un très important déséquilibre thermodynamique : l'énergie de vibration est privilégiée ($T_v = 2.000$ à 3.000 K) vis à vis des autres formes d'énergie. La densité électronique est très faible. La température de translation du gaz est voisine de la température ambiante. Le plasma froid différé d'azote (PFDA) est très réactif et possède une longue durée de vie (≈ 2 s).

Le PFDA est caractérisé par une luminescence jaune s'étendant le long du circuit de pompage sans diminution appréciable de l'intensité indiquant ainsi une désactivation de cinétique très lente. Cette

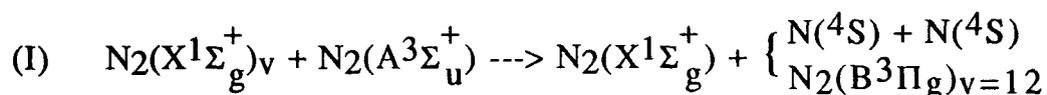
luminescence est connue sous le nom de "Lewis-Rayleigh" ; elle est due à l'émission du premier système positif de l'azote : $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$.

II) PRINCIPAUX VECTEURS D'ENERGIE DU PFDA

Les vecteurs d'énergie du PFDA sont essentiellement les atomes d'azote à l'état fondamental $N(^4S)$, les molécules d'azote vibrationnellement excitées dans l'état électronique fondamental $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ et les molécules d'azote électroniquement excitées dans l'état triplet de plus faible énergie $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ (1). Ces espèces atomiques ou moléculaires, ont un rôle essentiel dans la réactivité du PFDA en tant que vecteurs d'énergie : la gamme d'énergie d'excitation est comprise entre 0 et 900 kJ/mol (1,2).

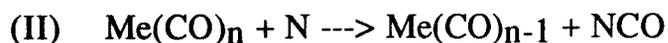
1) ATOMES D'AZOTE $N(^4S)$

Les atomes d'azote dans leur état fondamental constituent l'espèce prépondérante et la plus réactive du plasma froid d'azote (1). La grande réactivité des atomes est due à une cinétique de recombinaison très lente. Leur durée de vie est d'environ 10 s (3) . Cette recombinaison est à l'origine de l'émission du premier système positif de l'azote $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$ caractéristique du PFDA. En outre, les atomes d'azote sont générés au sein de la luminescence jaune (4) par la réaction :



Le degré de dissociation de l'azote par décharge microonde est faible (<5%), mais il est extrêmement sensible aux impuretés. La concentration en atomes d'azote peut être augmentée d'un facteur 20 quand différentes impuretés telles les impuretés oxygénées, sont ajoutées à l'azote purifié (5). Les atomes d'azote constituent l'espèce réactive du PFDA la plus énergétique (945 kJ/mole (6)). La grande réactivité de $N(^4S)$, (due à 3 électrons célibataires), est illustrée par le rôle important joué par les atomes dans la phase initiale de nombreuses

réactions du PFDA telles celles des composés carbonyles et des métaux carbonyles : ainsi dans le cas d'un composé carbonylé (1)



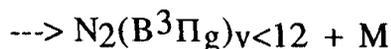
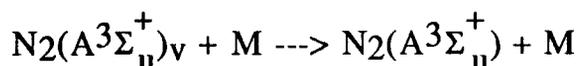
La concentration en atomes d'azote peut être mesurée par des techniques spectroscopiques telles que l'absorption dans l'UV du vide (7), la spectroscopie de masse (8) et la résonance paramagnétique électronique (9). Un dosage chimique basé sur les réactions chimiluminescentes obtenues par addition de NO au PFDA, de mise en oeuvre facile, permet également la mesure de la concentration en azote atomique (10).

2) LES MOLECULES D'AZOTE $A^3\Sigma_u^+$

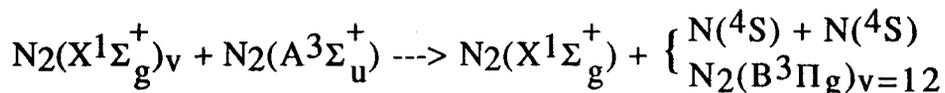
L'état ($A^3\Sigma_u^+$) est l'état triplet de plus faible énergie de la molécule d'azote : 579 kJ/mole par $v = 0$. Elle serait l'espèce la plus abondante après les atomes $\text{N}(^4\text{S})$ (11). La règle d'interdiction de spin de la transition de Vegard-Kaplan : $A^3\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$, confère à la molécule

$\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$, une durée de vie radiative élevée, de l'ordre de 2 s.

Cependant, les désactivations par collisions diminuent la durée de vie réelle de cet état, tels les processus réactionnels :

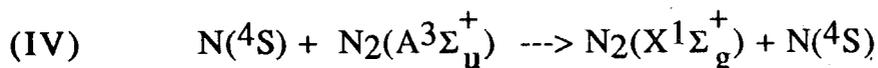


(III)



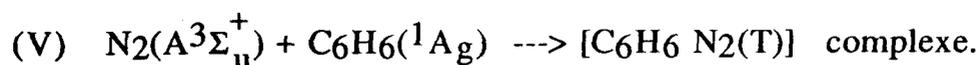
Cette molécule est détectable par RPE (12) par spectroscopie de masse (13), par fluorescence induite par Laser (14,15) et par spectroscopie

d'absorption (système $A^3\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$) (16). Il semble que la concentration en $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ soit contrôlée par la concentration locale en atome $N(4S)$, la réaction :



possédant une cinétique très rapide par rapport à celle de la formation de $N_2(A^3\Sigma_u^+)$. La longue durée de vie de $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ lui confère une

réactivité notable illustrée par son transfert d'énergie à des composés organiques tels que C_6H_6 et des dérivés à 77K (17) :



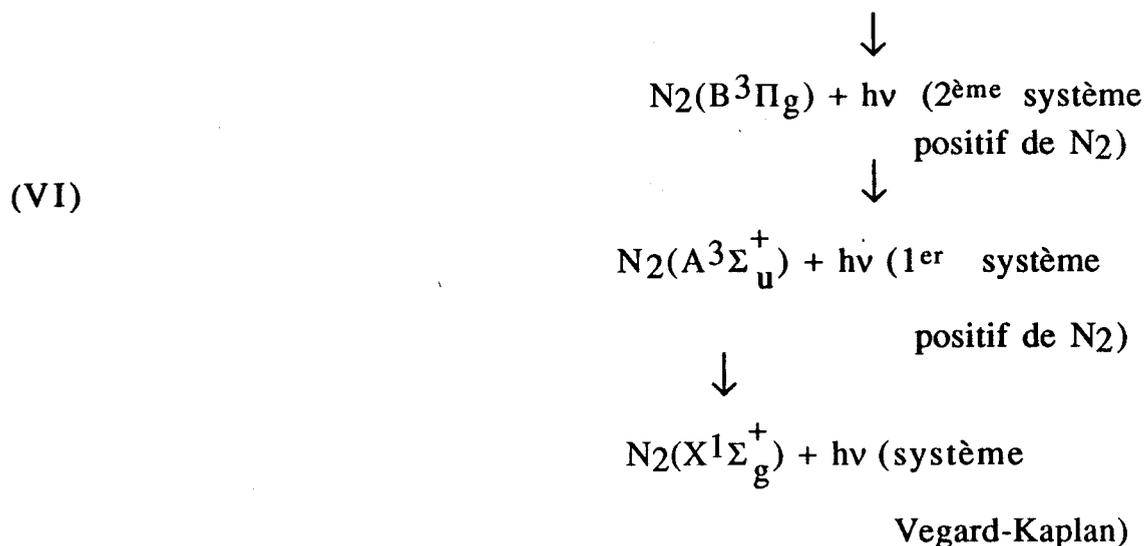
On distingue trois méthodes d'obtention sélective de $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ noté $N_2(A)$:

2.1) Transfert d'énergie à partir d'atomes métastables de gaz rare excités. On distinguera les réactions avec l'argon et la xénon, et pour le premier d'entre eux deux types de mode opératoire.

a) Ar

α) décharge à travers Ar seul

La réaction entre les atomes d'argon métastable $Ar(^3P_{0,2})$, généré par le passage d'un flux d'Argon de quelques hPa à travers une décharge microonde (15, 18) ou par une décharge cathodique (19-28) et la molécule d'azote N_2 , conduit à l'obtention de la molécule métastable $N_2(A^3\Sigma_u^+)$. Ce transfert donne lieu à la formation de N_2 dans l'état $C^3\Pi_u$ ($\tau \simeq 50 \mu s$) qui rapidement par cascades radiatives conduit à $N_2(B^3\Pi_g)$ ($\tau \simeq 5-6 \mu s$) puis $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ (18,25,29,30,31) selon le schéma réactionnel :



La formation de $\text{N}_2(\text{A})$ par ce transfert est confirmée par l'observation de l'émission intense $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+ - \text{X}^1\Sigma_g^+)$ (29).

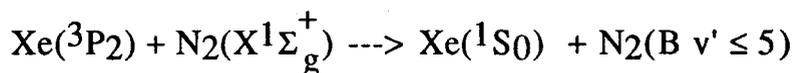
β) décharge à travers le mélange (Ar-N₂)

La décharge à travers un mélange (Ar-N₂) (32,33) [1-5 hPa] augmente la production de $\text{N}_2(\text{A})$ d'un facteur 6 (34) ; mais ce procédé produit en même temps les atomes $\text{N}({}^4\text{S})$ d'azote, les molécules vibrationnellement excitées $\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)_v$ et les molécules métastables $\text{N}_2(\text{a}^1\Sigma_u^-)$ (35).

Lorsque l'argon est le gaz principal dans le mélange (Ar-0,3% N₂), et pour des pressions de mélange de 50 à 350 hPa, l'azote se trouve fortement dissocié jusqu'à des taux de 20% et l'azote atomique se trouve alors l'espèce active principale (36).

b) Xe

La réaction de transfert d'énergie entre Xe (${}^3\text{P}_2$) et N₂ admet comme seul état intermédiaire $\text{N}_2(\text{B } v' \leq 5)$ (23,24,25) ; le mécanisme réactionnel est :



(VII) $N_2(B,v) \rightarrow N_2(A)_v$ élevé

Par rapport au procédé de transfert à partir de l'argon, la réaction de transfert à partir du Xe présente donc les trois spécificités suivantes :

- a) absence de l'état $C^3\Pi_u$
- b) la population des états vibrationnels 4 et 5 de l'état $B^3\Pi_g$ est favorisée
- c) $N_2(A)$ est formé dans des états vibrationnels plus élevés.

2.2) Impact électronique.

$N_2(A)$ peut également être formé par impact électronique (37-39). Etant donné les énergies utilisées (~12 eV) les états $a^1\Pi_g$ et $E^3\Sigma_g^+$ sont également présents, mais leurs proportions relatives par rapport à $N_2(A)$ sont respectivement de 10^{-2} à 10^{-3} fois plus faibles en vertu de leurs sections efficaces d'excitation et de leur durée de vie.

2.3) Trempe.

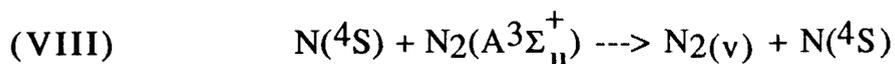
Dans des conditions précises de pression et de débit, la trempe du PFDA à 77K conduit à une désactivation de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ et à l'extinction de la luminescence de Lewis-Rayleigh, témoignant ainsi de la disparition des atomes $N(^4S)$ qui conduit à une augmentation de la concentration de $N_2(A)$ (17).

3) LES MOLECULES $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$

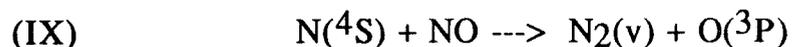
La molécule d'azote dans son état électronique fondamental, vibrationnellement excitée $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ dénotée $N_2(v)$ pourrait trouver son origine :

- dans des collisions d'électrons avec l'azote moléculaire dans la décharge (40)
- au cours des réactions d'association d'atomes $N(^4S)$ dans la luminescence (41).

D'après Young (42) cette espèce peut être formée dans le niveau $v=25$ au sein de la luminescence de Lewis-Rayleigh par l'intermédiaire de la réaction :



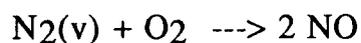
Kaufman et Kelso (43) évaluent la durée de vie de cette espèce à 0,05s. Selon Bauer, Kummler et Borthner (44), la présence de NO dans le PFDA favorise la formation de $N_2(v)$:



Russanov et Fridman (45) et Mutel (10) ont montré que, parmi les espèces excitées du PFDA, les molécules $N_2(v)$ sont l'espèce chimique qui intervient de manière déterminante dans la synthèse de NO, suivant les réactions :



(X)



La grande réactivité de $N_2(v)$ est illustrée par des réactions de transfert à des espèces atomiques ou moléculaires : (K, Hg, Na, CO, N_2O , CO_2). Ce transfert d'énergie est à l'origine de l'émission infrarouge de ces molécules vibrationnellement excitées.

Parmi les méthodes d'élimination de $N_2(v)$ dans le PFDA, on retient la technique basée sur l'addition d'une faible quantité de "Laine de Verre" en aval de la décharge, conduisant à la désactivation de $N_2(v)$ sans affecter de façon notable la concentration en $N(^4S)$ (1,46). Le passage d'un flux d'un mélange N_2/He à travers une décharge microonde, en présence d'un écran de Ni déposé en aval de la décharge, permet d'obtenir de façon sélective $N_2(v)$ (24). L'écran de Ni favorise la recombinaison des atomes $N(^4S)$ (24,47,48) et désactive les espèces électroniques métastables, mais a peu d'effet sur $N_2(X)_v$.

4) AUTRES ESPECES PRESENTES DANS LE PFDA

Parallèlement aux principaux vecteurs d'énergie $N(^4S)$, $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$, d'autres espèces excitées telles les molécules

d'azote dans les états : $A^5\Sigma_g^+$, $A^7\Sigma_u^+$, $C''^5\Pi_u$, $B^3\Pi_g$, $W^3\Delta_u$, $B'^3\Sigma_u^+$, $a^1\Pi_g$...

sont présentes en concentration beaucoup plus faible. Les courbes d'énergie potentielle de ces différents états établies par Gilmor (49) sont étayées récemment par d'autres auteurs (50,51,52) (voir figure 1).

Des travaux expérimentaux ont conduit à postuler l'existence d'états électroniques métastables d'énergie élevée, responsables de l'excitation de plusieurs espèces de l'azote et jouant un rôle important dans la recombinaison des atomes $N(^4S)$ (53). L'énergie et la stabilité de ces états à spin élevé $7\Sigma_g^+$ et $5\Sigma_g^+$ ont fait l'objet de plusieurs travaux

théoriques (50,54-62). Ces états possèdent une faible probabilité de désactivation hétérogène en phase solide et sur surface métallique et ont une durée de vie de plusieurs millisecondes en phase vapeur (53). Les études théoriques concernant les états $C''^5\Pi_u$ et $A^5\Sigma_g^+$, menées par Partridge et coll (50), indiquent la grande stabilité de ces états sous-estimée par les calculs antérieurs (60,61). Ils attribuent les bandes du système Herman-Infrarouge (63) à la transition $C''^5\Pi_u - A^5\Sigma_g^+$; cette attribution est confirmée par Hubert et Vervloet (64,65). La durée de vie de l'état $C''^5\Pi_u$ est estimée à $4,3 \mu s$ (50).

La mise en évidence spectroscopique de l'état $W^3\Delta_u$ a été effectuée par Benesch et Saum (66-68) à partir de l'observation des transitions $(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow W^3\Delta_u$ et $W^3\Delta_u \rightarrow B^3\Pi_g$. L'interaction entre les états $B^3\Pi_g$ et $W^3\Delta_u$ a fait l'objet de très nombreux travaux (25,66-76). Une large fraction des molécules produites par la recombinaison des $N(^4S)$ se trouvent dans l'état $B^3\Pi_g$, responsable de la transition du premier système positif de l'azote; les autres états tels que $B'^3\Sigma_u^+$, $a^1\Pi_g$, $W^3\Delta_u$ sont peuplés avec une efficacité moindre (77). Récemment, Marinelli et coll (78), ont étudié l'excitation directe par Laser des niveaux vibrationnels de l'état $N_2(a^1\Pi_g, v = 0-2)$ afin d'en mesurer la durée de vie. Cette dernière est de l'ordre de $56 \pm 4 \mu s$ et elle est indépendante du niveau vibrationnel.

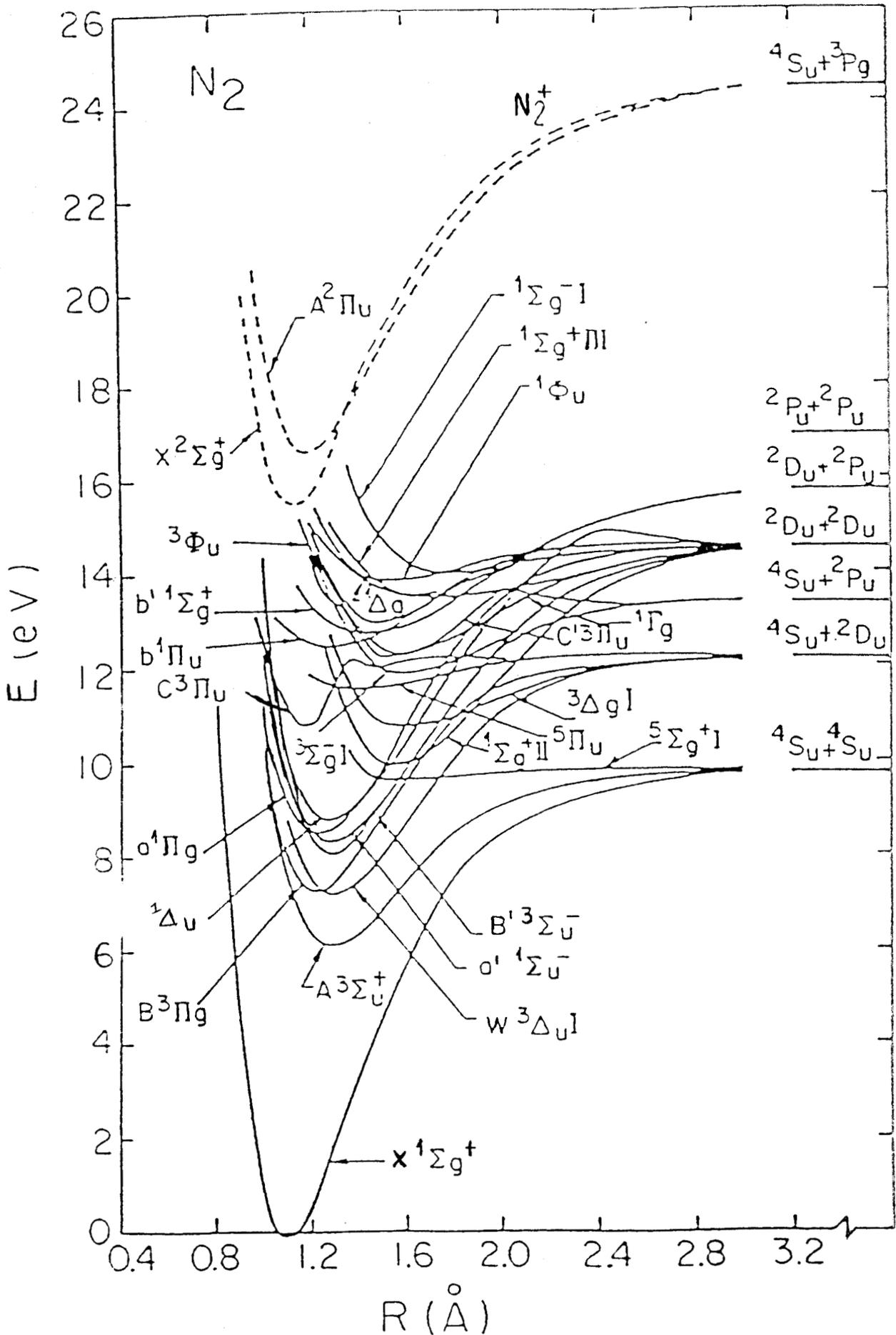


Fig 1 : Courbes d'énergie potentielle des différents états de l'azote (52)
 R(Å) : distance internucléaire

Les atomes d'azote métastables $N(2D)$ et $N(2P)$ sont en concentration considérablement plus faible que celle des atomes $N(4S)$.

Les espèces ioniques sont en très faible concentration, et il est unanimement reconnu qu'elles jouent un rôle négligeable dans la production des états moléculaires à l'origine de la luminescence de Lewis-Rayleigh.

2ème partie

oOo

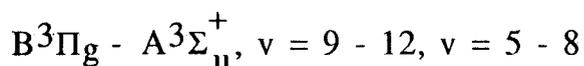
**MECANISMES DE POPULATION DES DIFFERENTS ETATS
VIBRATIONNELS DE L'ETAT $B^3\Pi_g$**

2ème partie

MECANISMES DE POPULATION DES DIFFERENTS ETATS
VIBRATIONNELS DE L'ETAT $B^3\Pi_g$

Dans cette partie de notre travail, nous nous limitons au seul état électronique $B^3\Pi_g$, responsable de la transition du 1er système positif d'azote et aux seuls niveaux vibrationnels $5 \leq v \leq 12$ dont les émissions ont été observées dans ce travail.

Différents mécanismes sont proposés pour rendre compte de l'excitation de chacun des deux groupes de niveaux de vibration de $B^3\Pi_g$ à l'origine de l'émission de 1er système positif de N_2 :



Le plasma froid différé d'azote, dénommé jusque vers les années 1985 "Azote activé" ou "Afterglow" de Lewis-Rayleigh est sans doute un des phénomènes chimiluminescents les plus étudiés (1). Les travaux expérimentaux relatifs à l'"Azote activé" ont conduit, depuis longtemps, à postuler la présence d'un état électronique métastable de l'azote de haute énergie impliqué dans l'excitation de nombreuses espèces. L'excitation d'un tel état de longue durée de vie à d'importantes conséquences pour la compréhension de la chimie de haute atmosphère, les lasers chimiques, le stockage et les propriétés de transport (79) : mobilité, entropie, coefficient de diffusion de l'air chaud ionisé lors de la rentrée des projectiles dans l'atmosphère terrestre...).

La recombinaison des atomes d'azote à l'état fondamental donne lieu principalement à l'émission du 1er système positif de l'azote $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$. La connaissance des mécanismes de recombinaison des atomes d'azote est importante pour une meilleure maîtrise de la

réactivité du PFDA. Les états $5\Sigma_g^+$ et $A^3\Sigma_u^+$ peuvent être formés directement par recombinaison des atomes d'azote. La majeure partie des molécules produites par recombinaisons se retrouve dans l'état $B^3\Pi_g$, d'autres états tels $B^3\Sigma_u^-$, $a^1\Pi_g$ et $W^3\Delta_u$ étant peuplés moins efficacement. Les atomes à l'état fondamental pouvant uniquement former des molécules dans les états $X^1\Sigma_g^+$, $A^3\Sigma_u^+$, $5\Sigma_g^+$ et $7\Sigma_g^+$ (voir figure 2), la formation des molécules dans l'état $B^3\Sigma_g^-$, nécessite l'existence d'un précurseur. L'état $7\Sigma_g^+$ est essentiellement repulsif [58] et l'état $X^1\Sigma_g^+$ ne se trouve pas à proximité de l'état $B^3\Pi_g$, dans les domaines d'énergie appropriés, aussi ne peuvent-ils être invoqués à cet effet. Les états $A^3\Sigma_u^+$ et $A^5\Sigma_g^+$ ont tous deux été proposés comme précurseurs, mais en dépit d'un nombre considérable d'études expérimentales, les mécanismes de population de l'état $B^3\Pi_g$ ne sont pas encore établis avec certitude.

Les deux principaux mécanismes de population des niveaux $v' = 9, 10, 11, 12$ de $N_2(B^3\Pi_g)$ proposés dans la littérature invoquent, l'un $N_2(5\Sigma_g^+)$, l'autre $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ comme précurseur de $N_2(B^3\Pi_g)$. En effet, la courbe d'énergie potentielle de la molécule $N_2(5\Sigma_g^+)$ recoupe celle de la molécule $N_2(B^3\Pi_g)$ entre le 12ème et le 13ème niveau vibrationnel, juste au-dessous de la limite de dissociation en $N(4S) + N(4S)$, 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 (Fig. 2).

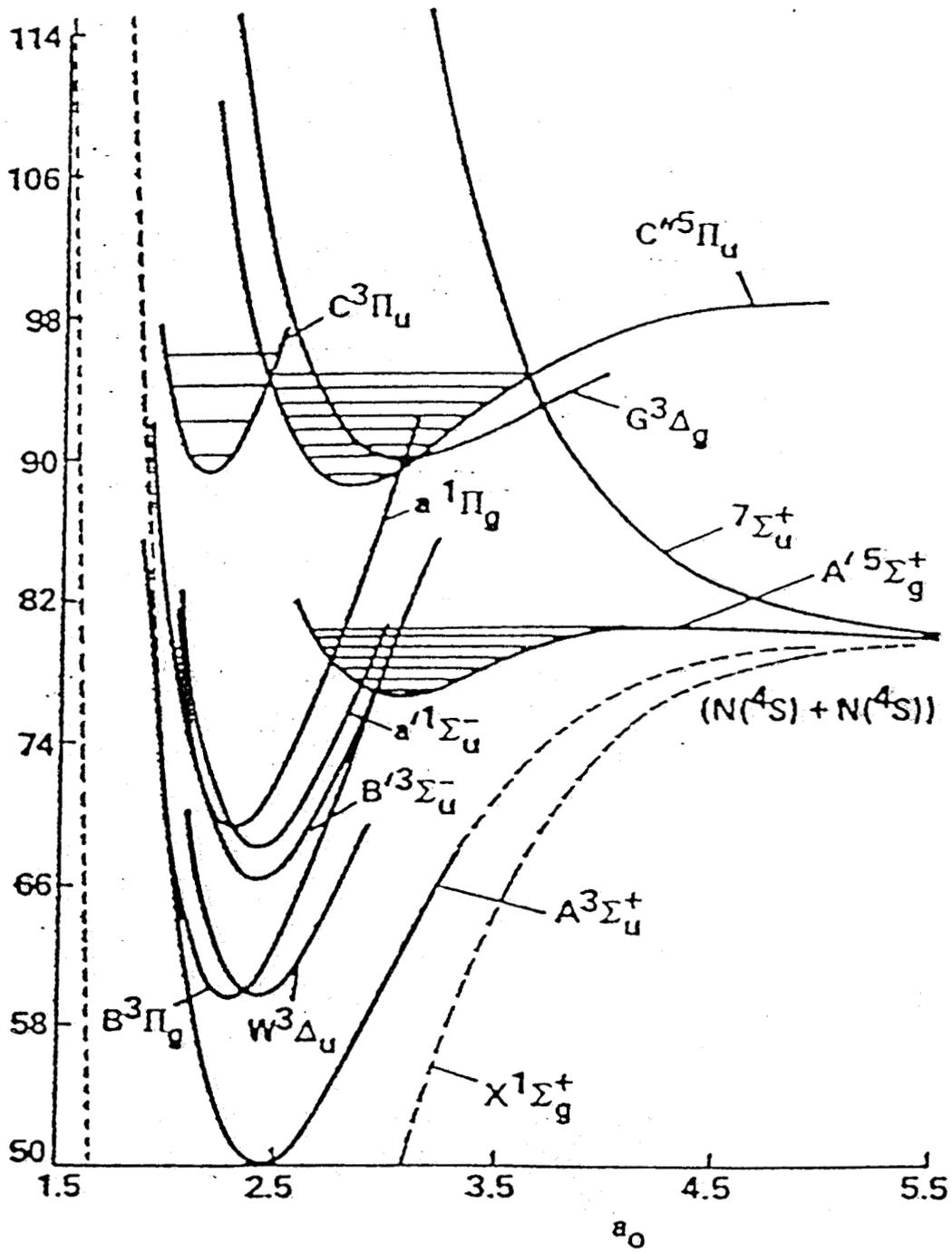
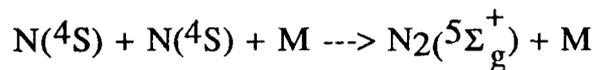


Fig 2 : Courbes d'énergie potentielle des états d'azote (51)

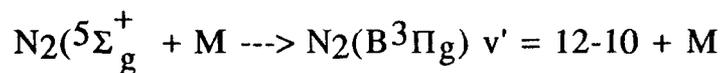
I) $N_2(5\Sigma^+_g)$ PRECURSEUR DE $B^3\Pi_g$

1) $v = 9 \text{ à } 12$

La théorie de Berkowitz, Chupka et Kistiakowsky (80) et Bayes et Kistiakowsky (81), suggère que les atomes sont stabilisés par une collision à trois corps dans l'état $5\Sigma^+_g(v=0)$. Les molécules $5\Sigma^+_g$ subiraient un grand nombre de collisions durant leur durée de vie et seraient proches de l'état d'équilibre avec les atomes $N(4S)$. Ces molécules donneraient lieu à des transitions induites par collision vers l'état $B^3\Pi_g(v=10-12)$. Le mécanisme réactionnel proposé (80) est le suivant :



(XI)

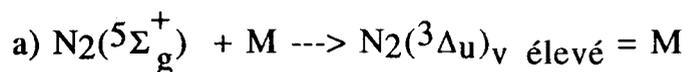


Un diagramme schématisant ce transfert est représenté (Fig.3) (80). Ce mécanisme a été confirmé par Becker et coll. (82) en postulant l'existence d'une population stationnaire de l'état $N_2(5\Sigma^+_g v=0)$ à partir duquel seraient peuplés les niveaux $v' = 9 - 12$ de $B^3\Pi_g$. Selon Benson (83) cette prédissociation inversée peuple $N_2(B^3\Pi_g)_{v=12}$ dans des niveaux rotationnels élevés et cette dernière molécule est susceptible de subir par collision une relaxation rotationnelle vers les faibles niveaux rotationnels de $v'=12$ et une relaxation vibrationnelle vers $v' = 11, 10$.

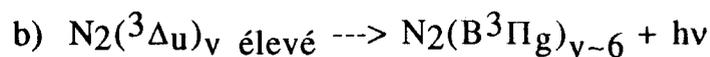
2) $v = 5 \text{ à } 8$

Bayes et Kistiakowsky (81) invoquent l'état $3\Delta_u$ de l'azote, comme le responsable de la population de niveau $v_B = 6$. Ils suggèrent que, comme les courbes potentielles des états $3\Delta_u$ et $5\Sigma^+_g$ se coupent (voir figure 1), l'état $3\Delta_u$ peut être peuplé par transitions sans radiation

induites par collision à partir de l'état $5\Sigma^+ S(+;g$. Ils schématisent ce transfert par le diagramme (Fig.4) et les réactions suivantes :



(XII)

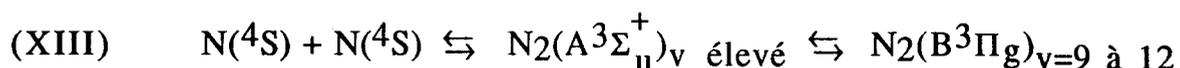


La critique fondamentale qui pouvait être formulée à l'encontre de la théorie de Kistiakowsky proposant l'état $5\Sigma^+ S(+;g$ comme précurseur de l'état $B^3\Pi_g$ $v = 2$ à 12 est que l'énergie de liaison de l'état $5\Sigma^+ S(+;g$ est trop faible pour avoir une population stationnaire suffisamment élevée pour rendre compte de la population de l'état $B^3\Pi_g$. Mais récemment, Partridge (50) a établi que la valeur de l'énergie de dissociation de l'état $5\Sigma_g^+$ est plus élevée [de $\approx 3450 \text{ cm}^{-1}$] que celle qui avait été proposée antérieurement. La courbe de potentiel de cet état Fig.5 présente une barrière significative à la dissociation ($\approx 500 \text{ cm}^{-1}$) avec un maximum proche de $4,3 a_0$ et un minimum de Van der Waals, faiblement liant ($\approx 47 \text{ cm}^{-1}$) proche de a_0 . Cette plus grande stabilité de l'état $5\Sigma_g^+$ par rapport à celle supposée antérieurement constitue un argument important en faveur de la théorie de Kistiakowsky.

II) $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ PRECURSEUR DE $N_2(B^3\Pi_g)$

1) $v = 9$ à 12

Campbell et Thrush (84) suggèrent que l'état $A^3\Sigma_u^+$ est le précurseur de l'état $B^3\Pi_g$ et qu'une transition induite par collision de l'état A vers l'état B est possible entre deux niveaux d'énergie voisine. Le mécanisme proposé est :



Le diagramme énergétique correspondant est représenté (Fig.6).

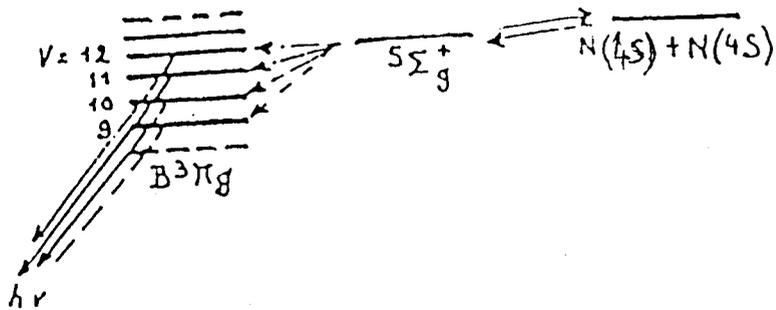


Fig 3 : Mécanisme de population des niveaux $v = 9$ à 12 de l'état $B^3\Pi_g$ selon Berkowitz, Chupka et Kistiakowski (80)

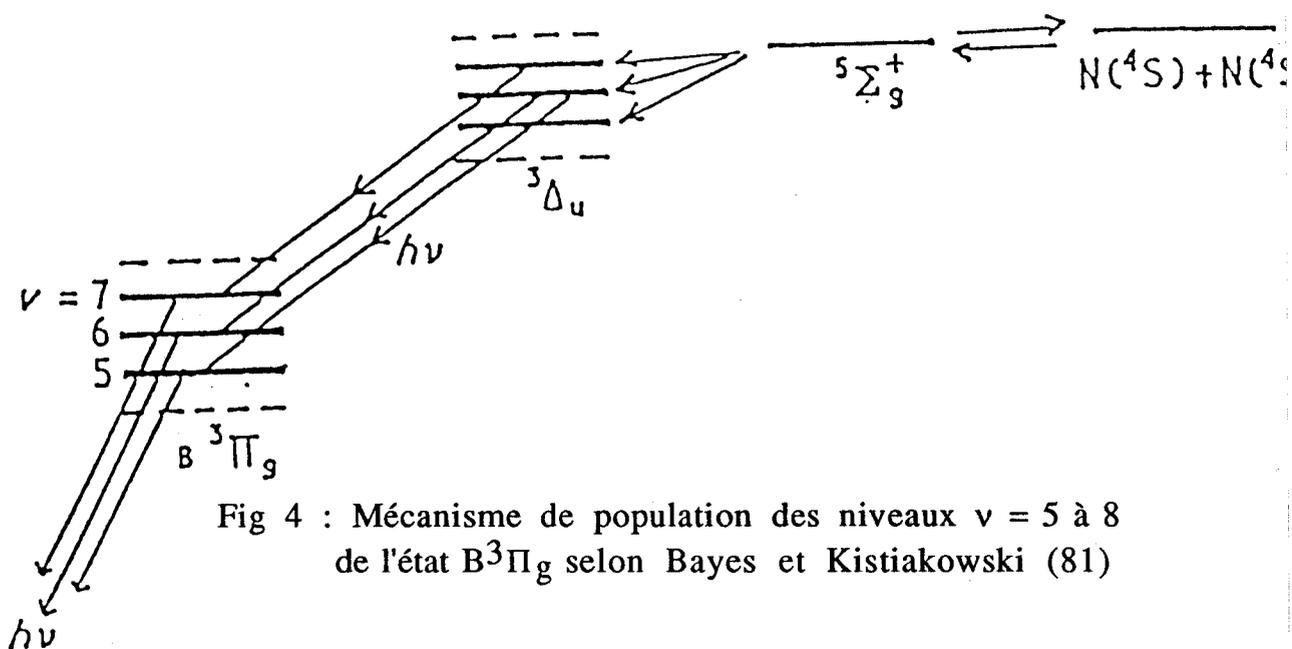


Fig 4 : Mécanisme de population des niveaux $v = 5$ à 8 de l'état $B^3\Pi_g$ selon Bayes et Kistiakowski (81)

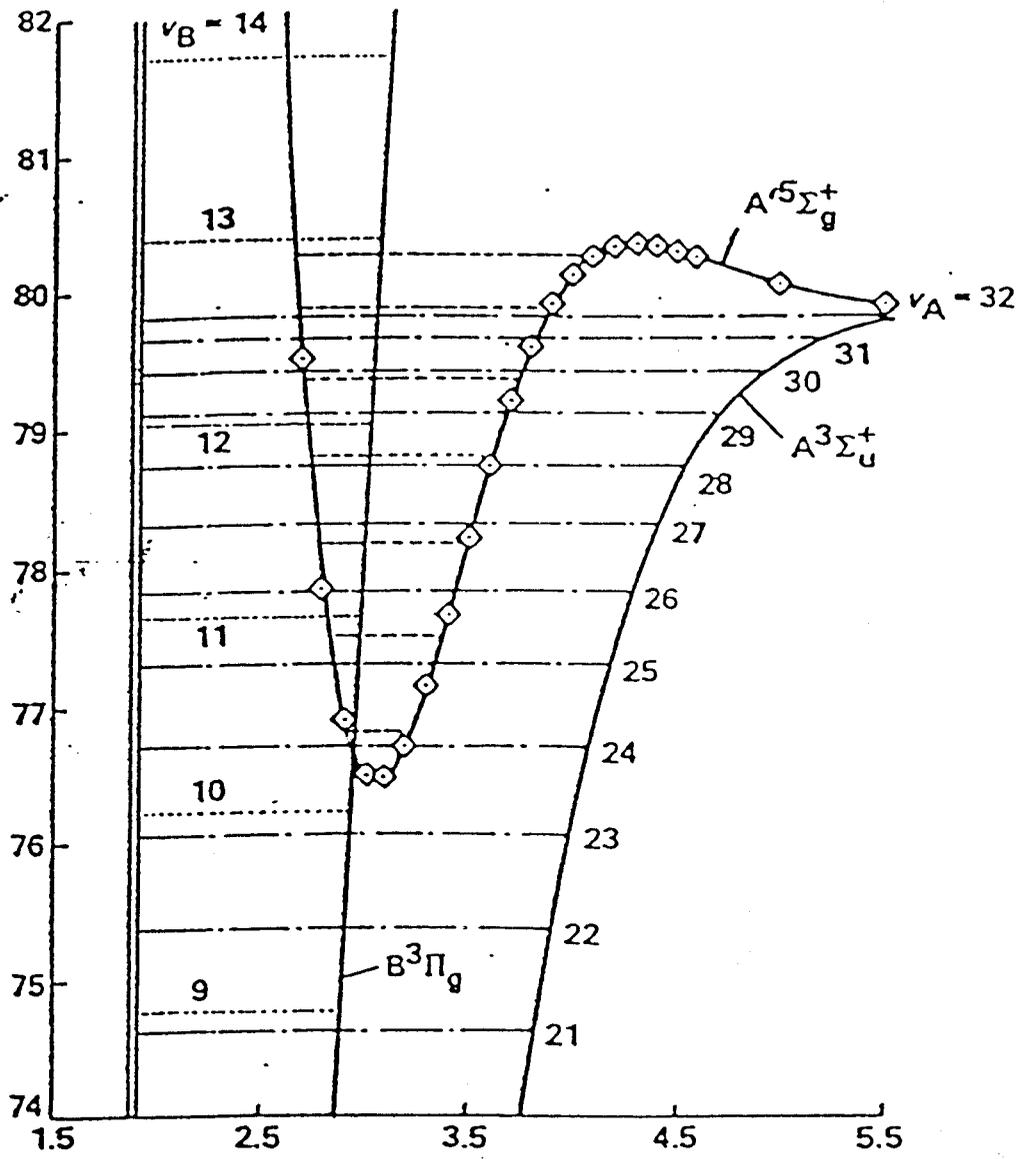


Fig 5 : Courbes d'énergie potentielle des niveaux vibrationnels des états $A^3\Sigma_u^+$ et $A^5\Sigma_g^+$ (50)

TABLEAU I

Energie des niveaux vibrationnels des états
 $B^3\Pi_g$ et $A^3\Sigma_u^+$ (85)

v_A	$A^3\Sigma_u^+$ Energie (cm ⁻¹)		$B^3\Pi_g$ Energie (cm ⁻¹)	v_B
			73609	9
20	72998			
19	72111	+ 25	72136	8
18	71195	-561	70634	7
17	70250	+384		
16	69276	-174	69103	6
15	68273	-730	67543	5
14	67241	+302		
13	66180		65954	4
12	65089			

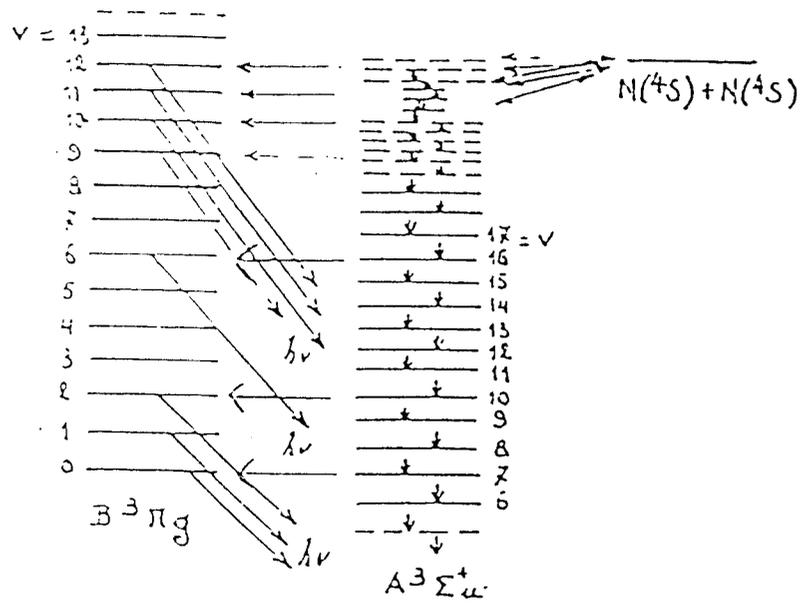
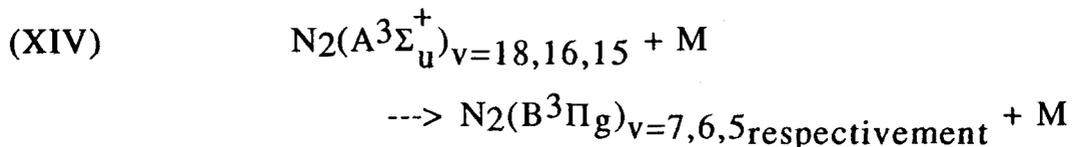


Fig 6 : Mécanisme de population des niveaux vibrationnels $v = 5$ à 7 de l'état $B^3\Pi_g$ selon Campbell et Thrush (84)

2) $v = 5 \text{ à } 8$

Campbell et Thrush (84) invoquent ce même mécanisme pour rendre compte de la population du niveau $v = 6$ de $N_2(B)$.

Les courbes d'énergie potentielle des états $A^3\Sigma_u^+$ et $B^3\Pi_g$ se coupent au voisinage du 16ème niveau vibrationnel de $N_2(A)$ ($v_A = 16$) et du 6ème niveau vibrationnel de $N_2(B)$ ($v_B = 6$), dont les énergies diffèrent seulement d'une centaine de cm^{-1} (85) (voir tableau I), il en résulte une probabilité significative de transition sans radiation induite par collision d'un niveau à l'autre. Des transitions sans radiation induites par collision à partir de $v_A = 18$ et 15 respectivement vers $v_B = 7$ et 5 qui se situent à des niveaux énergétiques légèrement plus faibles, sont également possibles à température ambiante (85). Ce mécanisme est représenté par la réaction suivante :



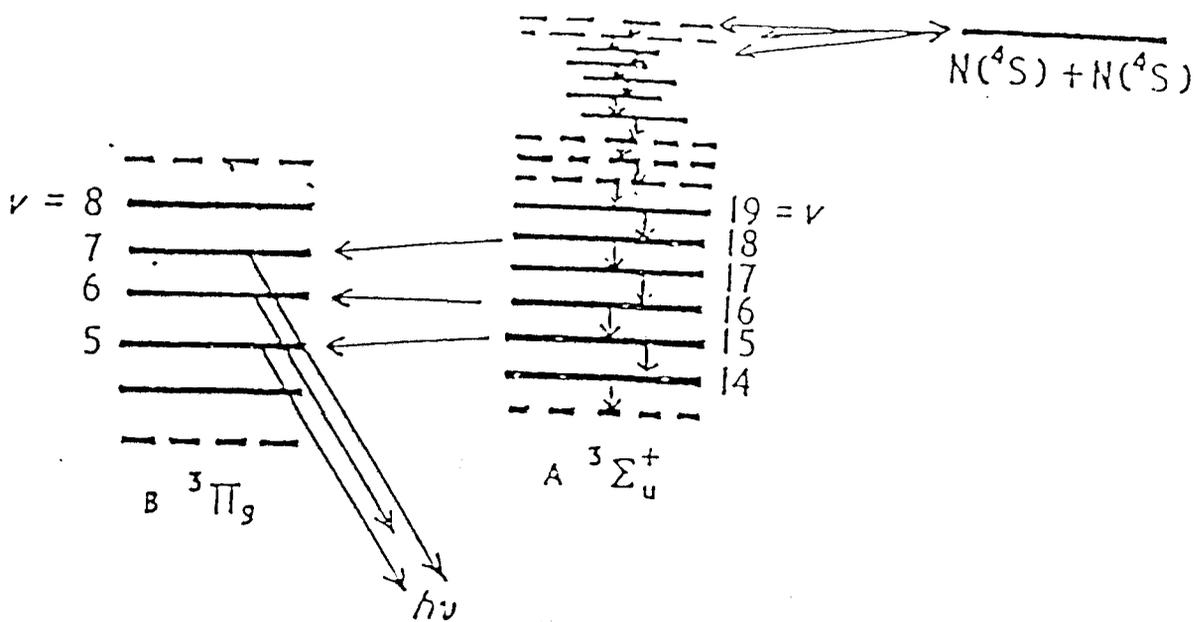
Le diagramme schématisant ce transfert est représenté (Fig.7).

On peut objecter à l'hypothèse proposée par Thrush que les mesures de constantes de vitesse de désactivation de $N_2(B^3\Pi_g)$ et $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ ont montré que celle de $N_2(B^3\Pi_g)$ était supérieure à celle de $N_2(A^3\Sigma_u^+)$.

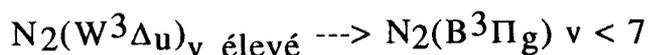
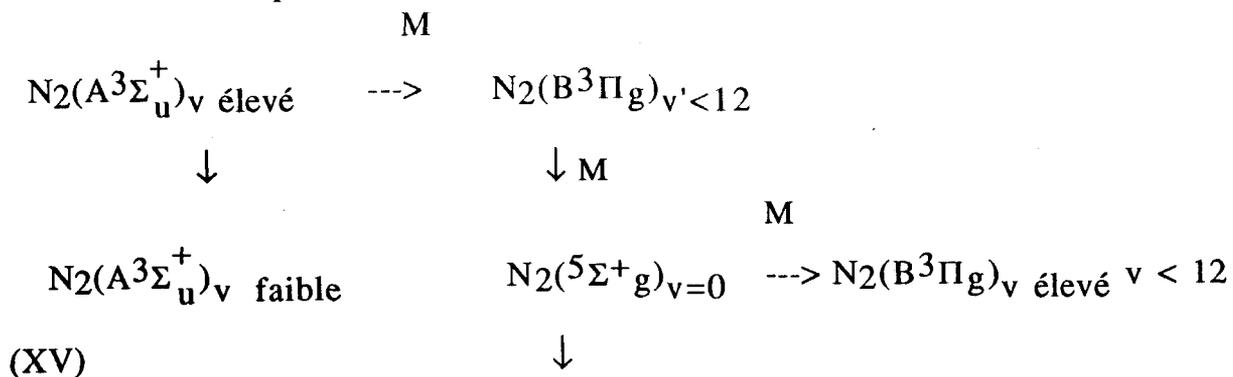
III) $N_2(5\Sigma_g^+)$ et $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ PRECURSEURS DE $N_2(B^3\Pi_g)$

Retenant les hypothèses formulées précédemment, Young (86) propose deux mécanismes d'excitation des bandes du 1er système positif de N_2 . L'un dépend linéairement de la pression, l'autre en est indépendant. A faible pression ou dans des systèmes de grandes dimensions, le premier mécanisme est prédominant : les niveaux

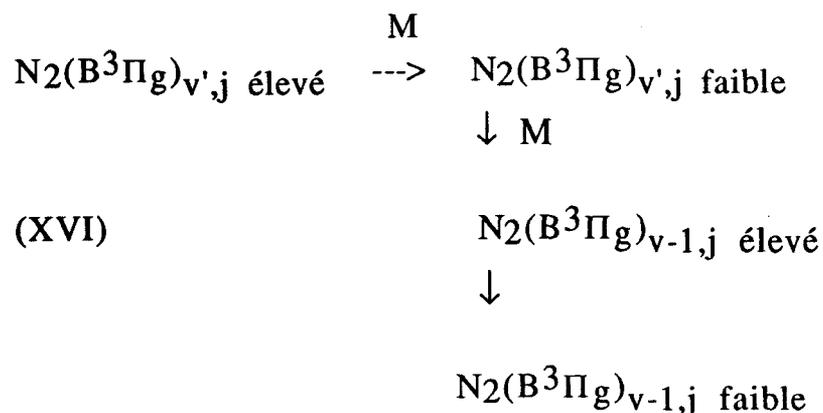
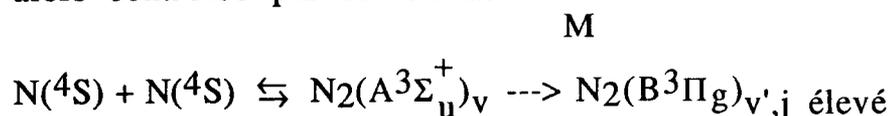
Fig 7 : Mécanisme de population des niveaux vibrationnels $v = 7$ et 5 de l'état $B^3\Pi_g$ (85)



vibrationnels élevés de $B^3\Pi_g$ sont peuplés directement à partir de l'état $(5\Sigma_g^+)_{v=0}$ alors que les niveaux vibrationnels faibles sont peuplés indirectement à partir de $N_2(W^3\Delta_u)$



Dans les dispositifs de faibles dimensions, les désactivations à la surface de $N_2(5\Sigma_g^+)$ rendent ce dernier processus impossible. La population de $N_2(B^3\Pi_g)$ est alors régie par le deuxième mécanisme, indépendant de la pression, consistant en un transfert par collision de $(A^3\Sigma_u^+)_{v}$ à $N_2(B^3\Pi_g)_{v}$ dans les niveaux rotationnels élevés. La relaxation vibrationnelle est alors contrôlée par la relaxation rotationnelle :

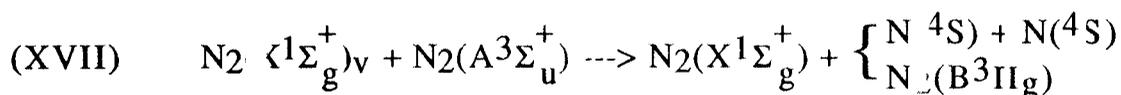


C'est à notre connaissance le dernier article de synthèse portant sur la mécanistique de recombinaison des atomes d'azote.

(V) AUTRES MÉCANISMES DE POPULATION DE $N_2(B^3\Pi_g)$

D'autres travaux concernent les mécanismes de population de $N_2(B^3\Pi_g)$ mais impliquent par la réaction de recombinaison à trois corps des atomes d'azote. Deux mécanismes de population de $N_2(B^3\Pi_g)_v$ sont invoqués mettant tous deux en jeu l'état $A^3\Sigma_u^+$.

a) Mutel (10) émet l'hypothèse que la longue durée de vie apparente des atomes d'azote peut trouver son origine dans une redissociation de l'azote faisant suite à la réaction de $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ sur $N(X^1\Sigma_g^+)_v$ libre ou adsorbé selon la réaction :



Un tel mécanisme a également été postulé par Evenson et Coll (87), Polak et Coll (88), Hays et Coll (89).

Tout récemment Piper (24), par réaction de $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ préparé sélectivement sur $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ également préparé sélectivement, démontre que l'excitation de $(B^3\Pi_g)_v$ est du 1er ordre par rapport à la concentration en $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ étayant ainsi l'hypothèse de la réaction (XVII).

b) Par réaction de deux molécules de $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ préparées sélectivement, Marinelli (53) observe la formation de l'état $C''^5\Pi_g$ à l'origine de l'émission du système infrarouge d'Herman, attribué, conformément aux propositions de Partridge (50) et Huber (90) à la transition $C''^5\Pi_g - A'^5\Sigma_g^+$.

Marinelli suggère que le mode primaire de désactivation de l'état A' est le couplage par collision à l'état $B^3\Pi_g$ et que seulement une fraction des molécules $N_2(A'^5\Sigma_g^+)$ produites est convertie en $B(3\Pi_g)_v$. Les autres molécules seraient désactivées par un autre processus ou pourraient apparaître dans les états voisins $W^3\Delta_u$ ou $B'^3\Sigma_u^-$ dont on sait qu'ils sont rapidement couplés par collision à l'état $B^3\Pi_g$.

Notons que les tentatives récentes de Marinelli (53) et Young (91) de détection des molécules $N_2(A'^5\Sigma_g^+)$ par fluorescence induite par laser à partir de la transition $C''^5\Pi_u - A'^5\Sigma_g^+$ se sont avérées vaines. Young (91) émet l'hypothèse que la fraction d'atomes dont la recombinaison se produit par l'intermédiaire de l'état $A'^5\Sigma_g^+$ est inférieure à la valeur statistique de 5/9, hypothèse raisonnable en vertu de la présence de la barrière de 500 cm^{-1} dans la courbe d'énergie potentielle de l'état $5\Sigma_g^+$ (Fig.5).

Quoiqu'ayant fait l'objet de quelques milliers de publications, le mécanisme de la population de l'état $B^3\Pi_g$ n'est pas encore parfaitement établi. Il en existe, à l'évidence, plusieurs. L'état $A^3\Sigma_u^+$ est sûrement un des précurseurs de $N_2(B^3\Pi_g)$ et l'état $(5\Sigma_g^+)$ un des états résultant de la recombinaison des atomes d'azote. Il faut remarquer que la pluralité des conditions expérimentales est nécessairement à l'origine d'une disparité des mécanismes réactionnels prépondérants. Les différents schémas réactionnels invoqués sont résumés dans le tableau II.

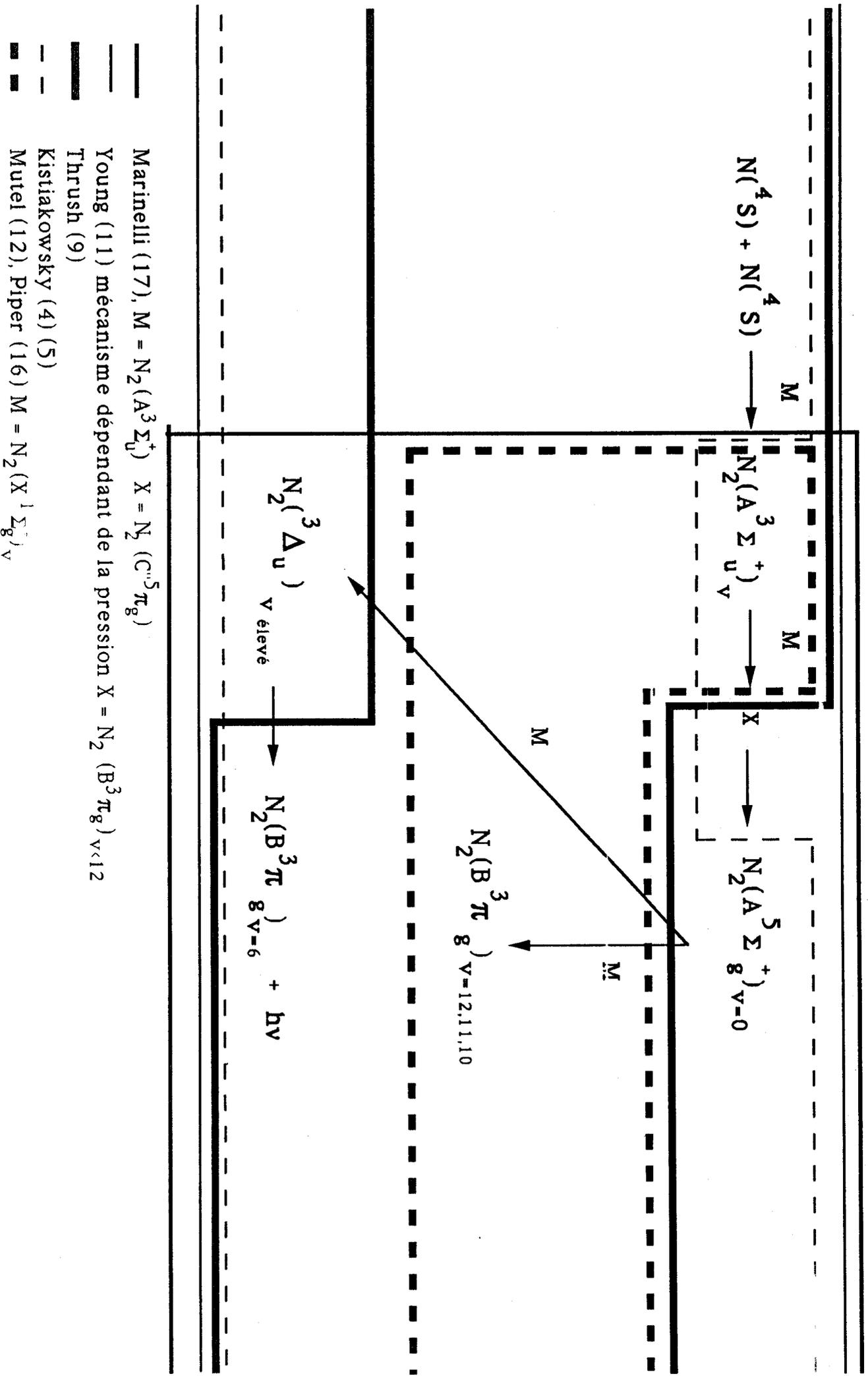


TABLEAU II

3ème partie

TRAVAUX ANTERIEURS RELATIFS AUX REACTIONS

PFDA AVEC a) des dérivés carbonylés

b) des métaux carbonyles

3ème partie

TRAVAUX ANTERIEURS RELATIFS AUX REACTIONS**PFDA AVEC a) des dérivés carbonylés****b) des métaux carbonyles**

Le plasma froid différé d'azote est un vecteur d'énergie de réactivité très importante (1). Il constitue un milieu en évolution dynamique du fait du mécanisme complexe de recombinaison des atomes $N(4S)$ (4,84,86,92), mettant en jeu des états moléculaire triplet ou singulet vibrationnellement excités (93). Le comportement du PFDA apparaît différent suivant l'état physique du réactif sur lequel il réagit : en phase gazeuse, il entraîne, en général, une fragmentation de la cible moléculaire pour former des radicaux ou molécules, pouvant être accompagnée d'une fixation d'atome d'azote (1) ; en phase condensée, les réactions du PFDA avec des matrices solides contenant un dérivé aromatique à faible température [77K ou 4,2K] ont pour effet essentiel une excitation à l'état triplet par transfert d'énergie (94,95).

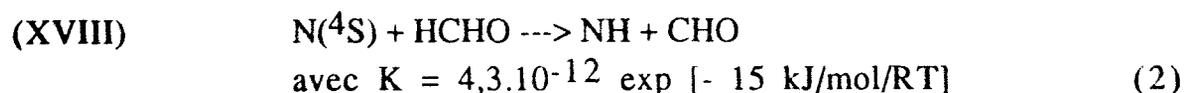
Le caractère fortement inhibiteur des atomes $N(4S)$ pour l'état triplet $N_2(A)$ explique, d'une part, la faible concentration stationnaire de la molécule de $N_2(A)$ dans le gaz activé où cette dernière molécule est détruite par la réaction très rapide (IV), et d'autre part, rend difficile la mise en évidence de l'intervention de l'état triplet $N_2(A)$ comme intermédiaire primaire dans la réaction du PFDA avec la molécule cible (1).

I) REACTION PFDA-DERIVE CARBONYLE

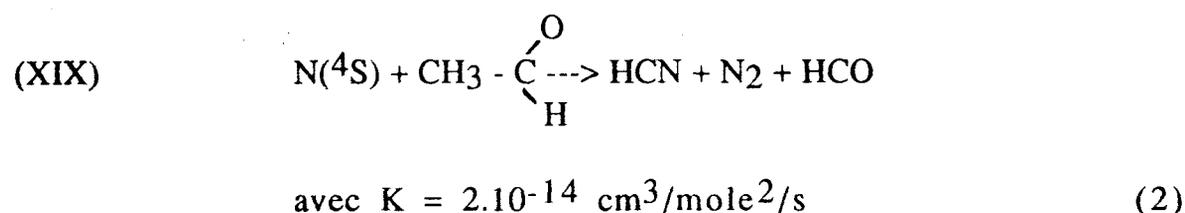
Très peu d'études ont été consacrées aux réactions du PFDA sur les composés carbonylés. On peut les classer en trois catégories.

1) REACTION DU PFDA SUR HCHO, CH₃CHO, CH₃COCH₃, C₂H₅CHO (1)

L'action du PFDA sur ces composés conduit à la formation de cyanure, monoxyde de carbone et hydrogène, ainsi que de polymères azotés. Ces réactions sont extrêmement exothermiques car $D_{CN} = 749$ kJ/mole (96). Le mécanisme réactionnel est initié par l'action de l'azote atomique, conduisant à la destruction de la molécule. Ainsi, la réaction du PFDA sous un excès de formaldéhyde (HCHO) apparaît admettre l'étape d'initiation suivante :



De même la réaction du PFDA sur CH₃CHO est initiée par l'action des atomes N(⁴S) :

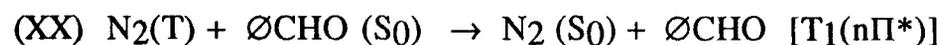


L'étude quantitative des réactions avec C₂H₅CHO et CH₃COCH₃ laisse supposer un mécanisme similaire à celui de CH₃CHO(96). L'étude spectroscopique révèle que le seul émetteur est CN (bandes d'émission des systèmes rouge et violet) (97).

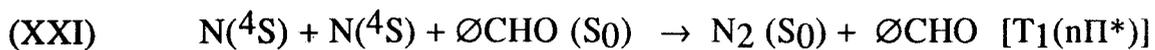
2) REACTION DU PFDA SUR LE BENZALDEHYDE (98)

La réaction en phase gazeuse du PFDA avec le benzaldéhyde donne lieu à une luminescence attribuée essentiellement à la transition T₁(nΠ*) → S₀ (98). Deux étapes dans le mécanisme de la réaction sont proposées :

α) l'excitation de l'état T₁(nΠ*) du benzaldéhyde peut être interprétée à priori, soit par transfert d'énergie à partir de molécules d'azote présentes dans le milieu N₂(³Πg), T₂ ou N₂(³Σ_u⁺), T₁ :



soit par une triple collision :

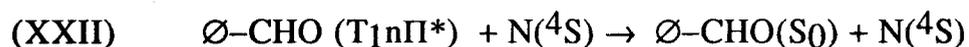


Les réactions du modèle (XX) ne sont efficaces que si elles sont très rapides (98), étant donné la courte durée de vie des espèces $N_2(T)$ dans le PFDA :

- . $N_2(T_2)$ du fait de sa transition radiative permise vers $N_2(T_1)$
- . $N_2(T_1)$ à cause de la faible concentration stationnaire dans le PFDA où cette molécule à l'état triplet le plus bas est détruite par la réaction (IV) très rapide.

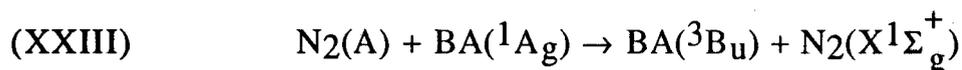
La réaction (XXI) apparaît ainsi la plus probable comme responsable du peuplement de l'état triplet de $\emptyset - CHO$.

β) le deuxième mécanisme conduit à étayer l'hypothèse d'une désactivation de cinétique très rapide :



3) REACTION DE $N_2(A)$ SUR LE BIACETYLE (BA)

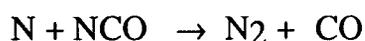
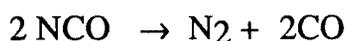
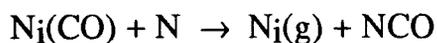
L'action d'un jet supersonique d'azote sur BA solide (39) conduit à l'observation de la transition $^3A_u - ^1A_g$ de BA, en absence de la transition $^1A_u - ^1A_g$. Cette transition triplet-singulet fait suite au transfert d'énergie direct de la molécule métastable $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ préparée sélectivement par impact électronique (39), à la molécule de BA. Un schéma réactionnel reflétant ce transfert isoénergétique est proposé (39):



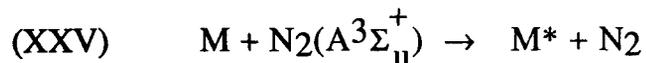
II) REACTION DU PFDA AVEC DES METAUX CARBONYLES

Les métaux carbonyles $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$, $Cr(CO)_6$, $W(CO)_6$, $Mn(CO)_10$ et $Co(NO)(CO)_3$ se décomposent rapidement par action du PFDA en libérant l'atome métallique (48). Le mécanisme réactionnel est

considéré comme une chaîne de réactions de dégradation du composé carbonylé (48) :



Ces réactions rapides sont accompagnées d'une luminescence intense due à l'émission atomique du métal M excité par collisions avec la molécule métastable d'azote $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ (48) :



D'autres plasmas froids de gaz rares sont utilisés afin de décomposer ces dérivés carbonylés (99,100). Hartman et coll (99,100) ont décrit les mécanismes de décomposition des molécules de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ et $\text{Ni}(\text{CO})_4$ par transfert d'énergie par collision avec des atomes métastables Ar^* , He^* et Ne^* , générés par une décharge cathodique à travers un flux de gaz rare.

CHAPITRE II

**Caractérisation des interactions du PFDA
avec le Biacétyle (BA), Glyoxal (GI)
Méthylglyoxal (MeGI), Acétone (Ac)
Formaldéhyde (F), Acétaldéhyde (AcA)**

1ère partie

**RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE RELATIF AUX ETATS
ELECTRONIQUES ET VIBRATIONNELS DES DERIVES CARBONYLES**

CHAPITRE II

Caractérisation des interactions du PFDA avec le Biacétyl (BA), Glyoxal (GI) Méthyglyoxal (MeGI), Acétone (Ac) Formaldéhyde (F), Acétaldéhyde (AcA)

1ère partie

RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE RELATIF AUX ETATS ELECTRONIQUES ET VIBRATIONNELS DES DERIVES CARBONYLES

On rappelle tout d'abord l'état actuel des connaissances sur les caractéristiques spectroscopiques de BA, GI et MeGI ; molécules qui ne subissent pas de fragmentation lors de leur interaction avec le PFDA et dont les émissions caractéristiques sont observées dans notre travail avec une structure vibrationnelle. Dans cet exposé, on sépare d'une part les données spectroscopiques établies à partir des études de fluorescence et phosphorescence, complétées, en ce qui concerne l'état électronique fondamental, par une analyse vibrationnelle effectuée par spectroscopie IR et Raman et, d'autre part, les connaissances relatives aux autres états électroniques excités de ces dérivés carbonyles. Un dernier paragraphe est consacré aux dérivés carbonyles : F, AcA et Ac. Les formules développées des différents dérivés carbonyles figurent tableau III.

I) TRANSITIONS ELECTRONIQUES RADIATIVES ET NON RADIATIVES

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

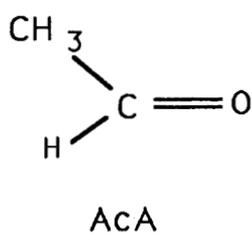
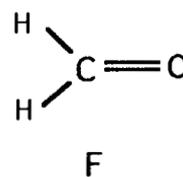
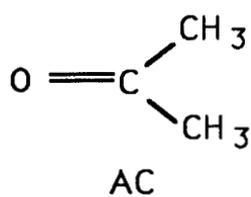
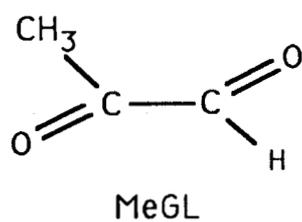
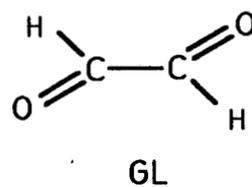
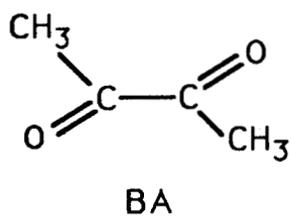


Tableau III : Configurations des molécules des dérivés carbonylés étudiés

- sous forme de chaleur par collisions de molécules excitées avec les molécules environnantes,
- par émission d'une radiation électromagnétique. Ce processus est observé lorsque la désactivation par chocs est lente.

1) TRANSITIONS ELECTRONIQUES RADIATIVES. PHOSPHORESCENCE ET FLUORESCENCE

Les transitions électroniques radiatives dans les molécules polyatomiques sont principalement connues grâce à la spectroscopie d'absorption d'une part, et à la fluorescence et la phosphorescence d'autre part.

On rappelle brièvement ici les caractéristiques de ces transitions à l'aide du diagramme dit de Jablonski (Fig.8). Une molécule à l'état singulet fondamental 1A_g absorbe de la lumière en étant portée à un état singulet 1A_u mettant en jeu une transition permise (règles de sélection). Dans les expériences classiques à température ambiante, seul le premier niveau de vibration de l'état électronique fondamental est peuplé. En vertu du principe de Franck-Condon (101), la transition évolue vers plusieurs niveaux vibrationnels de l'état 1A_u . Dans les conditions physiques particulières (phase condensée) la désactivation de l'état 1A_u donne lieu à des transitions radiatives : la fluorescence et la phosphorescence. Leurs caractéristiques sont déterminées par la durée de vie des différents processus de relaxation inter ou intramoléculaire.

L'état excité atteint au cours de l'absorption est un état singulet ($S_1, S_2, \dots S_i$) ; l'état triplet ne peut en général être atteint directement en accord avec les règles de sélection de l'absorption (102). Si le retour de la molécule excitée à l'état fondamental s'effectue suivant la transition $S_1 \rightarrow S_0$, cette transition est permise par les règles de sélection : c'est le phénomène de fluorescence.

Dans d'autre cas, il peut y avoir dégradation partielle de l'énergie de l'état excité : on a la transition intersystème non radiative $S_1 \rightarrow T_1$ suivie d'une transition radiative $T_1 \rightarrow S_0$. Ces transitions sont interdites. Un couplage spin-orbite peut néanmoins lever partiellement cette interdiction. Les états excités ont alors une grande durée de vie, de

l'ordre de la seconde ou plus. Le retour à l'état fondamental donne lieu à une phosphorescence.

2) TRANSITIONS NON RADIATIVES.

La molécule peut perdre son excès d'énergie sans émission de radiation. Si les transitions s'effectuent entre des états de même multiplicité, elles sont connues sous le nom de conversions internes. Si elles s'effectuent entre des états de multiplicité différente, ce sont des conversions intersystèmes.

α) conversions internes

Il peut s'agir des transitions $S_2 \rightarrow S_1$, $S_i \rightarrow S_1$, $S_1 \rightarrow S_0$. Dans un milieu condensé, les chocs entre molécules sont nombreux durant le temps de vie de l'état excité. Au cours de ces collisions, la molécule dissipe son énergie et atteint le premier état singulet. De nombreuses études théoriques (103-105) concernent ces conversions internes. On remarque que la fluorescence et les transitions non radiatives à partir de S_1 sont compétitives.

β) conversions intersystèmes

Ces conversions intersystèmes sont de deux types :

- les transitions $S_1 \rightarrow T_1$
- les transitions $T_1 \rightarrow S_0$. Ces transitions non radiatives de l'état triplet vers un niveau de vibration élevé de l'état fondamental sont en compétition avec l'émission de phosphorescence.

γ) autres processus

Le processus non radiatif $T_1 \rightarrow S_0$ et la phosphorescence ne sont pas les seuls responsables de la désactivation de l'état triplet. L'annihilation bimoléculaire $T_1 \rightarrow T_1$ compétitive avec $T_1 \rightarrow S_0$ peut conduire à une émission $S_1 \rightarrow S_0$ de même caractéristique spectrale que la fluorescence, mais de durée de vie comparable à celle de la phosphorescence : elle porte le nom de fluorescence retardée.

II) SPECTROSCOPIE DES TRANSITIONS $^1A_u-^1A_g$ ET $^3A_u-^1A_g$ DES COMPOSES CARBONYLES BA, GI, MeGL

Les trois dérivés carbonylés sont des composés à liaison Π délocalisée contenant soit deux fonctions cétones (cas de BA), soit deux

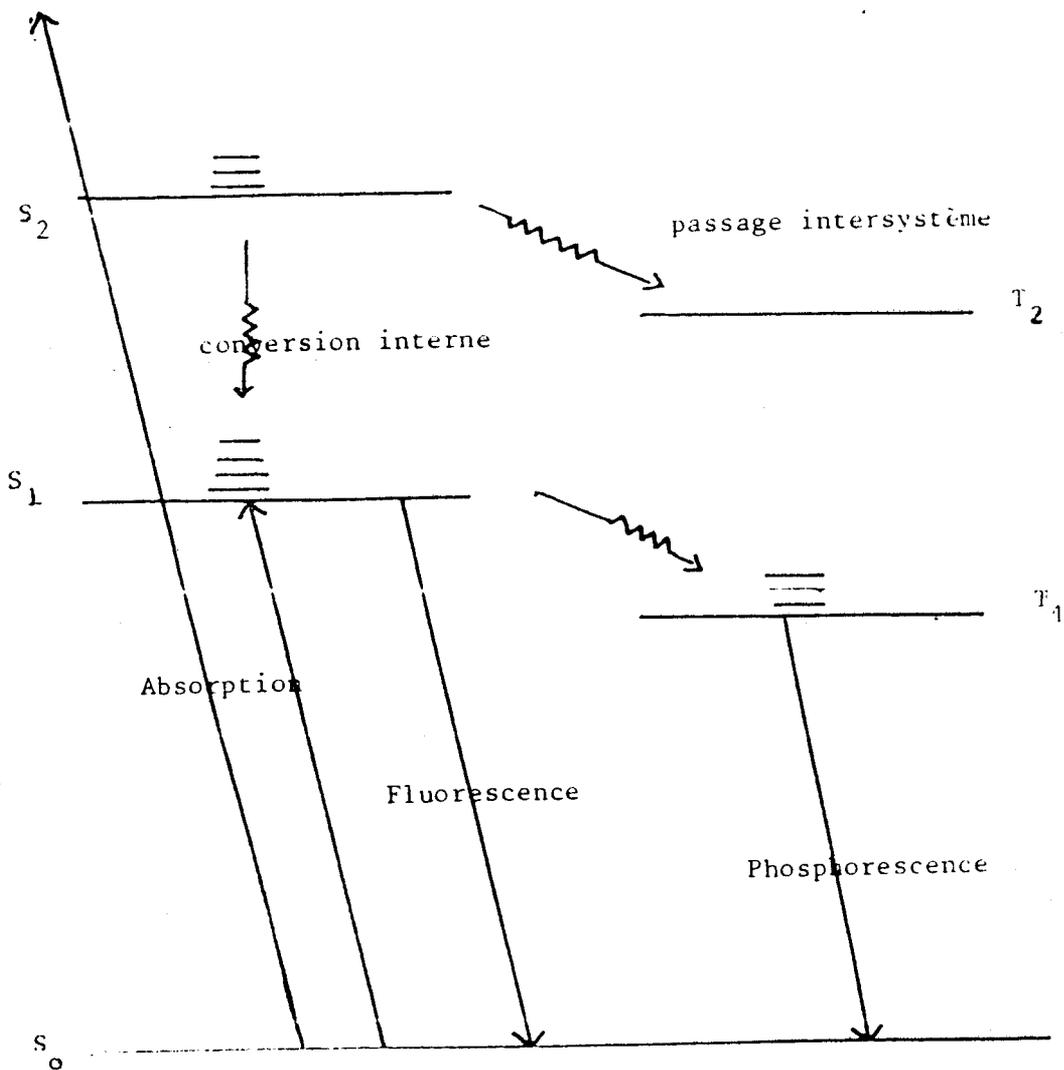


Fig 8 : Schéma des possibilités de transitions

fonctions aldéhydes (cas de Gl), soit deux fonctions distinctes, l'une cétone et l'autre aldéhyde (cas du MeGl). Leur excitation électronique peut être du modèle $n \rightarrow \Pi^*$ ou $\Pi \rightarrow \Pi^*$. Les états supérieurs mis en jeu dans la fluorescence et la phosphorescence ont la configuration $n\Pi^*$. Ces émissions ont fait l'objet d'un grand nombre de travaux. Actuellement les caractéristiques de la fluorescence et la phosphorescence de ces composés sont bien établies. L'essentiel des travaux relatifs à ces transitions porte sur leur cinétique (106-108, pour BA), (109, pour Gl), (110-112, pour MeGl)

1) TRANSITIONS $^1A_u-^1A_g$ ET $^3A_u-^1A_g$ DU BA

Le spectre de fluorescence du BA se présente sous forme d'une émission centrée autour de 470 nm (bande O-O). Le spectre de phosphorescence compte deux bandes diffuses centrées autour de 512 et 560 nm (113). En phase gazeuse, le développement des études de luminescence par laser à colorant permet de disposer actuellement de renseignements très complets sur ces émissions (106, 113-114). En phase solide à très basse température (4-20 K) il est possible d'obtenir des spectres structurés permettant une analyse vibrationnelle de l'état fondamental 1S_0 (115,116). En dehors des expériences à très faibles températures, les spectres de fluorescence et phosphorescence du BA ont un aspect et des caractéristiques très semblables en phase solide (80 K), liquide ou gazeuse. D'autres travaux concernent également l'étude des durées de vie radiative et les rendements quantiques Φ des deux transitions. Le rendement Φ est défini comme le rapport du nombre de photons émis dans un processus radiatif au nombre de photons excitant les molécules durant le même temps. On retient pour BA en phase gazeuse les valeurs suivantes :

- rendement de fluorescence $\Phi_F = 0,0023$ (117)

- rendement de phosphorescence $\Phi_P = 0,145$ (117)

- valeurs moyennes de durée de vie :

état 1A_u 10 ns (113)

état 3A_u ~ 2 ns (118,119)

La figure 9 représente les durées de vie radiatives et les rendements quantiques des états excités 1A_u et 3A_u du BA. Il faut

remarquer la faible valeur du rendement de fluorescence vis à vis du rendement de phosphorescence. C'est une caractéristique du biacétyle qui a comme origine des conversions $S_1 \rightarrow T_1$ très efficaces. Cette remarque justifie le fait que la fluorescence est rarement observée.

2) TRANSITIONS $^1A_u-^1A_g$ ET $^3A_u-^1A_g$ du Gl

Le glyoxal est la molécule bicarboxylée la plus simple. La configuration trans est la plus stable. Il est prouvé expérimentalement (109,120) que les deux mécanismes les plus importants de la désactivation de l'état 1A_u sont les collisions induites par passage intersystème et par conversion interne. La valeur de la durée de vie de l'état 1A_u en phase gazeuse a été déterminée par extrapolation à pression nulle en absorption en utilisant un laser à colorant Yardley et coll (121) établissent que la durée de vie de cet état est $2,18 \pm 0,02 \mu s$. La durée de vie de l'état 3A_u est de l'ordre de 3,29 ns (109,123). Le rendement quantique de la phosphorescence Φ_P est de l'ordre de 1 (124). Les transitions $^1A_u-^1A_g$ et $^3A_u-^1A_g$ de Gl, sont observées et étudiées par Ramsay et coll (120). De nombreux travaux théoriques et expérimentaux (120,125-130), nous renseignent sur les caractéristiques spectroscopiques de la molécule de Gl. Les émissions observées ont été attribuées sans aucune ambiguïté à la transition $^1A_u-^1A_g$ du Gl dont la bande O-O est située à 455nm et à la transition $^3A_u-^1A_g$ du Gl avec une bande O-O à 520,8nm (120). Les caractéristiques de ces deux transitions sont représentées figure 10

3) TRANSITIONS $^1A_u-^1A_g$ et $^3A_u-^1A_g$ du MeGl

La structure de la molécule du MeGl est intermédiaire entre celle du BA et celle du Gl. Cette molécule a fait l'objet de nombreux travaux théoriques (132-136) et expérimentaux (110-112,130,137-139). Les spectres d'absorption et d'émission du MeGl sont étudiés par Yardley et coll (110). Le domaine spectral d'absorption s'étend de 460 à 350nm. Le spectre d'émission est caractérisé par deux domaines spectraux bien distincts : de 440 à 500nm domaine de la transition $^1A_u-^1A_g$ du MeGl dont l'origine est située à 22.100 cm^{-1} (110), le deuxième domaine de 500 à 620nm est caractérisé par la transition $^3A_u-^1A_g$ avec une origine à 2400 cm^{-1} de celle de la transition $^1A_u-^1A_g$ du MeGl. Seuls, Coveleskie et Yardley (110) ont obtenu un spectre de la transition $^3A_u-^1A_g$ du MeGl avec une structure vibrationnelle. Outre l'étude spectroscopique,

une étude cinétique est présentée conduisant à un schéma réactionnel, rendant compte du comportement des intensités relatives des bandes de fluorescence et phosphorescence en fonction des pressions du MeGl variant entre 1-2 torr (110).

Les durées de vie radiatives des transitions $^1A_u-^1A_g$ et $^3A_u-^1A_g$ du MeGl sont respectivement de l'ordre de 20,4 nsec et 1,92 msec (110). La figure 11 représente les transitions $^1A_u-^1A_g$ et $^3A_u-^1A_g$ du MeGl et la durée de vie radiative des états 1A_u et 3A_u .

III) MODES VIBRATIONNELS DES TROIS MOLECULES CARBONYLEES BA, GI, MeGl

1) MODES VIBRATIONNELS DU BA A L'ETAT ELECTRONIQUE FONDAMENTAL

Ces modes de vibration ont été étudiés par trois méthodes différentes :

- fluorescence et phosphorescence en phase solide à 4 et 20K (115,116),
- spectroscopie infrarouge (140),
- spectroscopie Raman (140).

La seule détermination en phase gazeuse a été faite par spectroscopie infrarouge. Le tableau IV rassemble les valeurs des fréquences de vibration mesurées.

2) MODES VIBRATIONNELS DU GI

En phase gaz à faible pression, il a été possible d'obtenir des spectres structurés permettant une analyse vibrationnelle de l'état fondamental 1A_g . Ces modes de vibration ont été étudiés par deux méthodes différentes :

- fluorescence et phosphorescence en phase gaz (120,141,142,143),
- spectroscopie infrarouge en phase gaz (144-146).

Le spectre Raman du GI n'a jamais été obtenu, cependant les valeurs des fréquences fondamentales actives en Raman ont été déduites du spectre du GI dans la région UV par plusieurs auteurs (142,144,145-148). Le tableau V rassemble les valeurs de fréquences des vibrations mesurées.

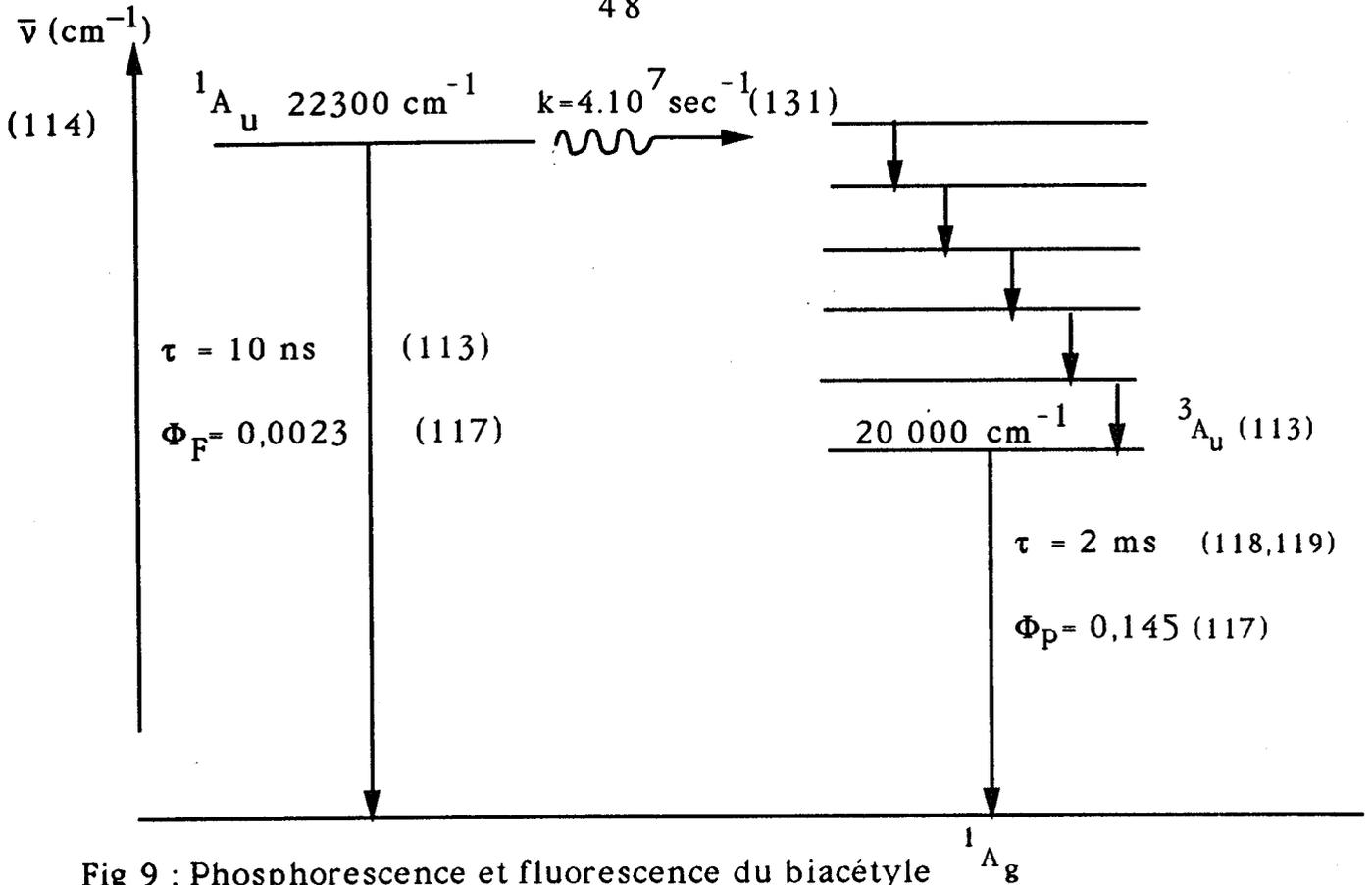


Fig 9 : Phosphorescence et fluorescence du biacétyle

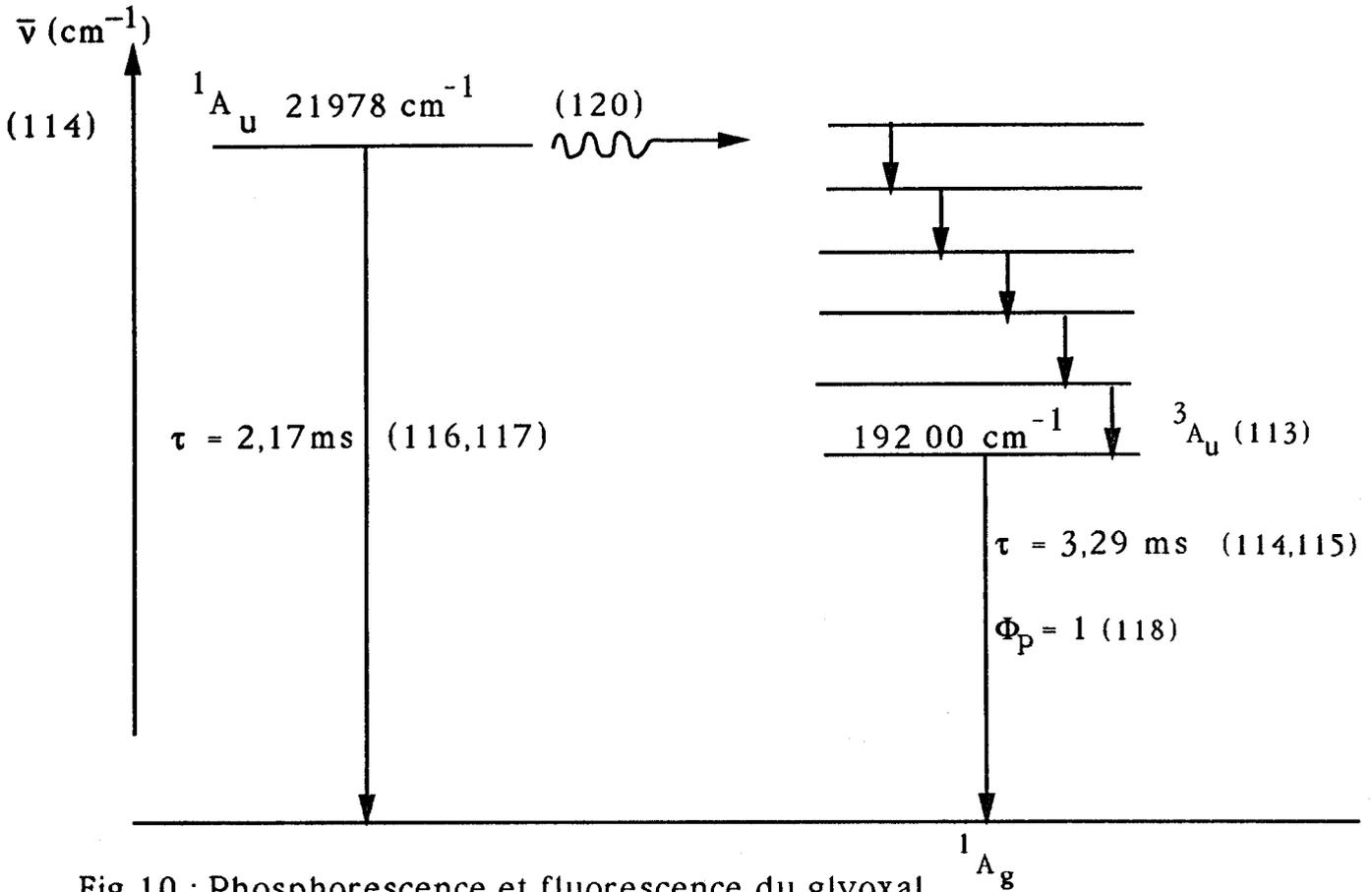


Fig 10 : Phosphorescence et fluorescence du glyoxal

- Φ_P = rendement quantique de phosphorescence
- Φ_F = rendement quantique de fluorescence
- τ = durée de vie radiative

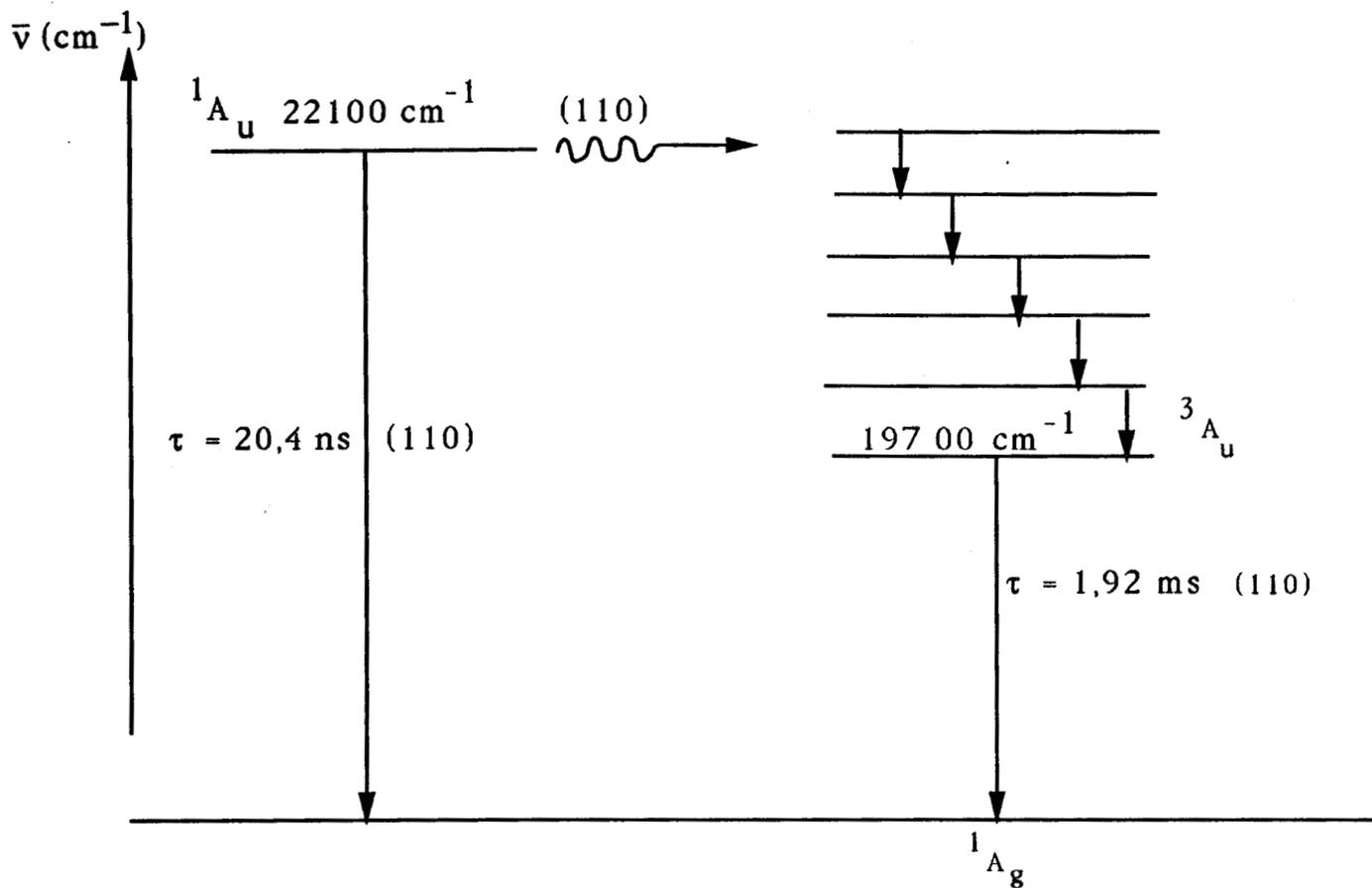


Fig 11 : Phosphorescence et fluorescence du MeGl

TABLEAU IV
 Modes vibrationnels du biacétylène dans l'état 1A_g v cm⁻¹

I.R. en phase gaz (140)	RAMAN en phase solide (140)	Fluorescence ou Phosphorescence (4-20 K) (115)(116)	Attribution	Symetrie
348			s.COCH ₃	A _u
	380	378-381	s.COCH ₃	A _g
	526	528	s.COCH ₃	A _g
538			as.COCH ₃	B _u
	614	617	as.COCH ₃	B _g
	693	695	s.CH ₃	A _g
	1001	1000-1008	C - C	A _g
1114			as.C-CH ₃	B _u
	1280	1284-1288	s.CH ₃	B _g
1358			s.CH ₃	B _u
	1367	1366-1370	s.CH ₃	A _g
1424			as.CH ₃	A _u ou B _u
	1719	1719-1725	s.CO	A _g
1734			as.CO	B _u
	2930		s.CH	A _g
2978			as.CH	A _u
	2983		as.CH	B _g

TABLEAU V
Modes vibrationnels du glyoxal

Etat $1A_g$ (120) cm^{-1}	Etat $1A_u$ fluorescence (120) cm^{-1}	Attribution	Symetrie
2843	2809	CH	A_g
1745	1391	CO	A_g
1338	1300	CH	A_g
1065	955	CC	A_g
550	509	COO	A_g
801	718	CH	A_u
127	233	TORSION	A_u
1048	735	CH	B_g
2835	2835 (147)	CH	B_u
1732	1400 (147)	CO	B_u
1312	1300 (147)	CH	B_u
339	380 (147)	COO	B_u

3) *MODES VIBRATIONNELS DU MeGI DANS L'ETAT ELECTRONIQUE FONDAMENTAL*

Les fréquences vibrationnelles de l'état fondamental sont obtenues par Harris et coll (149) et estimées à partir des fréquences de vibration des molécules de GI et de BA (113,120).

Le tableau VI rassemble les valeurs de ces fréquences dans l'état fondamental S_0 en cm^{-1} .

IV) ETATS ELECTRONIQUES EXCITES SUPERIEURS DE BA, GI, MEGI

1) *ETATS EXCITES SUPERIEURS DU BIACETYLE*

Les états excités supérieurs du biacétylène sont mal connus en dehors de quelques approches expérimentales et surtout théoriques.

TABLEAU VI

S ₀ cm ⁻¹ (1149-152)	Attribution (152)	Symetrie
100	CH ₃ torsion	
105	C - C	
260	C - C torsion	A _u
270		
478	C - C = O	A _g
530		
595		
780		
889	C-H ou C-O-CH ₃	B _u
1053	C - C	A _g
1070		
1400	3 CH ₃ déformation	
1730		
1739	C = O	
930		
980		
2850		
2975	3 CH	

α) approche expérimentale

Historiquement, le premier état triplet supérieur du biacétyle a été signalé par Porter (153) qui a mis en évidence le spectre d'une espèce transiente dans la photolyse par éclair du biacétyle, spectre attribué à une transition triplet-triplet T₁ → T_X du biacétyle. Actuellement, cet état T_X est identifié comme l'état ³B_g (appelé dans notre travail ³B_{II}^g).

Toutefois, la méthode la plus efficace pour détecter expérimentalement l'existence d'état électroniques est la spectroscopie d'impact d'électrons à faible énergie. Par cette technique, Verhaart et

Brongersma (128) ont récemment identifié un certain nombre d'états singulet et triplet du biacétylène en mesurant approximativement l'énergie de ces états (cf tableau VII) et en leur attribuant le caractère $n\Pi^*$ ou $\Pi\Pi^*$.

D'autres méthodes ont également été utilisées pour caractériser ces états électroniques supérieurs. Il s'agit de la spectroscopie optoacoustique (131) et de l'holographie (154).

β) approche théorique

Il existe actuellement deux publications consacrées à la prévision et au calcul des énergies des états électroniques, tant singulet que triplet du biacétylène :

- . la première de Leclercq, Mijoule et Yvan (124) par calcul CNDO modifié,
- . la seconde, plus récente, de Ha (155) par calcul ab initio.

Nous indiquons dans le tableau VII les valeurs des énergies des états les plus bas du biacétylène trouvées expérimentalement ou prévues théoriquement. La lecture de ce tableau permet d'apprécier la dispersion des valeurs pour chacun de ces états.

2) ETATS EXCITES SUPERIEURS DU GLYOXAL

Concernant les états excités supérieurs du glyoxal, seules quelques approches expérimentales et surtout théoriques figurent dans la littérature.

α) approche expérimentale

Goto, Fujil et To (158) ont observé pour la première fois le premier et le deuxième état singulet 1B_g (n,Π^*), le premier et le deuxième état triplet (n,Π^*) du glyoxal en phase gaz au moyen d'une technique de fluorescence et phosphorescence impliquant une absorption intermédiaire dans les états S_1 et T_1 (Two color fluorescence dip ou Two color phosphorescence dip).

L'autre technique utilisée expérimentalement pour la détection des états électroniques est la spectroscopie d'impact d'électrons à faible énergie : Verhaart et Brongersma (128) ont ainsi récemment identifié un certain nombre d'états singulets et triplets du glyoxal en mesurant

approximativement l'énergie de ces états (cf tableau VIII) et en leur attribuant le caractère $n\Pi^*$ ou $\Pi\Pi^*$.

TABLEAU VII

Etats énergétiques du biacétylène

Etats	Travaux expérimentaux ν (cm^{-1})	Travaux théoriques ν (cm^{-1})	
		CNDO (124)	Ab initio (155)
3A_u $n\Pi^*$	20400 (116) (115) phase solide	20080	20400
	20000 ± 300 (113) (156) phase gaz		
1A_u $n\Pi^*$	22820 (116) (115) phase solide	20322	25400
	22300 ± 200 (113) (156) phase gaz		
$^3B_g(^3B_I^g n\Pi^*$	32260 (128)	28150	36200
	33000 (154)		
1B_g $n\Pi^*$	37100 (128) (131)	28460	41450
3B_u $\Pi\Pi^*$	41930 (128)	48840	42660
$^3B_g(^3B_{II}^g n\Pi^*$	51200 (153)	50730	68870
	50000 (128)		
1B_g $n\Pi^*$	50650 (157)	51700	69840

β) approche théorique

Il existe actuellement quatre publications consacrées à la prévision et au calcul des énergies des états électroniques, tant singulet que triplet du glyoxal.:

- la première de Leclercq, Mijoule et Yvan (124) par calcul CNDO modifié.
- la deuxième, plus récente, de Lucchess et Schaefer (159) par la méthode directe d'interaction de configurations
- la troisième de Dykstra et Schaefer (160) par la méthode S.C.F
- la deuxième de Hrao (161) par la méthode de Cluster.

Nous indiquons dans le tableau VIII les valeurs des énergies des états les plus bas du glyoxal trouvées expérimentalement ou prévues théoriquement. La lecture de ce tableau permet d'apprécier la dispersion des valeurs pour chacun de ces états.

3) ETATS EXCITES SUPERIEURS DU MeGI

Les seuls états excités supérieurs du MeGI observés expérimentalement sont $^1A_{u\Pi^*}$, $^3A_{u\Pi^*}$ et $^1B_{g\Pi^*}$ (111). La valeur de l'énergie de l'état $^3B_{g\Pi^*}$ est estimée à 27000 cm^{-1} (110).

Les états 3A_u et 3B_g ont fait l'objet de quelques travaux théoriques tels : (SCF, IC, hybrid basis et INDO) (132,133,171,172). Aucun calcul théorique des énergies des états 1A_u et 1B_g et n'est effectué. Le tableau IX regroupe les données théoriques et expérimentales des énergies des états excités supérieurs du MeGI.

TABLEAU VIII
Etats énergétiques du glyoxal

Etats	Travaux expérimentaux (a) cm ⁻¹	Travaux théoriques cm ⁻¹				
		CNDO (b)	IC (c)	SCF (d)	CLUSTER (e)	
$3A_u n\Pi^*$	20164	20083	20400	28951	23000	
	19196	18543	21051	27300		
	19201		23100	28740		
	19519		24600			
$1A_u n\Pi^*$	22584	20567		31600	28500	
	21978	25000				
	21939	25968				
		23871				
$3B_u \Pi\Pi^*$	41942	44926	40973	35892	25300	
		27342	41200	33000		
		42100	30040	22440		43800
$1B_u \Pi\Pi^*$	57024	58557			78900	
	57266	61299				
	59686	58638		75100		
	63719					
$3B_g n\Pi^*$	30649 32200		32101	48717	26100	
				36900	42800	33300
		27342	33940	39830		
$1B_g n\Pi^*$	33876	27988			40100	
	31214					
	35973	31940		46300		
	37334					
$3B_g n\Pi^*$	47000	52249				
$1B_g n\Pi^*$	53233	52508				
	48958					
	48500	53959				

(a) : références : 120, 124, 128, 162-165, 167, 168, 141, 142, 144, 158

(b) : : 123, 124, 128, 163, 165, 167, 168, 169

(c) : : 133, 159, 160, 161, 170

(d) : : 124, 133, 160, 161, 170

(e) : : 159, 161

TABLEAU IX

Etats énergétiques du MeGl, observés ou calculés

Etats	Travaux expérimentaux (cm ⁻¹)	Travaux théoriques (cm ⁻¹)			
		SCF (cm ⁻¹)	IC (cm ⁻¹)	hybrid basis (cm ⁻¹)	INDO (cm ⁻¹)
1A _u nΠ*	22100 (110)				
3A _u nΠ*	19700 (110)	15569 (133)	24523 (133)	19764 (133)	(132) 13875 9922 (133)
1B _g nΠ*	30000 (110)				
3B _g nΠ*	27000 (110)	15730 (133)		31057 (133)	

V) TRANSITIONS RELATIVES AUX DERIVES CARBONYLES F, AcA, Ac

Dans le cadre de notre travail, les transitions caractéristiques de F et AcA ne sont pas observées, et le spectre d'émission de Ac n'est pas structuré. On se limitera donc, dans ce paragraphe, au rappel de l'état des connaissances concernant les transitions de fluorescence et de phosphorescence relatives à ces dérivés.

1) FORMALDEHYDE

Le spectre de fluorescence de F est observé avec une résolution de l'ordre de 20nm, sur un domaine spectral de 350 à 700nm, suite à une excitation par laser pulsé à N₂, en phase gazeuse et sous une pression de 20 hPa de F (173). La réaction en phase gazeuse de O₂(¹Δ_g) de sur l'éthylène conduit à l'observation de la transition ¹A₂-¹A₁ de F (174). La bande O-O origine de cette transition est localisée à 28188 cm⁻¹ (175). Les émissions du F, en phase solide (20 à 200°K) sont étudiées par Smith et Meyer (176). Seule la fluorescence est observée dans le cas du F pur. Cependant, les transitions de fluorescence et phosphorescence sont observées, avec F en matrice de xénon, Krypton. Bercovici et coll (177) expliquent ce phénomène par le fait que la désactivation triplet est très efficace dans le cas de F pur. Le spectre d'absorption de F est réalisé par Henderson et coll (178) et comparé à celui obtenu par Braud (179) et Robinson (180). La durée de vie de l'état ¹A₂ du F a fait l'objet de plusieurs controverses : Jeunehomme et coll (181) proposent la valeur 2,3.10⁻⁷ sec, Sakurai et coll (182) la valeur 27 ± 2.10⁻⁹ sec et Aoki (173) la valeur 18 ± 1 10⁻⁹ sec.. Une étude par impact électronique de l'état ¹A₂ du F est réalisée par Walzl et coll (183, 184, 185) : les transitions n → Π* (³A₂) et Π → Π* (³A₁) possèdent un maximum d'intensité de 28234 cm⁻¹ et 46950 cm⁻¹ respectivement.

2) ACETALDEHYDE

La première analyse vibrationnelle de la transition S₁ (nΠ*←S₀) de AcA est menée par Rao et Rao (186). Les longueurs d'ondes des bandes O-O, origines des transitions n → Π*(S-S), n → Π*(S-T) et Π→Π* (S-T) ont fait l'objet de plusieurs attributions comme l'indique le tableau X suivant :

Transitions	Valeur du nombre d'onde de la bande O-O	Références
$n \rightarrow \Pi^*(S-S)$	31200	(186)
	28872	(187)
	29771	(171)(188)
	28718	(183)
$n \rightarrow \Pi^*(S-T)$	26540	(183)
	27246	(189)
$\Pi \rightarrow \Pi^*(S-T)$	40980	(183)

3) ACETONE

Les spectres d'absorption et d'émissions de l'Ac sont observés en phase condensée à 77 K (190). Le spectre de phosphorescence se présente sous forme d'une large bande, avec un maximum d'intensité à 455 ± 10 nm. Aucune émission de phosphorescence n'est observée en phase liquide à 25°C (190). Cependant, le spectre de fluorescence de l'Ac en phase liquide dans l'hexane apparaît avec un maximum d'intensité à 415 nm. Les transitions $n \rightarrow \Pi^*(S_1)$ et $n \rightarrow \Pi^*(T_1)$ ont fait l'objet de quelques travaux théoriques et expérimentaux (191, 183, 190).

Les rendements quantiques et les durées de vie (τ) de ces deux <transitions de l'acétone sont définis en fonction du milieu réactionnel :

$$\phi_F = 0,01 \pm 0,003 \text{ à } 25^\circ\text{C} \text{ (190)}$$

$$\phi_P = 0,03 \pm 0,01 \text{ à } 77 \text{ K dans l'éther (190)}$$

$$\phi_P = 0,02 \text{ en phase vapeur à } 40^\circ\text{C} \text{ (191)}$$

$$\tau_P = \begin{cases} 4,10^{-4} \text{ dans l'éther à } 77 \text{ K (190)} \\ 2,10^{-4} \text{ en phase vapeur (192)} \end{cases}$$

2ème partie

**INTERACTIONS DU PLASMA FROID DIFFERE D'AZOTE
AVEC DES DERIVES CARBONYLES**

I) FORMATION D'ETATS TRIPLETS DU BA

1. Introduction

L'introduction d'une molécule au sein d'un plasma froid d'azote conduit, d'une manière usuelle, à une fragmentation de la cible par les vecteurs d'énergie de ce gaz: $N(^4S)$, $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$, sous forme de molécules ou radicaux libres polyatomiques [1]. En particulier, le transfert d'énergie triplet, par excitation avec changement de spin, n'a pu être observé directement que d'une façon exceptionnelle sur la molécule de benzaldéhyde [2]. A priori, une telle étape apparaît probable à partir de deux espèces énergétiques: $N(^4S) + N(^4S)$ et $N_2(A^3\Sigma_u^+)$; toutefois, le transfert implique l'excitation du premier niveau énergétique triplet de la cible très inférieur aux potentiels énergétiques des espèces réactives du plasma froid d'azote (900 et 600 kJ mol^{-1} pour les deux entités réactives citées [1]). Le mécanisme primaire du transfert reste obscur et donc mal contrôlé.

La butane-2,3-dione ou biacétyle (BA) est un capteur d'état triplet comme le benzaldéhyde pour lequel on possède des renseignements tant théoriques [3, 4] qu'expérimentaux sur les états triplets excités [5 - 10]. Cette molécule apparaît donc comme une sonde de transfert d'énergie triplet. Ce travail rend compte de l'étude spectroscopique de l'interaction en phase gazeuse du biacétyle avec un plasma froid d'azote.

2. Dispositifs expérimentaux

Le plasma froid d'azote qui contient en moyenne 10% d'espèces énergétiquement actives, est produit en régime dynamique grâce à une excitation électrique microonde par un dispositif décrit antérieurement [11]. Le biacétyle est un produit Carlo Erba, qualité RPE. Il tend à se polymériser sous l'influence de différents facteurs: agitation mécanique, élévation brusque de température, changements répétés d'états physiques. On a porté une attention particulière à la composition du réactif en phase gazeuse: une étude par chromatographie couplée à un spectrographe IR à transformée de Fourier a permis d'établir que jusqu'à 150 °C seul le monomère BA est présent en phase vapeur à l'exclusion d'impuretés et surtout de dimère ou trimère.

La réserve de biacétyle est directement reliée au réacteur dans un dispositif où il est possible de moduler la concentration en BA en chauffant la réserve et le réacteur (Fig. 1). La pression totale du mélange gazeux est

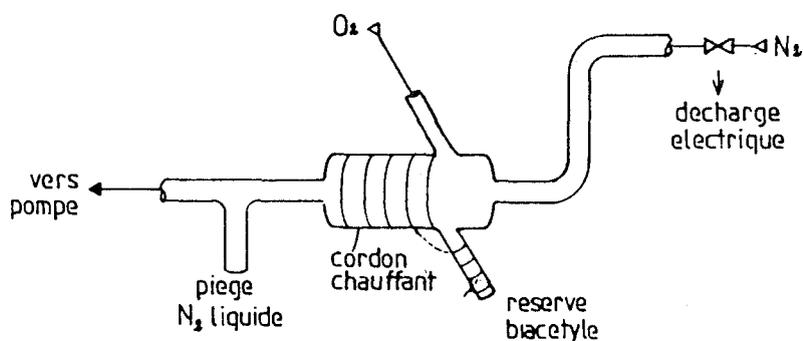


Fig. 1. Schéma de principe du réacteur.

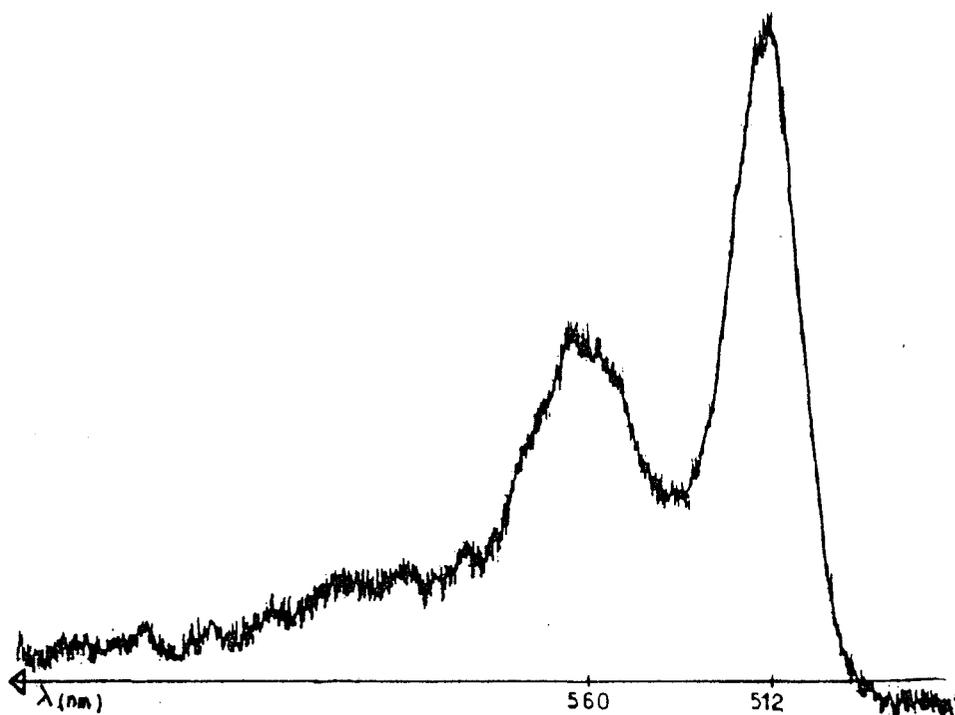


Fig. 2. Spectre de phosphorescence ${}^3A_u-{}^1A_g$ de BA: $p_{N_2} = 0,6$ Torr, $p_{BA} = 0,2$ Torr.

de l'ordre de 1 Torr. La pression partielle d'azote (p_{N_2}) est maintenue constante et égale à 0,6 Torr. Le dispositif d'observation spectroscopique est constitué par la chaîne de détection et d'enregistrement: monochromateur "Coderg MSV", photomultiplicateur "R.F., T.S.A. 9558/81" couplé à un enregistreur.

3. Résultats expérimentaux

Dans le domaine spectral inférieur à 490 nm, si on excepte le système $B^2\Sigma-X^2\Sigma$ de CN, aucune émission n'est détectée: en particulier, le spectre de fluorescence ${}^1A_u-{}^1A_g$ de BA est complètement absent. Dans le domaine spectral compris entre 490 et 690 nm, les caractères spectroscopiques dégagés diffèrent suivant la valeur de la pression partielle de BA (p_{BA}). Il s'agit en fait d'une évolution continue correspondant, pour p_{N_2} donné ($\approx 0,6$ Torr), à une augmentation progressive de p_{BA} de 0,2 à 0,55 Torr.

Le biacétylène maintenu à une température inférieure à sa température de solidification (-4 °C, -5 °C) se sublime: $p_{BA} \approx 0,2$ Torr. Sa réaction avec le plasma froid d'azote donne lieu à l'émission d'une luminescence verte très intense dont le spectre est représenté dans la Fig. 2. Il se caractérise par la seule présence de deux larges bandes non structurées à 512 et 560 nm. Il est en tout point identique à celui observé par action de l'azote activé (N_2^*) sur BA gelé à 77 K et est attribué sans ambiguïté à la transition de phosphorescence ${}^3A_u-{}^1A_g$ de BA.

Par augmentation progressive de p_{BA} , une luminescence bleue apparaît, localisée à la zone chauffée du réacteur. La luminescence verte qui se caractérise par la seule émission du système ${}^3A_u-{}^1A_g$ de BA est présente partout

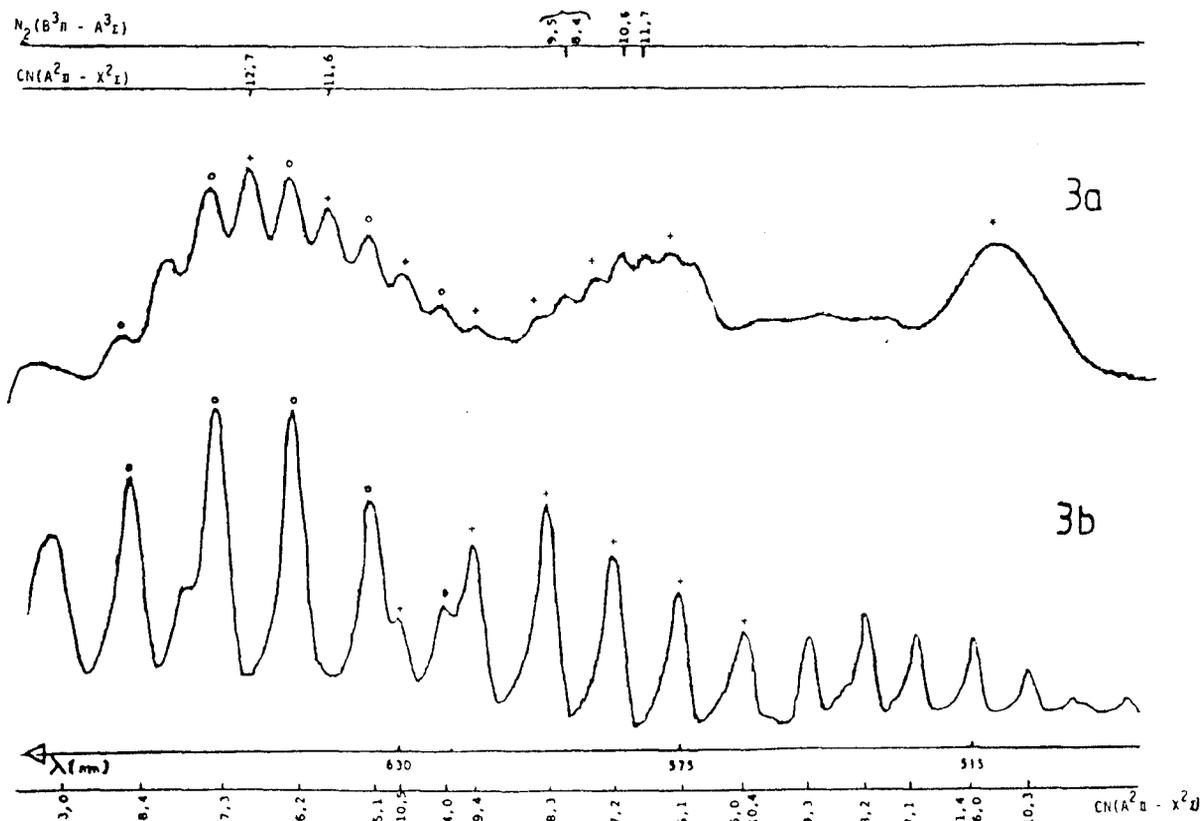


Fig. 3. (a) Spectre de la réaction $N_2^* - BA$: $p_{N_2} = 0,6$ Torr, $p_{BA} = 0,45$ Torr. o, séquence $\Delta v = 4$ de $CN(A^2\Pi - X^2\Sigma)$; +, séquence $\Delta v = 5$ de $CN(A^2\Pi - X^2\Sigma)$; *, transition ${}^3A_u - {}^1A_g$ de BA. (b) Spectre de la réaction $N_2^* - CH_2Cl_2$: transition $A^2\Pi - X^2\Sigma$ de CN.

ailleurs; on est alors en effet ramené à la situation précédente correspondant à un excès d'azote activé, la concentration de BA en phase gazeuse s'abaissant fortement par condensation de l'excès sur les parois. L'intensité de la luminescence verte décroît lorsque p_{BA} augmente.

Du point de vue spectroscopique, l'augmentation de p_{BA} conduit à l'observation des spectres respectivement représentés sur les Figs. 3(a) ($p_{BA} = 0,45$ Torr) et 4(a) ($p_{BA} = 0,55$ Torr). Les émissions observées s'étendent entre 490 et 690 nm.

Outre BA, les émetteurs N_2 et CN sont susceptibles d'être présents dans le milieu réactionnel. Les bandes 11,7, 10,6, 9,5 et 8,4 du 1er système positif de N_2 sont relativement intenses sur le spectre Fig. 3(a). Le spectre Fig. 4(a) est exempt de toute émission du premier système positif de N_2 . Dans le but d'identifier sans ambiguïté les éventuelles émissions dues à CN on enregistre le spectre de la réaction de l'azote activé sur CH_2Cl_2 qui se caractérise, comme il est bien connu [12], par une émission intense de ce radical. Dans le domaine spectral concerné, les séquences $\Delta v = 3, 4, 5, 6, 7$ du système rouge de CN (transition $A^2\Pi - X^2\Sigma$) sont observées, les séquences $\Delta v = 6$ et 7 (490 - 562 nm) étant de moindre intensité (Fig. 3(b) ou 4(b)). Pour une pression d'azote donnée (0,6 Torr), une variation de la pression de CH_2Cl_2 n'entraîne aucune modification de la répartition des intensités respectives de deux séquences ni de celle à l'intérieur d'une séquence donnée.

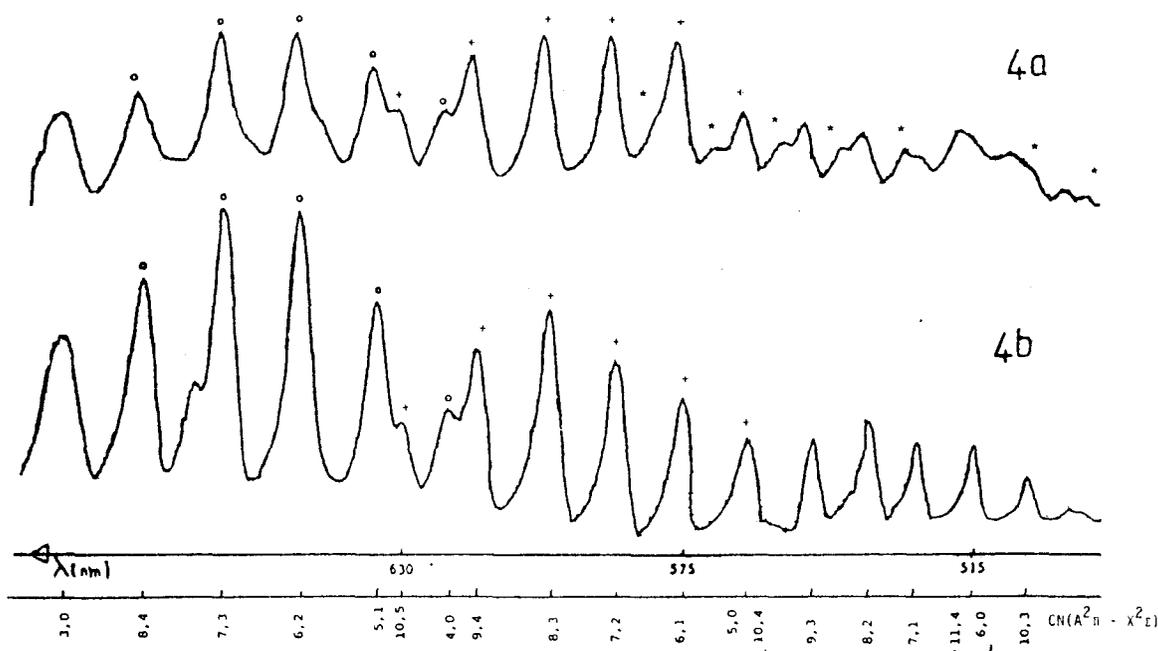


Fig. 4. (a) Spectre de la réaction $N_2^* - BA$: $p_{N_2} = 0,6$ Torr, $p_{BA} = 0,55$ Torr. \circ , séquence $\Delta v = 4$ de $CN(A^2\Pi - X^2\Sigma)$; $+$, séquence $\Delta v = 5$ de $CN(A^2\Pi - X^2\Sigma)$; $*$, transition $^3A_u - ^1A_g$ de BA. (b) Spectre de la réaction $N_2^* - CH_2Cl_2$: transition $A^2\Pi - X^2\Sigma$ de CN.

On remarque en particulier que dans la séquence $\Delta v = 5$, l'intensité maximale est observée pour les bandes 8,3 et 7,2, les bandes 11,6 et 12,7 sont absentes. En outre, dans le domaine spectral 620 - 660 nm où les deux séquences $\Delta v = 5$ et $\Delta v = 4$ coexistent, les intensités des émissions de la séquence $\Delta v = 5$ sont bien inférieures à celles de la séquence $\Delta v = 4$.

La comparaison de ce spectre "témoin" (Fig. 3(b)) avec celui de la Fig. 3(a) démontre sans ambiguïté la présence des séquences $\Delta v = 3, 4, 5$ du système rouge de CN, mais la répartition d'intensité est différente dans les deux spectres. Dans la séquence $\Delta v = 5$, l'intensité minimale est observée pour les bandes 9,4 et 10,5 et les bandes 11,6 et 12,7 sont présentes. En outre entre 620 et 660 nm, les séquences $\Delta v = 4$ et 5 ont des intensités voisines. Les émissions du système rouge de CN apparaissent relativement peu intenses par rapport à celle de phosphorescence de BA et les séquences $\Delta v = 6$ et 7 de CN sont absentes. Seule la bande de phosphorescence de BA la plus intense à 512 nm est présente, elle est libre de tout recouvrement.

Lorsque la pression de BA est plus élevée, le système rouge de CN apparaît sous une forte intensité (Fig. 4(a)). Dans le domaine spectral libre de recouvrement avec les émissions de phosphorescence de BA (domaine d'existence des séquences $\Delta v = 3, 4, 5$ de CN), la répartition d'intensité des émissions de CN est voisine de celle du spectre "témoin" (Fig. 4(b)). Dans le domaine d'émission de la phosphorescence de BA, outre la présence des séquences $\Delta v = 6$ et 7 du système rouge de CN on caractérise 7 émissions d'intensité relativement faible dont les longueurs d'onde et nombres d'onde sont répertoriés dans le Tableau 1.

TABLEAU 1

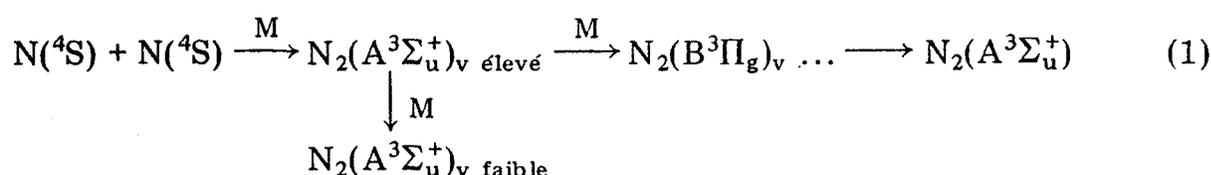
Emissions observées par réaction d'un plasma froid d'azote sur le biacétyle ($p_{N_2} = 0,6$ Torr; $p_{BA} = 0,55$ Torr)

λ (nm)	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	$\Delta\bar{\nu}$ (cm^{-1})	Attributions proposées
491,0	20366	0	0-0
502,4	19904	462	Enveloppe de 378 et 539
528,5	18921	1445	1430
540,5	18501	1865	1284 + 539
553,5	18067	2299	1430 + 378 + 539
567,5	17621	2745	1430 + 1284
578,8	17277	3089	1430 + 1284 + 378

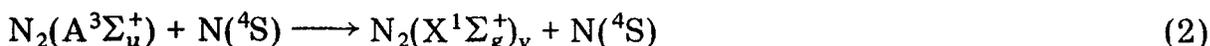
Pour $0,45 < p_{BA}$ (Torr) $< 0,55$, les spectres obtenus présentent des caractéristiques intermédiaires entre celles des Figs. 3(a) et 4(a). En particulier, dans le domaine spectral 490 - 562 nm on peut observer la bande de phosphorescence de BA la plus intense à 512 nm, la séquence $\Delta\nu = 6$ du système rouge de CN et les émissions à 491,0 - 540,5 - 553,5 - 567,5 et 578,8 nm.

Afin de préciser d'une part le rôle des espèces énergétiques du plasma froid d'azote à l'origine des émissions observées et d'autre part la nature de ces dernières, nous avons effectué trois expériences complémentaires.

La complexité des réactions de l'azote activé tient à la pluralité des vecteurs d'énergie présents et aux nombreuses interactions qu'ils présentent entre eux dont les principales sont



$N_2(A^3\Sigma_u^+)$ est rapidement désactivé par $N(^4S)$ selon la réaction



et la concentration en $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ est contrôlée par la concentration locale en atomes [13].

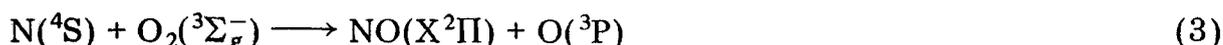
A la température ordinaire, les atomes d'azote constituent l'espèce prédominante dans N_2^* mais à basses températures, par passage de l'azote actif dans un piège à une température voisine de 77 K, leur recombinaison est favorisée, la probabilité de la réaction (2) diminue, $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ devient l'espèce réactive prépondérante [14] et la concentration en $N_2(X^1\Sigma_g^+)_{v}$ diminue.

Nous avons appliqué cette technique de production préférentielle de $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ à l'étude de la réaction avec le biacétyle (expérience complémentaire 1).

En présence d'un excès de gaz activé (conditions opératoires correspondant au spectre de la Fig. 2), on observe une importante augmentation d'intensité des deux bandes de phosphorescence de BA à 512 et 560 nm. En présence d'un excès de BA (conditions opératoires correspondant au spectre de la Fig. 4(a)), l'intensité des émissions de CN diminue entraînant en particulier la disparition des séquences $\Delta v = 6$ et 7. Dans ce domaine spectral, les sept émissions discrètes disparaissent au profit des deux bandes de phosphorescence de BA à 512 et 560 nm. Dans des conditions opératoires intermédiaires entre les deux cas précédents (correspondant au spectre de la Fig. 3(a)), l'intensité des émissions de CN diminue, celle des émissions de phosphorescence de BA augmente entraînant l'apparition de la deuxième bande de phosphorescence à 560 nm.

Dans l'expérience complémentaire 2α , on diminue sélectivement la concentration d'une des espèces du plasma froid d'azote. L'addition en aval de la décharge et en amont du réacteur de laine de verre a la propriété de désactiver $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ sans affecter de façon notable la concentration en $N(^4S)$ [15]. Dans ces conditions, on n'observe pas de modifications sensibles d'intensité des émissions de phosphorescence de BA et du système rouge de CN. En augmentant la quantité de laine de verre (expérience complémentaire 2β), on note une diminution importante de la concentration en $N(^4S)$ en aval de la laine de verre (disparition de la luminescence jaune de Lewis Rayleigh). Corrélativement, l'intensité de la phosphorescence de BA augmente et celle du système rouge de CN diminue: les effets observés sont les mêmes que par trempé de l'azote activé.

L'expérience complémentaire 3 a pour but de compléter les observations précédentes. On introduit des traces d'oxygène dans la chambre réactionnelle. Le rôle inhibiteur de O_2 sur l'état triplet est 10^5 fois plus important que celui de N_2 ou de BA lui-même [16]. En outre, l'oxygène réagit sur les atomes d'azote suivant les réactions



Dans ces conditions, on observe une disparition complète des émissions de phosphorescence de BA et du système rouge de CN.

Les résultats concernant ces expériences complémentaires (E.C.) sont résumés dans le Tableau 2.

4. Discussion

On peut résumer les observations précédentes de la façon suivante:

1 La seule émission de BA est celle de la transition $^3A_u - ^1A_g$ à l'exclusion de celle de la transition $^1A_u - ^1A_g$.

2 L'émission de la phosphorescence de BA est favorisée par une augmentation de la concentration de $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ (E.C.1). Elle est indépendante

TABLEAU 2

Evolutions des concentrations d'espèces réactives de N_2^* et des intensités des émissions observées dans ses réactions sur BA consécutives à différents traitements subis par N_2^*

Conditions opératoires	Expériences complémentaires (E.C.)	[N]	$[N_2(X^1\Sigma_g^+)_v]$	$[N_2(A^3\Sigma_u^+)]$	Intensités des émissions:	
					de phosphorescence de BA	du système rouge de CN
N_2^* trempé	1	↓	↓	↑	↑↑	↓
Laine de verre en faible quantité	2 α	≈	↓		≈	≈
Laine de verre en grande quantité	2 β	↓	↓		↑	↓
Addition de O_2 à N_2^*	3	↓		↓	↓	↓

de la concentration en $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ (E.C.2 α) et existe sous une forte intensité dans des systèmes où la concentration en atomes d'azote est négligeable (E.C.1 et 2 β).

3 Pour une valeur donnée de l'intensité de la phosphorescence on peut observer la bande de phosphorescence de BA la plus intense à 512 nm (qui masque les émissions discrètes à 502,4, 528,5 et en partie celle à 491,0 nm) et les émissions discrètes entre 540 et 579 nm dans le domaine de la deuxième bande de phosphorescence de BA (560 nm). En outre, lorsque la concentration en $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ augmente (E.C.1), l'intensité de la phosphorescence augmente, les sept émissions observées entre 491 et 579 nm sont alors remplacées par les deux bandes de phosphorescence de BA à 512 et 560 nm. Ces sept émissions, qui ne sont discernables que lorsque l'émission de phosphorescence est peu intense, constituent donc la structure de vibration de la transition $^3A_u-^1A_g$ de BA. La bande de phosphorescence à 512 nm est l'enveloppe des émissions discrètes à 491,0, 502,4 et 528,5 nm; une telle structure de vibration de cette bande a été observée antérieurement par phosphorescence à 4 K ou 20 K [5, 8]. La bande de phosphorescence à 560 nm est l'enveloppe des émissions discrètes à 540,5, 553,5, 567,5 et 578,8 nm. Une telle structure de cette bande n'a encore jamais été observée. Les attributions proposées pour ces émissions sont résumées dans le Tableau 1. Elles font intervenir 4 fréquences:

1430 cm^{-1}	b_u ou a_u	[8]
1284 cm^{-1}	a_g ou b_g	[5]
539 cm^{-1}	b_u	[8]
378 cm^{-1}	a_g	[5]

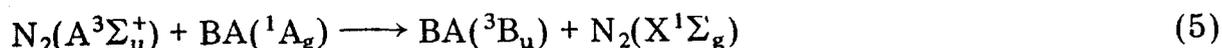
4 Une diminution de concentration en $N(^4S)$ (E.C.1 et 2 β) entraîne une diminution d'intensité du système rouge de CN. Cette dernière émission est indépendante de la concentration en $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$.

En accord avec les conclusions 2 et 4 une diminution conjointe des concentrations en $N(^4S)$ et $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ défavorise les émissions de phosphorescence de BA et du système rouge de CN (E.C.3).

5 L'introduction de laine de verre en quantité importante (E.C.2 β) constitue, comme la trempe de l'azote activé (E.C.1), quoique à un degré d'efficacité moindre (l'augmentation d'intensité de la phosphorescence de BA est plus importante dans l'E.C.1 que dans l'E.C.2 β), une méthode d'obtention préférentielle de l'espèce $N_2(A^3\Sigma_u^+)$. La présence de laine de verre en faible quantité (E.C.2 α) ne modifie pas de façon notable les concentrations en $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et $N(^4S)$.

Donc, par action du plasma froid d'azote sur BA, on observe une excitation sélective de $BA(^3A_u)$ dont le précurseur est $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ (579 kJ mol^{-1} à $v=0$). La non participation de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ et $N(^4S)$ à la formation de $BA(^3A_u)$ est établie. Mais une excitation directe de $BA(^3A_u, n\pi^*)$ ne peut être envisagée. En effet les transferts énergétiques se font de manière adiabatique. BA serait formé dans l'état $^3B_u \pi\pi^*$ à 502 kJ mol^{-1} suivant la

réaction (5) qui satisfait aux critères de transfert adiabatique, de règles de sélection de symétrie et de conservation de spin:



$\text{BA}(\text{A}_u)$ serait formé à partir de $\text{BA}(\text{B}_u)$ par un mécanisme de relaxation sans rayonnement ou par un mécanisme collisionnel ne pouvant mettre en jeu que $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$.

Notons que la réaction (5) a été postulée par Kume *et al.* [17] pour rendre compte de l'émission de phosphorescence de BA observée par action d'un jet supersonique d'azote sur BA solide.

5. Conclusions

La réaction d'un plasma froid d'azote sur le biacétylène en phase gazeuse se caractérise par l'émission de la transition ${}^3\text{A}_u - {}^1\text{A}_g$ du biacétylène qui est, dans certaines conditions, accompagnée de celle de la transition $\text{A}^2\Pi - \text{X}^2\Sigma$ de CN. Des techniques d'obtention préférentielle d'un des vecteurs d'énergie du plasma froid d'azote permettent de spécifier la nature de l'espèce réactive de N_2^* à l'origine de ces deux émissions et de discriminer entre ces dernières. $\text{BA}(\text{A}_u)$ est formé à partir de $\text{BA}(\text{B}_u)$ qui résulte d'une réaction de transfert d'énergie impliquant $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ et $\text{BA}(\text{A}_g)$. Dans des conditions où la concentration en $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ ne dépasse pas un certain seuil vis à vis de celles de BA et $\text{N}(\text{S})$, le spectre de phosphorescence de BA apparaît avec une structure de vibration inhabituelle dans de telles conditions physiques opératoires.

Remerciement

Les auteurs remercient P. Huvenne de l'Université de Lille II qui a effectué les analyses du BA par chromatographie couplée à un spectrographe IR à transformée de Fourier.

Références

- 1 A. N. Wright et C. A. Winkler, *Active Nitrogen*, Academic Press, New York, 1968.
- 2 O. Dessaux, C. Dupret et P. Goudmand, *Can. J. Chem.*, **63** (1985) 998.
- 3 J. M. Leclercq, C. Mijoule et P. Yvan, *J. Chem. Phys.*, **64** (1976) 1464.
- 4 T. K. Ha, *Chem. Phys. Lett.*, **57** (1978) 64.
- 5 J. C. D. Brand et A. W. H. Mau, *J. Am. Chem. Soc.*, **96** (1974) 4380.
- 6 R. Van Der Werf et J. Kommandeur, *Chem. Phys.*, **16** (1976) 125.
- 7 E. Drent et J. Kommandeur, *Chem. Phys. Lett.*, **14** (1972) 321.
- 8 J. W. Sidman et D. S. McClure, *J. Am. Chem. Soc.*, **77** (1955) 6461.
- 9 G. Porter et M. W. Windsor, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **245** (1958) 238.
- 10 G. J. Verhaart et H. H. Brongersma, *Chem. Phys. Lett.*, **72** (1980) 176.
- 11 O. Dessaux, P. Goudmand et B. Mutel, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **30** (1983) 137, 311.

- 12 S. N. Ghosh, A. Sharma et S. Nand, *Proc. Phys. Soc.*, 79 (1962) 207.
- 13 B. A. Thrush, *J. Chem. Phys.*, 47 (1967) 3691.
- 14 O. Dessaux, *Thèse A0 2829*, Université de Paris, 1968.
- 15 I. E. Morgan et H. I. Schiff, *Can. J. Chem.*, 41 (1963) 903.
- 16 H. W. Sidebottom, C. C. Badcock, J. G. Calvert, B. R. Rabe et E. K. Damon, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 13.
B. Hiller, R. A. Booman, C. Hassa et R. K. Hanson, *Rev. Sci. Instrum.*, 55 (1984) 1964.
- 17 H. Kume, T. Kondow et K. Kuchitsu, *J. Chem. Phys.*, 84 (1986) 4031.

**II) ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES EMISSIONS
CARACTERISTIQUES DES REACTIONS PFDA AVEC F ET GI**

ETUDES SPECTROSCOPIQUES COMPAREES DES INTERACTIONS D'UN PLASMA FROID DIFFERE D'AZOTE AVEC LE FORMALDEHYDE, LE GLYOXAL ET LE BIACETYLE

A. BEN TALEB, O. DESSAUX et P. GOUDMAND

*Laboratoire de Physicochimie de l'énergétique et des plasmas, Université des Sciences et
Techniques de Lille, Flandres Artois, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex (France)*

(Reçu le 3 mai, 1988)

Résumé

Les réactions d'un plasma froid différé d'azote (PFDA) avec le formaldéhyde (F) et le glyoxal (Gl) sont étudiées par spectroscopie d'émission. La dimérisation de HCO résultant de l'attaque de F par les atomes $N(^4S)$ conduit à la formation de $Gl(^1A_u)$ à l'origine de l'émission de la transition $^1A_u-^1A_g$ de Gl avec une structure vibrationnelle particulièrement étendue permettant la nouvelle attribution à cette transition d'une trentaine de bandes. Dans la réaction du PFDA avec Gl, $N_2(A^3\Sigma^+_u)$ et $N(^4S)$ sont les initiateurs de l'excitation de Gl à l'état 3A_u . Cette espèce excitée, en présence d'un excès de glyoxal, se désactive par réaction d'annihilation triplet-triplet entraînant la formation de $Gl(^1A_u)$. Le comportement de Gl dans le PFDA est comparé à celui du biacétyle qui a fait l'objet d'une étude antérieure.

Summary

The reactions of a nitrogen cold plasma extracted from the discharge (NCPED) with formaldehyde (F) and glyoxal (Gl) are studied by emission spectroscopy. The formation of $Gl(^1A_u)$ arises from the dimerization of HCO which originates from the reaction of $N(^4S)$ with F. Emission of the $^1A_u-^1A_g$ transition of Gl is observed with a very well-developed vibrational structure which allows the new attribution of thirty bands to this transition. In the reaction of NCPED with Gl, $N_2(A^3\Sigma^+_u)$ and $N(^4S)$ are the initiators of the excitation of Gl molecules to the 3A_u state. These excited species, when Gl is in excess, are deactivated by a triplet-triplet annihilation reaction which produces $Gl(^1A_u)$. The behaviour of Gl in the NCPED is compared with that of biacetyl which has been previously studied.

1. Introduction

Le plasma froid différé d'azote (PFDA) est obtenu par extraction de la zone de décharge en régime dynamique d'un plasma d'azote. Sa réaction avec

le benzaldéhyde [1] ou le biacétyle (BA) [2] donne lieu à un transfert d'énergie triplet à la cible et à l'observation de la transition T_1-S_0 de cette dernière. Avec le plus simple des dérivés carbonylés, le formaldéhyde (F), il y a fragmentation de la cible conduisant à la formation des radicaux NH et HCO à l'état fondamental [3] et à l'émission du radical CN [4]. L'interaction du PFDA avec le glyoxal (Gl) ne semble pas avoir fait l'objet d'études antérieures. Néanmoins, de très nombreux travaux tant théoriques qu'expérimentaux [5 - 12] nous renseignent sur les données spectroscopiques de cette molécule. Trois d'entre eux [5, 13, 14] portent sur l'observation sous grande dispersion des émissions du glyoxal, mais seuls Holzer et Ramsay [5] attribuent ces dernières, d'une part à la transition $^1A_u-^1A_g$ (bande 0-0 à 455 nm, domaine spectral 455 - 508 nm), d'autre part à la transition $^3A_u-^1A_g$ (bande 0-0 à 520,8 nm, domaine spectral 520,8 - 610 nm). On remarque qu'il n'y a aucune zone de recouvrement entre les domaines d'émission de ces deux transitions.

L'objet de ce travail est l'étude spectroscopique des interactions d'un PFDA avec le formaldéhyde et le glyoxal. Les résultats obtenus sont comparés avec ceux de la réaction PFDA-BA qui a fait l'objet d'une publication antérieure [2].

2. Protocole et dispositifs expérimentaux

2.1. Dispositif réactionnel et de détection

Le PFDA est obtenu en régime dynamique par passage de l'azote moléculaire dans un tube de pyrex de 10 mm de diamètre qui traverse une cavité résonnante du type Dupret-Vidal [15], reliée à un générateur d'ondes centimétriques Microtron 200 dont la puissance est réglable de 0 à 200 W. Le gaz activé est l'azote de qualité U, gaz commercial Air Liquide. L'observation de la luminescence résultant de la réaction du PFDA sur le réactif s'effectue au niveau de la chambre réactionnelle (Fig. 1), reliée directement à la réserve du réactif.

L'évacuation des gaz se fait par l'intermédiaire d'une pompe Alcatel du type V 1025, protégée par le piège P (Fig. 1) à azote liquide. La pression est mesurée au moyen d'un capteur Pirani Alcatel du type PA 101. Le dispositif d'observation spectroscopique est constitué par la chaîne de détection et d'enregistrement: monochromateur Coderg MSV, photomultiplicateur R.F., T.S A 9558/81 couplé à un enregistreur SEFRAM type PE.

2.2. Protocole expérimental

La pression partielle d'azote (p_{N_2}) est maintenue constante et égale à 0,8 Torr. Par contre les pressions partielles de formaldéhyde (p_F) et de glyoxal (p_{Gl}) varient respectivement de $\approx 0,05$ à 0,35 Torr et de $\approx 0,04$ à 0,4 Torr.

En phase gazeuse, on envisage successivement la réaction du PFDA:

(a) en présence d'un excès de dérivé carbonylé: la luminescence observée est alors localisée au niveau de la chambre réactionnelle témoignant

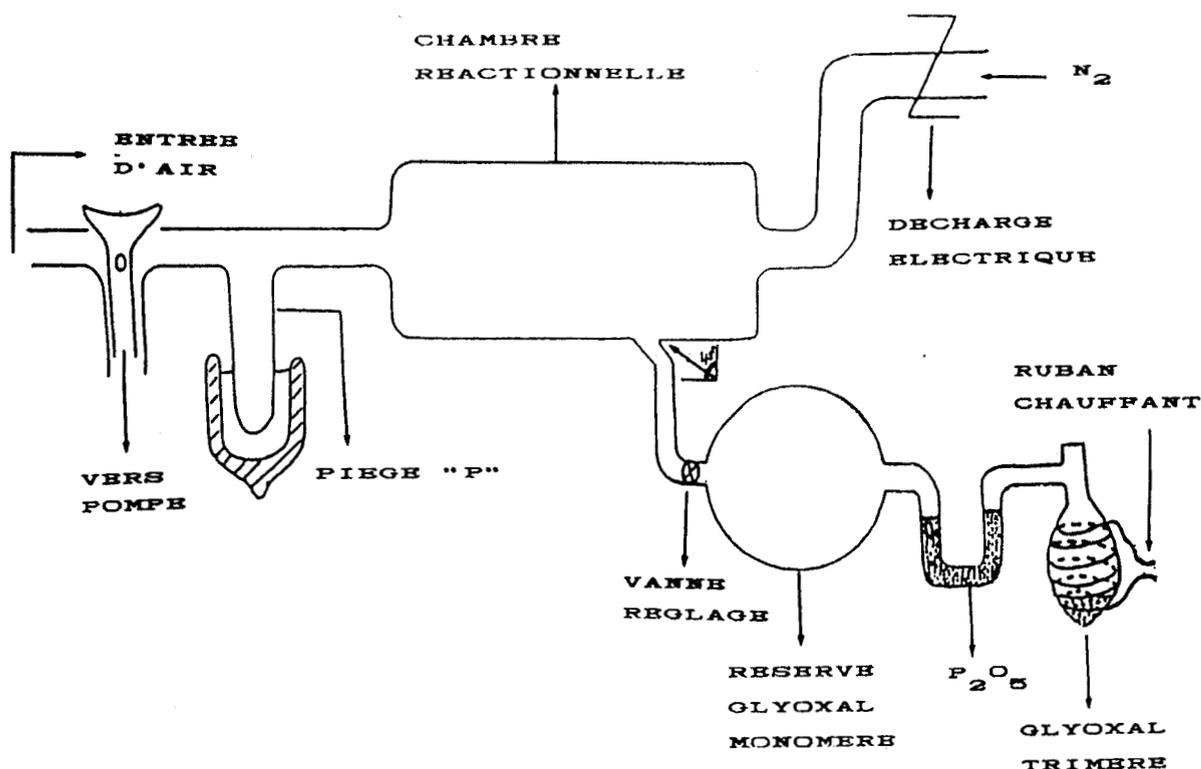


Fig. 1. Schéma de principe du réacteur.

ainsi de la consommation totale des espèces réactives au niveau de cette chambre et en particulier aucune luminescence n'est observée au niveau du piège à azote liquide P au fond duquel du dérivé carbonylé est condensé;

(b) en présence d'un excès d'azote: par diminution de p_{GI} , on observe une extension de la luminescence en aval de la chambre réactionnelle jusqu'au piège P, témoignant ainsi de la présence d'espèces réactives du PFDA en excès par rapport au dérivé carbonylé au niveau de la chambre réactionnelle.

Par diminution de p_F , la luminescence verte caractéristique du formaldéhyde disparaît.

Cette étude est complétée par celle de la réaction du PFDA sur le dérivé carbonylé condensé à une température voisine de 77 K. La condensation s'effectue, préalablement à l'action du PFDA, dans le piège P au niveau duquel se fait l'observation spectroscopique. Aucune admission de dérivé carbonylé dans l'installation n'a lieu après l'allumage de la décharge.

2.3. Obtention du formaldéhyde gazeux

Le formaldéhyde est obtenu à l'état gazeux par pyrolyse sous vide à 70 °C du paraformaldéhyde, produit Prolabo; le gaz monomère est ensuite déshydraté par passage sur P_2O_5 avant son admission dans la chambre réactionnelle.

2.4. Obtention du glyoxal gazeux

Le glyoxal est préparé à l'état gazeux, par chauffage à 110 °C sous vide du glyoxal trimère dihydraté en présence du P_2O_5 . Le glyoxal trimère est un produit Aldrich.

Trois modes d'utilisation du glyoxal ainsi préparé ont été testés:

(1) le glyoxal est préparé en continu. La quantité de glyoxal trimère utilisée est de l'ordre de 6 g. Cette méthode ne permet pas d'obtenir une valeur constante de p_{G1} durant la durée de l'enregistrement d'un spectre. Aussi les deux techniques suivantes reposent-elles sur le principe du stockage du glyoxal monomère après son passage sur P_2O_5 , la quantité de glyoxal trimère utilisée étant de l'ordre de 30 g;

(2) le glyoxal monomère est stocké sous forme condensée à une température voisine de 77 K et est ensuite porté à température ambiante pour utilisation. Cette élévation de température est accompagnée d'un taux de polymérisation important. Aussi cette deuxième méthode a-t-elle dû être abandonnée au profit de la troisième;

(3) le glyoxal monomère est stocké à température ambiante dans un ballon de 10 l. On peut ainsi aisément contrôler la valeur de la pression d'admission du glyoxal qui demeure sensiblement constante durant la durée d'un enregistrement (10 min).

3. Résultats expérimentaux

3.1. Réaction PFDA — formaldéhyde

3.1.1. Réaction en phase gazeuse

3.1.1.1. Par action du PFDA sur du formaldéhyde à l'état gazeux en excès par rapport à l'azote, on observe une luminescence verte peu intense dont le spectre est représenté Fig. 2. Il se caractérise par la seule émission de la transition ${}^1A_u - {}^1A_g$ du glyoxal dont le domaine spectral s'étend entre 440 et 650 nm. Aucune émission caractéristique du formaldéhyde n'est présente. Le tableau 1 regroupe les longueurs d'onde et les nombres d'onde des émissions du système ${}^1A_u - {}^1A_g$ du glyoxal.

3.1.1.2. Par contre, lorsque l'azote est en excès par rapport au formaldéhyde, seules sont observées les émissions du système rouge de CN ($A^2\Pi - X^2\Sigma$), ainsi que les bandes 12,7, 12,8, 11,7 et 10,6 du premier système positif d'azote ($B^3\Pi_g - A^3\Sigma^+_u$), les autres émissions de l'azote sont recouvertes par des bandes de CN.

3.1.2. Réaction en phase condensée

Seules les émissions du système rouge de CN et du premier système positif de l'azote apparaissent lors de l'action du PFDA sur du formaldéhyde solide condensé à la température de l'azote liquide.

3.2. Réaction PFDA — glyoxal

3.2.1. Réaction en phase gazeuse

3.2.1.1. Lorsque le rapport des pressions partielles p_{G1}/p_{N_2} est de l'ordre de 0,5, traduisant ainsi un excès de G1 par rapport à N_2 , la réaction du glyoxal gazeux avec le PFDA donne lieu à l'émission d'une luminescence

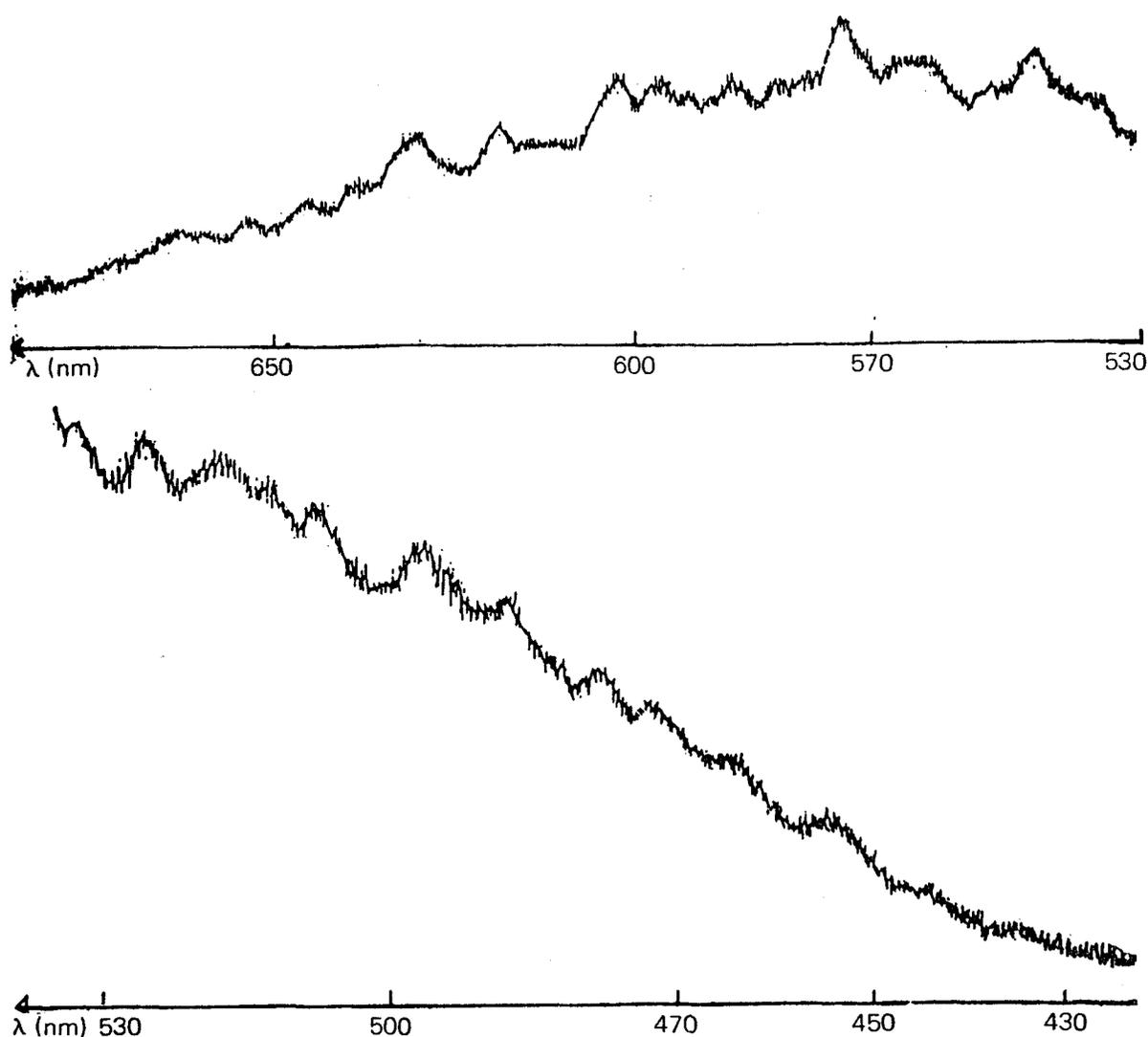


Fig. 2. Transition ${}^1A_u - {}^1A_g$ de Gl observée dans la réaction PFDA-formaldéhyde en excès.

verte très intense. Le spectre de cette émission est représenté Fig. 3. Il se caractérise par la présence simultanée des émissions des transitions ${}^1A_u - {}^1A_g$ et ${}^3A_u - {}^1A_g$ de Gl dont les bandes O-O sont situées respectivement à 454,6 nm et 520,8 nm. La transition ${}^1A_u - {}^1A_g$ apparaît particulièrement intense.

3.2.1.2. Par diminution progressive de p_{Gl} , l'intensité de la luminescence verte décroît. Du point de vue spectroscopique, cette diminution progressive conduit à l'observation des spectres respectivement représentés Figs. 4 et 5:

(i) Lorsque le rapport de pression p_{Gl}/p_{N_2} a une valeur comprise entre 0,1 et 0,25, l'intensité des bandes du système ${}^1A_u - {}^1A_g$ de Gl décroît fortement, certaines d'entre elles disparaissent même; par contre, celle du système ${}^3A_u - {}^1A_g$ augmente. En outre, les émissions du système rouge de CN apparaissent intenses. Les seules séquences observées, libres de tout recouvrement, sont les séquences $\Delta v = 4$ et 5, les séquences $\Delta v = 6, 7$ et 8 se trouvent en effet situées dans le domaine d'émission des systèmes ${}^1A_u - {}^1A_g$ et ${}^3A_u - {}^1A_g$ de Gl. Le spectre correspondant à ces conditions expérimentales est représenté Fig. 4.

TABLEAU 1

Longueurs d'onde et nombres d'onde des émissions observées.

(A) Dans les réactions PFDA-GI ou PFDA-F: transition $^1A_u-^1A_g$ de GI. Attributions aux combinaisons $\alpha\nu'_5 + \beta\nu'_7$ et $a\nu''_4 + b\nu''_5 + c\nu''_7 + d\nu''_{12}$.

λ (nm)	ν (cm^{-1})	$\Delta\nu_{\text{obs}}$ (cm^{-1}) $\nu_{\text{bande}} - \nu_{0,0}$	a b c d	$\Delta\nu_{\text{cal}}$ (cm^{-1})	$\Delta\nu_{\text{obs}} - \Delta\nu_{\text{cal}}$ (cm^{-1})	λ (nm) (Holzer et al. [5])
439,4°	22758	-761	$\alpha = 1, \beta = 1$	-742	-19	—
449,5°	22247	-250	$\alpha = 0, \beta = 1$	-233	-17	—
454,6	21997	0				455,0
—						460,3
464,6°	21524	473	0 0 1 1	466	+7	—
—						466,7
471,1*	21227	770	0 1 2 0	804	-34	—
472,8°	21150	847	0 0 4 1	847	0	—
476,2°	20999	998	0 1 1 1	1016	-18	—
478,0°	20920	1077	1 0 0 0	1065	+12	477,6
—						478,3
—						483,3
488,0°	20492	1505	0 1 2 2	1482	+23	—
—						490,6
492,3°	20313	1684	0 2 2 1	1693	-9	—
—						494,4
496,5*	20141	1856	1 1 2 0	1869	-13	—
497,4*	20104	1893	0 2 1 2	1905	-12	—
503,2	19873	2124	2 0 0 0	2130	-6	503,3
507,5	19704	2293	1 2 1 0	2292	+1	508,1
512,0°	19531	2466	2 0 0 1	2469	-3	—
518,1°	19301	2696	2 1 0 0	2680	+16	—
526,0*	19011	2986	1 2 1 2	2970	+16	—
533,5*	18744	3253	2 1 2 1	3273	-20	—
542,8*	18423	3574	2 2 0 1	3569	+5	—
548,8*	18221	3776	2 3 0 0	3780	-4	—
558,2°	17915	4082	2 1 3 3	4078	+4	—
562,3*	17784	4213	3 1 1 1	4211	+2	—
570,8*	17519	4478	3 0 2 3	4466	+12	—
581,7*	17191	4806	3 2 4 0	4803	+3	—
588,5*	16992	5005	3 1 2 3	5016	-11	—
593,0*	16863	5134	3 1 3 3	5143	-9	—
596,6*	16762	5235	3 2 2 2	5227	+8	—
602,7*	16592	5405	2 3 2 4	5390	+15	—
617,8*	16186	5811	3 2 4 3	5820	-9	—
630,6*	15858	6139	3 3 2 3	6116	+23	—
638,4*	15664	6333	3 3 1 4	6328	+5	—
646,0*	15480	6517	3 4 1 3	6539	-22	—

(B) Dans la réaction PFDA-GI: transition $^3A_u-^1A_g$ de GI. Attributions à la combinaison $a\nu''_4 + b\nu''_5 + c\nu''_7$.

λ (nm)	ν (cm^{-1})	$\Delta\nu_{\text{obs}}$ (cm^{-1})	a b c	$\Delta\nu_{\text{cal}}$ (cm^{-1})	$\Delta\nu_{\text{obs}} - \Delta\nu_{\text{cal}}$ (cm^{-1})	λ (nm) (Holzer et al. [5])
520,8	19201	0				520,8
—						527,8
536,2	18650	551	0 1 0	550	+1	536,2
551,5	18132	1069	1 0 0	1065	+4	551,4
572,6	17464	1737	1 1 1	1742	-5	572,9
584,9°	17097	2104	2 0 0	2130	-26	—
610,0	16393	2808	2 1 1	2807	+1	610,0

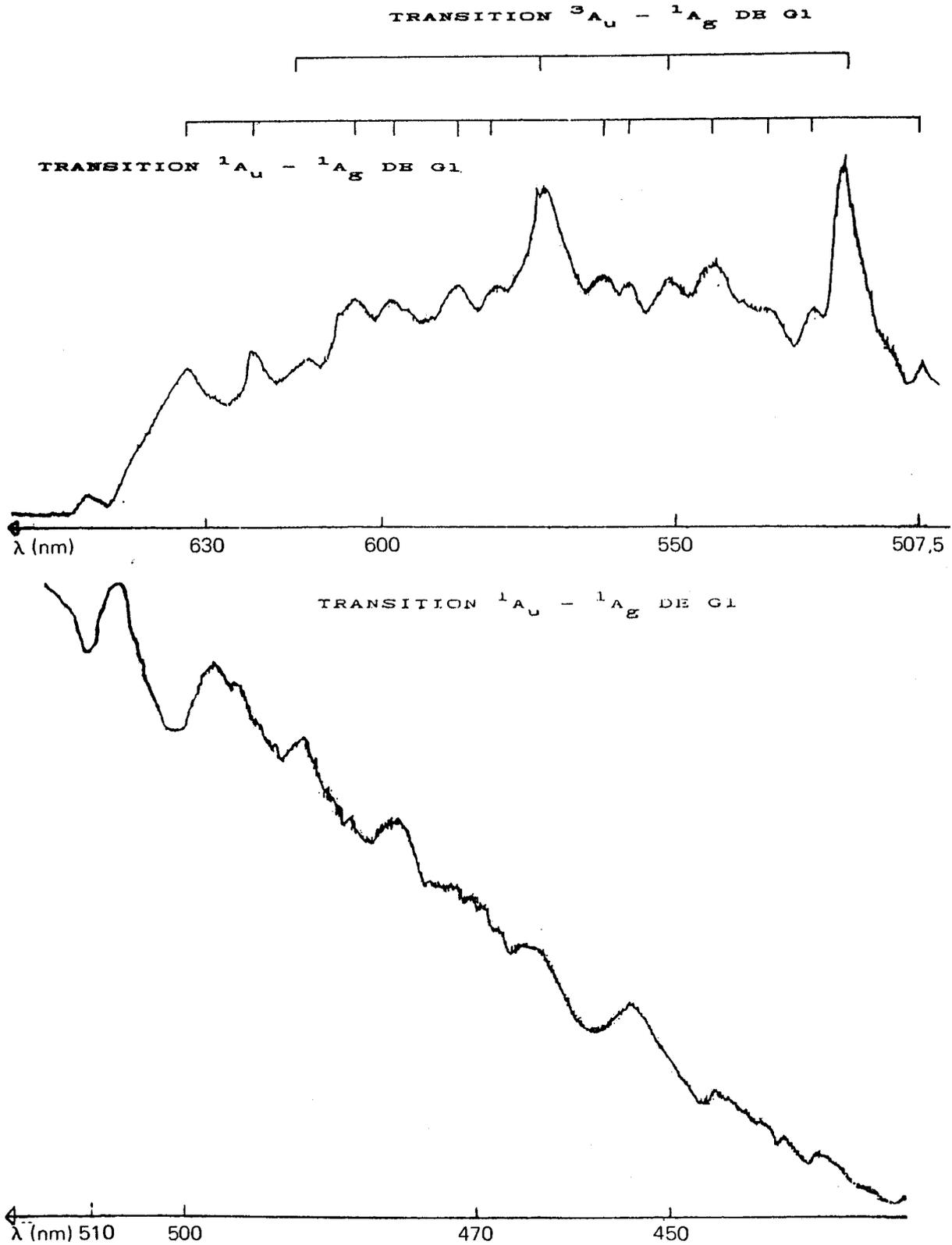


Fig. 3. Transitions ${}^1A_u-{}^1A_g$ et ${}^3A_u-{}^1A_g$ de Gl observées dans la réaction PFDA-glyoxal, $p_{Gl}/p_{N_2} = 0,5$.

(ii) Pour un rapport de pression p_{Gl}/p_{N_2} de 0,05 à 0,1, traduisant un fort excès de N_2 , les émissions du système ${}^1A_u-{}^1A_g$ de Gl disparaissent entièrement, seules les émissions du système ${}^3A_u-{}^1A_g$ de Gl et celles du système rouge de CN apparaissent intenses comme l'indique le spectre Fig. 5.

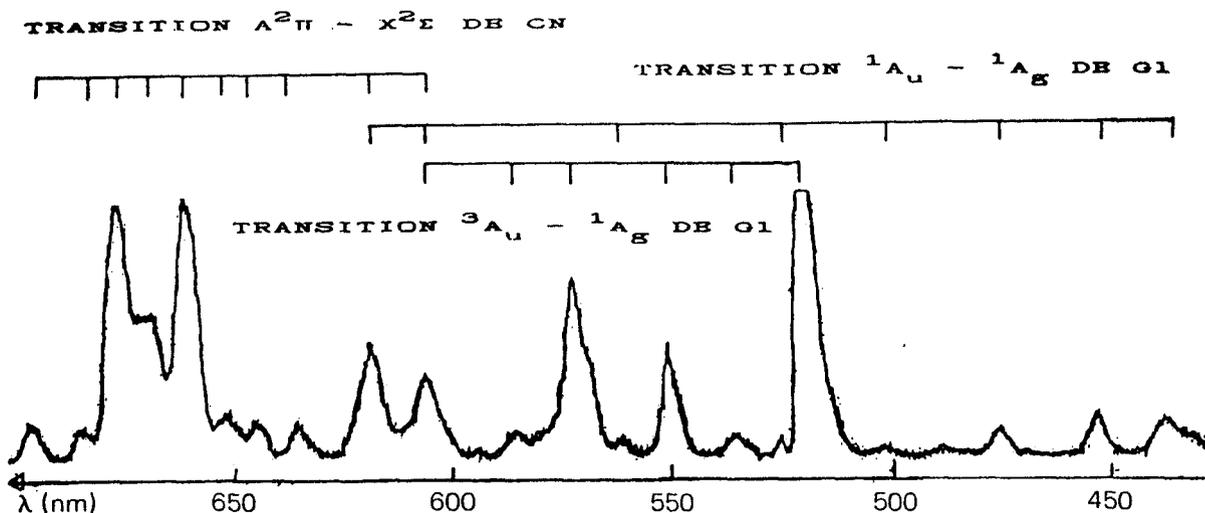


Fig. 4. Transitions ${}^1A_u-{}^1A_g$ et ${}^3A_u-{}^1A_g$ de Gl observées dans la réaction PFDA-glyoxal, $p_{Gl}/p_{N_2} = 0,2$.

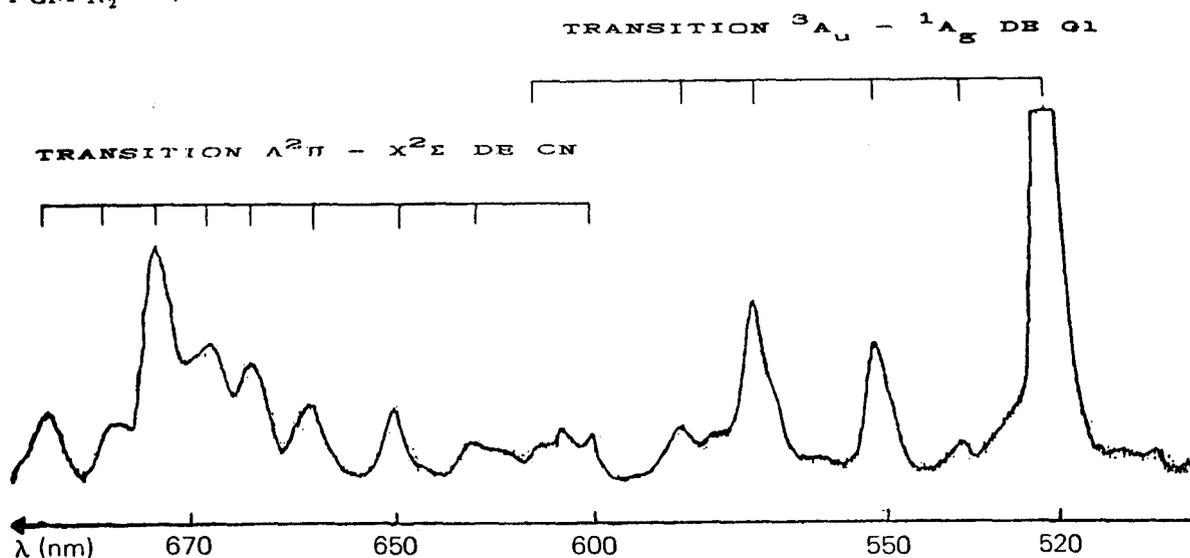


Fig. 5. Transition ${}^3A_u-{}^1A_g$ de Gl observée dans la réaction PFDA-glyoxal, $p_{Gl}/p_{N_2} = 0,08$.

TABLEAU 2

Répartition d'intensités des transitions ${}^1A_u-{}^1A_g$, ${}^3A_u-{}^1A_g$ de Gl et $A^2\Pi-X^2\Sigma$ de CN en fonction du rapport p_{Gl}/p_{N_2}

p_{Gl}/p_{N_2}	Transition ${}^1A_u-{}^1A_g$ de Gl	Transition ${}^3A_u-{}^1A_g$ de Gl	Transition $A^2\Pi-X^2\Sigma$ de CN
0,5	tI	I	—
0,1 - 0,25	pI	tI	tI
0,05 - 0,1	—	tI	I

tI, très intense; I, intense; pI, peu intense.

Le tableau 2 résume les répartitions d'intensité des émissions des systèmes ${}^1A_u-{}^1A_g$, ${}^3A_u-{}^1A_g$ de Gl et $A^2\Pi-X^2\Sigma$ de CN en fonction de la valeur du rapport des pressions partielles p_{Gl}/p_{N_2} .

3.2.2. Réaction en phase condensée

L'action du PFDA sur du glyoxal condensé à la température de l'azote liquide permet l'observation d'une luminescence verte, caractérisée par la seule émission de la transition ${}^3A_u-{}^1A_g$ de Gl. L'étendue spectrale de cette dernière émission représentée Fig. 6 est de 500 à 610 nm. Les longueurs d'onde et les nombres d'onde de la transition ${}^3A_u-{}^1A_g$ sont regroupés dans le tableau 1.

Le tableau 3 résume les différentes transitions observées dans les réactions étudiées. L'observation en 3.1.1.1. de la seule émission ${}^1A_u-{}^1A_g$ de Gl, en 3.2.2. de la seule émission ${}^3A_u-{}^1A_g$ de Gl et en 3.1.1.2. d'émissions de CN exemptes de tout recouvrement avec des émissions de Gl permet de préciser les domaines spectraux d'émission des différentes transitions observées et d'effectuer la discrimination entre ces derniers.

Une dizaine de bandes déjà observées antérieurement par Gaydon [14], Thompson [13] et Holzer et Ramsay [5] mais dont l'attribution à une transition de Gl n'a pas été effectuée peuvent ainsi être attribuées sans ambiguïté à la transition ${}^1A_u-{}^1A_g$ de Gl (bandes notées $^\circ$ dans le tableau 1). Dix huit nouvelles émissions de cette même transition sont caractérisées (bandes notées * dans le tableau 1). La bande à 584,9 nm observée par ces mêmes auteurs, mais non attribuée, est une émission de la transition ${}^3A_u-{}^1A_g$. Les deux émissions de la transition ${}^1A_u-{}^1A_g$ à $\lambda < \lambda_{0-0}$ sont attribuées à la combinaison de fréquences de l'état 1A_u : $\alpha\nu'_5 + \beta\nu'_7$, $\alpha = 0, 1$ et $\beta = 1$, $\nu'_5 = 509 \text{ cm}^{-1}$, $\nu'_7 = 233 \text{ cm}^{-1}$. Toutes les autres émissions des transitions ${}^1A_u-{}^1A_g$ et ${}^3A_u-{}^1A_g$ sont attribuées à la combinaison de fréquences de l'état 1A_g : $a\nu''_4 + b\nu''_5 + c\nu''_7 + d\nu''_{12}$, $\nu''_4 = 1065 \text{ cm}^{-1}$, $\nu''_5 = 550 \text{ cm}^{-1}$, $\nu''_7 = 127 \text{ cm}^{-1}$, $\nu''_{12} = 339 \text{ cm}^{-1}$ [5].

Pour chacune des deux transitions, les coefficients a , b , c et d prennent les valeurs suivantes. Transition ${}^1A_u-{}^1A_g$: $a = 0, 1, 2, 3$; $b, c, d = 0, 1, 2, 3, 4$. Transition ${}^3A_u-{}^1A_g$: $a = 0, 1, 2$; $b, c = 0, 1$; $d = 0$.

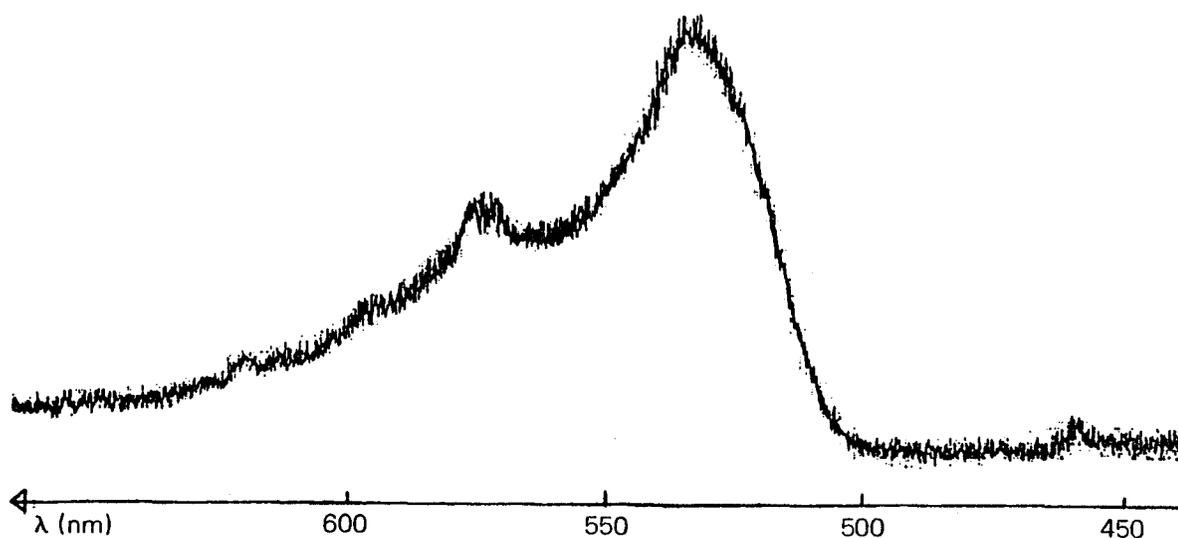


Fig. 6. Transition ${}^3A_u-{}^1A_g$ de Gl observée dans la réaction PFDA-glyoxal en phase condensée.

TABLEAU 3

Transitions observées dans la réaction du PFDA avec le formaldéhyde et le glyoxal

Réactions	Transition $^1A_u-^1A_g$ de Gl	Transition $^3A_u-^1A_g$ de Gl	Transition $A^2\Pi-X^2\Sigma$ de CN
3.1.1.1. PFDA + F (F en excès)	+	—	—
3.1.1.2. PFDA + F (N ₂ en excès)	—	—	+
3.1.2. PFDA + F (phase condensée)	—	—	+
3.2.1.1. PFDA + Gl (Gl en excès)	+	+	—
3.2.1.2. PFDA + Gl (N ₂ en excès)	—	+	+
3.2.2. PFDA + Gl (phase condensée)	—	+	—

Ces attributions ne sont pas univoques. En effet il faut remarquer que les vibrations $\nu''_1, \nu''_2, \nu''_3$ que nous n'avons pas fait intervenir ont des valeurs voisines de combinaisons des vibrations mises en jeu ν''_4, ν''_5 et ν''_{12} : $\nu''_1 = 2843 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu''_2 + 2\nu''_5 = 2845 \text{ cm}^{-1}$; $\nu''_2 = 1745 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu''_4 + 2\nu''_{12} = 1743 \text{ cm}^{-1}$; $2\nu''_3 = 2676 \text{ cm}^{-1}$ et $2\nu''_4 + \nu''_5 = 2680 \text{ cm}^{-1}$.

En outre on peut remarquer les valeurs voisines des combinaisons suivantes des vibrations $\nu''_4, \nu''_5, \nu''_7, \nu''_{12}$: $\nu''_4 = 1065 \text{ cm}^{-1}$ et $3\nu''_7 + 2\nu''_{12} = 1059 \text{ cm}^{-1}$; $\nu''_4 + \nu''_5 = 1615 \text{ cm}^{-1}$ et $2\nu''_7 + 4\nu''_{12} = 1610 \text{ cm}^{-1}$; $2\nu''_{12} = 678 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu''_7 + \nu''_5 = 677 \text{ cm}^{-1}$.

Outre le glyoxal, les émetteurs N₂ et CN sont susceptibles d'être présents dans le milieu réactionnel.

Les spectres obtenus représentés sur les Figs. 2 - 5 sont exempts de toute émission du premier système positif de N₂, en particulier, les bandes 12,8, 11,7, 10,6 de l'azote sont absentes sur tous ces spectres.

Les émissions du système A²Π-X²Σ de CN apparaissent avec des répartitions d'intensité très différentes suivant la pression de glyoxal, les répartitions observées étant elles-mêmes très modifiées par rapport à celles caractérisées dans la réaction PFDA-BA [2].

Dans le but de préciser les espèces énergétiques du PFDA impliquées dans les émissions observées, nous avons utilisé des techniques d'appauvrissement préférentiel du PFDA en une ou plusieurs espèces réactives. Ces techniques ont déjà été mises en oeuvre avec profit dans le cadre de l'étude de la réaction du PFDA avec le BA. Le principe en est le suivant:

(1) obtention de PFDA appauvri préférentiellement en molécules d'azote vibrationnellement excitées (N_{2v}) — le PFDA passe sur de la laine de verre en faible quantité, dans ces conditions, la concentration en atomes d'azote est peu modifiée [16];

(2) obtention du PFDA appauvri préférentiellement N_{2v} et N(⁴S) — on effectue une trempe du PFDA à 77 K ou un passage du PFDA sur de la laine de verre en grande quantité. Il en résulte une désactivation efficace de N_{2v}, l'absence de la luminescence jaune de Lewis Rayleigh témoigne d'une recombinaison efficace de N(⁴S). La réaction de ce PFDA ainsi traité sur le bi-acétyl se traduit par une augmentation d'intensité de la phosphorescence de

(BA) [2]. Ce procédé constitue donc une méthode d'obtention préférentielle de l'espèce $N_2(A^3\Sigma^+_u)$ comme en témoigne l'excitation de $BA(^3A_u)$ dont il est le précurseur.

Le principe de cette étude est une comparaison des intensités des émissions observées avant et après traitement du PFDA, tout autre facteur demeurant inchangé: il convient en particulier de s'assurer que les pressions d'azote et de dérivé carbonylé demeurent rigoureusement constantes. Il est impératif d'effectuer un enregistrement "témoin" avant et après traitement du PFDA.

Dans le procédé par trempe, le réchauffement du piège nécessite un intervalle de temps élevé durant lequel il est difficile de maintenir constante la pression du dérivé carbonylé, aussi on lui préfère le deuxième procédé. Le dispositif expérimental utilisé est le suivant: en aval de la décharge et en amont de la chambre réactionnelle, le dispositif d'écoulement gazeux est constitué de deux canalisations montées en parallèle dont l'une est remplie de laine de verre et dont l'autre en est exempte. Deux robinets à vide permettent le passage du PFDA dans l'une ou l'autre de ces canalisations. On prend soin de s'assurer que la pression d'azote n'est pas modifiée par la présence de la laine de verre.

Réaction du PFDA appauvri préférentiellement en N_{2v} . Quels que soient le dérivé carbonylé, la valeur de sa pression partielle, la nature de la phase (gazeuse ou solide) aucune modification d'intensité des différentes émissions n'est observée.

Réaction du PFDA appauvri préférentiellement en N_{2v} et $N(^4S)$. Cette expérience complémentaire (EC) est effectuée avec F (E.C.I) et Gl (E.C.II). Avec F, il y a disparition de toute émission. Avec Gl, lorsque ce dernier est en excès (E.C.II.A.a) il y a disparition des émissions $^1A_u-^1A_g$ et $^3A_u-^1A_g$ de Gl; lorsque l'azote est en excès (E.C.II.A.b) on observe une nette diminution des intensités des transitions $^3A_u-^1A_g$ de Gl et du système rouge de CN. Par réaction sur Gl en phase condensée (E.C.II.B) une nette diminution de l'intensité de la transition $^3A_u-^1A_g$ de Gl est caractérisée.

4. Discussion

Nous dégagerons les principaux résultats obtenus et les discuterons successivement pour le formaldéhyde puis le glyoxal.

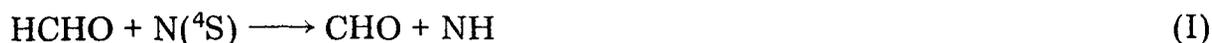
4.1. Réaction PFDA-formaldéhyde

Aucune émission caractéristique du formaldéhyde n'est observée dans l'action PFDA-F. Lorsque F est en excès par rapport à l'azote, la seule émission $^1A_u-^1A_g$ de Gl est caractérisée à l'exclusion donc de celle de la transition $^3A_u-^1A_g$ de Gl. La formation de Gl dans l'état 1A_u est inhibée soit par réaction sur F en phase gazeuse du PFDA préférentiellement appauvri en N_{2v} et $N(^4S)$ soit par réaction du PFDA sur F en phase condensée.

L'observation de l'émission ${}^1A_u-{}^1A_g$ de Gl dans cette réaction pose le problème de l'origine de la présence de Gl dans ce milieu réactionnel. L'absence de toute émission, en particulier de la transition ${}^3A_u-{}^1A_g$ de Gl, lorsque F est en phase condensée implique que Gl n'est pas présent à l'état de trace dans F et il faut donc rejeter l'hypothèse d'une polymérisation partielle de ce dernier. Gl résulte de la réaction du PFDA sur F en phase gazeuse.

L'observation de la seule émission ${}^1A_u-{}^1A_g$ de Gl à l'exclusion de celle de la transition ${}^3A_u-{}^1A_g$ de ce même émetteur laisse supposer que Gl dans l'état 1A_u n'a pas pour précurseur Gl(3A_u). Les expériences complémentaires effectuées avec le PFDA préférentiellement appauvri en N_{2v} (aucune modification n'est observée) puis en N_{2v} et $N({}^4S)$ (disparition de toute émission) incitent à penser que $N({}^4S)$ est l'espèce réactive du PFDA responsable de la formation de Gl(1A_u).

L'absence d'émission lorsque F est en phase condensée suggère que des collisions impliquant F ou un produit de réaction du PFDA sur F sont nécessaires à la formation de Gl(1A_u). On peut alors proposer le mécanisme réactionnel suivant:



La réaction (I) a déjà été postulée par Hardy *et al.* [3] comme l'étape d'initiation de la réaction de l'azote sur F en excès.

4.2. Réaction PFDA-glyoxal

La réaction du PFDA sur Gl en phase gazeuse est susceptible de conduire à l'observation des transitions ${}^1A_u-{}^1A_g$ et ${}^3A_u-{}^1A_g$ de Gl. Notons que dans la réaction avec BA, seule la transition ${}^3A_u-{}^1A_g$ de BA est caractérisée à l'exclusion de celle de la transition ${}^1A_u-{}^1A_g$. Une diminution de la pression de Gl entraîne une diminution d'intensité de l'émission ${}^1A_u-{}^1A_g$ et une augmentation de celle de l'émission ${}^3A_u-{}^1A_g$. Lorsque Gl est en phase condensée, seule la transition ${}^3A_u-{}^1A_g$ est observée. Les intensités des deux transitions ${}^1A_u-{}^1A_g$ et ${}^3A_u-{}^1A_g$ de Gl ne sont pas affectées par une désactivation de N_{2v} , par contre elles diminuent de façon importante jusqu'à s'annuler si Gl est en excès, lorsque le PFDA est appauvri conjointement en $N({}^4S)$ et N_{2v} .

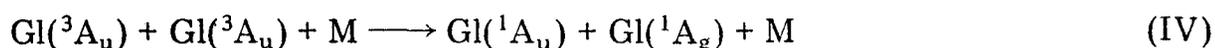
L'observation de la seule émission ${}^3A_u-{}^1A_g$ de Gl à l'exclusion de celle de la transition ${}^1A_u-{}^1A_g$ par réaction du PFDA sur Gl soit en phase gazeuse en présence d'excès de N_2 , soit en phase condensée, permet d'établir que Gl(3A_u) est précurseur de Gl(1A_u). Les résultats obtenus par utilisation de PFDA appauvri en N_{2v} suggèrent que N_{2v} n'est pas impliqué dans le mécanisme réactionnel. L'augmentation du rapport de concentration $[N_2(A^3\Sigma^+_u)]/[N({}^4S)]$, obtenu par trempage de PFDA ou par son passage sur de la laine de verre en grande quantité, produit, dans les réactions sur BA ou Gl, des effets

contraires sur les intensités des transitions ${}^3A_u-{}^1A_g$ de BA ou de Gl. $N_2(A^3\Sigma^+_u)$, précurseur de $BA({}^3A_u)$, ne peut pas être considéré comme le précurseur ou du moins comme le précurseur unique de $Gl({}^3A_u)$. La persistance d'une faible émission ${}^3A_u-{}^1A_g$ de Gl, par action de ce même PFDA en phase gazeuse en présence d'un excès d'azote ou en phase condensée, suggère que $N({}^4S)$ et $N_2(A^3\Sigma^+_u)$ sont impliqués dans la formation de $Gl({}^3A_u)$. Les potentiels énergétiques de ces espèces étant de 900 kJ mol^{-1} pour $N({}^4S) + N({}^4S)$ et 600 kJ mol^{-1} pour $N_2(A^3\Sigma^+_u)$, le transfert adiabatique conduit à la formation de Gl dans un état triplet excité, qui, par un mécanisme collisionnel ou de relaxation sans rayonnement donne lieu à la formation de $Gl({}^3A_u)$.

En phase gazeuse l'émission ${}^3A_u-{}^1A_g$ du Gl suivant:



admet des réactions concurrentes:



conduisant à l'émission ${}^1A_u-{}^1A_g$ de Gl et des réactions de désactivation de $Gl({}^3A_u)$ telles:



L'importance respective de ces trois processus dépend, dans nos conditions opératoires, de p_{Gl} et de la concentration en espèces réactives du PFDA précurseurs de $Gl({}^3A_u)$.

Si, N_2 étant en excès (conditions opératoires 3.2.1.2, émission de la seule transition ${}^3A_u-{}^1A_g$ de Gl), on augmente la pression de Gl (conditions opératoires 3.2.1.1), il en résulte une augmentation de la probabilité de la réaction (V) ainsi qu'une augmentation de concentration en $Gl({}^3A_u)$ d'où un accroissement de la probabilité de la réaction (IV): l'intensité de l'émission ${}^1A_u-{}^1A_g$ augmente, celle de la transition ${}^3A_u-{}^1A_g$ diminue.

Si, N_2 étant en excès (conditions opératoires 3.2.1.2, émission de la seule transition ${}^3A_u-{}^1A_g$ de Gl), on appauvrit le PFDA en $N({}^4S)$ et N_{2v} (conditions opératoires E.C.II.b) donc en l'un des précurseurs de $Gl({}^3A_u)$, la concentration de cette dernière espèce décroît, entraînant une plus faible probabilité de la réaction (III) et donc une diminution d'intensité de la transition ${}^3A_u-{}^1A_g$ de Gl. Une augmentation de la pression de Gl (conditions opératoires E.C.II.A.a) se traduit par une probabilité plus élevée de la réaction (V) et la disparition de toute émission.

En phase condensée (conditions opératoires 3.2.2), seule la réaction (III) est possible, elle conduit à l'observation de la seule transition ${}^3A_u-{}^1A_g$ de Gl.

Par rapport à la réaction PFDA-Gl, la réaction PFDA-BA présente donc deux caractéristiques:

(a) la probabilité de la réaction d'annihilation triplet-triplet (analogue à (IV)) est négligeable quelle que soit p_{BA} et une augmentation de cette dernière a pour unique effet un accroissement de la probabilité de collisions désactivantes de $BA({}^3A_u)$ avec $BA({}^1A_g)$ se traduisant par la seule diminution d'intensité de la transition ${}^3A_u-{}^1A_g$ de BA;

(b) $BA({}^3A_u)$ admet un unique précurseur, $N_2(A^3\Sigma^+_u)$.

5. Conclusion

Les réactions du PFDA avec le formaldéhyde, le glyoxal et le biacétyl illustrent la complexité et la diversité des modes d'interaction des vecteurs d'énergie de ce gaz. Avec le formaldéhyde, aucune émission caractéristique de la molécule cible n'est détectée. L'attaque de cette dernière par $N(^4S)$ conduit au radical HCO dont la dimérisation donne lieu à la formation de $Gl(^1A_u)$ responsable de l'émission $^1A_u-^1A_g$. Une trentaine de bandes sont nouvellement attribuées à cette transition. Dans la réaction avec le glyoxal, les transitions $^1A_u-^1A_g$ et $^3A_u-^1A_g$ de la molécule cible sont observées; avec le biacétyl la transition $^1A_u-^1A_g$ de la molécule cible est absente. Des méthodes d'appauvrissement préférentiel du PFDA en certains vecteurs d'énergie permettent d'établir que $N_2(A^3\Sigma^+_u)$ et $N(^4S)$ sont impliqués dans la formation de $Gl(^3A_u)$, $N_2(A^3\Sigma^+_u)$ étant l'unique précurseur de $BA(^3A_u)$. $Gl(^1A_u)$ trouve son origine dans des réactions d'annihilation triplet-triplet. La probabilité de telles réactions de désactivation est négligeable dans le cas de $BA(^3A_u)$.

Malgré la pluralité des transitions observées dans la réaction du PFDA sur le glyoxal et l'existence de recouvrement dans leur domaine spectral, une attribution non ambiguë des différentes émissions observées a pu être effectuée.

Références

- 1 O. Dessaux, C. Dupret et P. Goudmand, *Can. J. Chem.*, **63** (1985) 998.
- 2 A. Ben Taleb, O. Dessaux et P. Goudmand, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **40** (1987) 233.
- 3 R. W. F. Hardy, F. Bottomley et R. C. Burns, *A Treatise on Dinitrogen Fixation*, Wiley, New York, 1979, p. 273.
- 4 A. N. Wright et C. A. Winkler, *Active Nitrogen*, Academic Press, New York, 1968, p. 337.
- 5 W. Holzer et D. A. Ramsay, *Can. J. Phys.*, **48** (1970) 1759.
- 6 J. R. Durig, C. C. Tong et Y. S. Li, *J. Chem. Phys.*, **57** (1972) 4425.
- 7 A. R. H. Cole, Y. S. Li et J. R. Durig, *J. Mol. Spectrosc.*, **61** (1976) 346.
- 8 B. F. Radorfaud et C. S. Parmenter, *J. Mol. Spectrosc.*, **69** (1978) 365.
- 9 G. J. Verhaart et H. H. Brongersma, *Chem. Phys. Lett.*, **72** (1980) 176.
- 10 M. Gurnick, J. Chaiken, T. Benson et J. D. McDonald, *J. Chem. Phys.*, **74** (1981) 99.
- 11 D. C. Rawling et E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.*, **72** (1980) 6808.
- 12 Y. Osamura et H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.*, **74** (1981) 4576.
- 13 H. W. Thompson, *Trans. Faraday Soc.*, **36** (1940) 988.
- 14 A. G. Gaydon, *Trans. Faraday Soc.*, **43** (1947) 36.
- 15 B. Vidal, *Thèse Lille 266*, 1973.
- 16 I. E. Morgan et H. I. Schiff, *Can. J. Chem.*, **41** (1963) 903.

**III) EMISSIONS EN PHASES SOLIDE ET GAZEUSE RESULTANT DES
INTERACTIONS DU PFDA AVEC AcA, Ac ET MeGl**

Spectroscopic behaviour of several carbonyl compounds in a cold remote nitrogen plasma

A. Ben Taleb, O. Dessaux and P. Goudmand

Laboratoire de Physicochimie de l'Energétique et des Plasmas, Université des Sciences et Techniques de Lille, Flandres-Artois, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex (France)

(Received January 31, 1990)

Abstract

In gaseous and solid phases, the reactions of a cold remote nitrogen plasma with acetaldehyde (AcA), acetone (Ac) and methylglyoxal (MeGl) were studied by emission spectroscopy and compared with results previously obtained for biacetyl (BA), formaldehyde (F) and glyoxal (Gl). With the exception of the two monoaldehydes (F and AcA), which are characterized by very low quantum yields of phosphorescence, $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ is the initiator of the T_1-S_0 transitions of these carbonyl compounds in solid and gaseous phases. Ten bands are newly attributed to the T_1-S_0 transition of MeGl. In specific pressure conditions, the radicals which originate from the reactions of $N(^4S)$ with F, AcA and MeGl are dimerized; the $^1A_u-^1A_g$ transition of Gl is observed in the first two reactions and the $^3A_u-^1A_g$ transition of BA in the third.

1. Introduction

When a nitrogen flow, created by continuous pumping, is excited by an electrodeless discharge using a microwave generator, two zones can be observed: the first, located at the discharge point, is characterized by a high concentration of ionic species; the second, obtained by the expansion of the first zone into the reactor, appears as a yellow afterglow and is characterized by a very low concentration of ions and an important thermodynamic non-equilibrium. This plasma is defined as the cold remote nitrogen plasma (CRNP).

It has been shown that the reaction of CRNP with several carbonyl compounds (formaldehyde (F), acetaldehyde (AcA), acetone (Ac)) involves the decomposition of the carbonyl compounds by $N(^4S)$ with formation of radicals in their electronic ground state (CN radical); the well-known $A^2\Pi-X^2\Sigma$ emission of this radical is observed [1].

Recent studies of the reaction of CRNP with benzaldehyde [2] and biacetyl (BA) [3] have provided evidence for triplet energy transfer accompanied by T_1-S_0 emission of the carbonyl compound. With BA, the dominant reaction channel is the energy transfer between $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ and $BA(S_0)$ giving $BA(T_n)$. The $^1A_u-^1A_g$ transition of glyoxal (Gl) has been characterized in a recent study on the behaviour of F in CRNP: the primary reaction involves hydrogen abstraction by $N(^4S)$ from F and the HCO \cdot radicals give Gl(1A_u) by dimerization [4]. In the Gl-CRNP interaction, the reaction of nitrogen atoms $N(^4S)$ does not involve the degradation of Gl, but a homogeneous recombination of these atoms and the subsequent excitation of Gl in a triplet state [4]. Thus several channels are possible in the reaction of CRNP with carbonyl compounds.

The aim of the present work is to clarify these mechanisms. A spectroscopic study of the reactions (in gaseous and solid phases) of CRNP with AcA, Ac and methylglyoxal (MeGl) is described (the MeGl molecule includes both an aldehyde functional group and a ketone functional group). A unified mechanism is suggested for the reactions of CRNP with BA, F, Gl, AcA, Ac and MeGl.

2. Experimental conditions

For each carbonyl compound, the reaction was studied in gaseous and solid phases.

The experimental arrangement and detection device have been described previously [3, 4]. The nitrogen plasma was obtained using a Dupret-Vidal resonant cavity [5] connected to a 2450 MHz microwave generator. The gas was continuously pumped using an Alcatel pump (V 1025) with a flow of $25 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. The carbonyl compounds were reacted with CRNP in a reactor which was separated from the discharge tube by two bends (in order to eliminate the luminescence from the discharge) and from the pump by a trap P at liquid nitrogen temperature. The distance from the discharge section to the observation zone was 30 cm. Spectroscopic observations were recorded perpendicular to the reactor and trap P positions for the gaseous and solid phases respectively.

2.1. Gaseous phase

All studies were carried out at a nitrogen pressure fixed at 1 hPa. For $0.07 \leq p_{\text{Ac}} \leq 0.53$ hPa a blue luminescence was observed from the reactor to the trap P. For AcA and MeGl, two types of experimental condition were defined according to the partial pressure. In experimental condition (a), the carbonyl compound was present in excess (partial pressure in the range 0.27–0.8 hPa). The luminescence was then localized in the reactor and all the reactive species of the CRNP were consumed in the reactor; no luminescence was observed from the carbonyl compound condensed in the trap P. In experimental condition (b), CRNP was present in excess (the partial pressure of the carbonyl compound was in the range 0.07–0.27 hPa). The luminescence was observed from the reactor to the trap P.

In addition, a spectroscopic study was carried out of the reaction of carbonyl compounds with CRNP containing selectively reduced concentrations of $\text{N}_2(\text{v})$ and $\text{N}(^4\text{S})$ [3, 4] (denoted by CRNP*).

2.2. Solid phase

The reactions of CRNP with the carbonyl compounds condensed in the trap P and the possible products of reaction in the gaseous phase condensed in the trap P were studied.

3. Experimental results

3.1. CRNP-acetaldehyde reaction

In the gaseous phase and with AcA in excess (experimental condition (a)), the $^1\text{A}_u \rightarrow ^1\text{A}_g$ transition of Gl is observed with the same spectral characteristics as those previously described in the CRNP-F and CRNP-Gl reactions in gaseous phase [4]. In experimental condition (b), only the $\text{A}^2\Pi \rightarrow \text{X}^2\Sigma$ emission of CN is observed. No emission is detected on reaction of CRNP* with AcA.

The reaction of CRNP with condensed AcA only gives rise to the emission of the $A^2\Pi-X^2\Sigma$ system of CN.

The $^3A_u-^1A_g$ emission of GI is observed in the reaction of CRNP with the condensed products of the reaction (in the gaseous phase) of CRNP with AcA in excess.

3.2. CRNP-acetone reaction

Whatever the partial pressure of Ac, the spectrum is characterized by a structureless emission which appears as a broad band at 470 nm. It is attributed to the T_1-S_0 emission of Ac [6]. With CRNP in excess (experimental condition (b)), the $A^2\Pi-X^2\Sigma$ transition of CN appears in addition to the emission of Ac.

The intensity of the T_1-S_0 transition of Ac decreases on reaction of CRNP* with Ac.

On reaction of CRNP with Ac condensed at 77 K, the T_1-S_0 emission of Ac is observed.

3.3. CRNP-methylglyoxal reaction

For $0.27 \leq p_{MeGI} \leq 0.47$ hPa, the spectrum of the observed green luminescence appears as two broad bands with two peaks at 515.0 and 565.4 nm and a well-developed vibrational structure ranging from 490 to 600 nm (Fig. 1). Fourteen emissions are characterized; only four of them have been previously identified and attributed to the $T_1(^3A'')-S_0(^1A')$ transition of MeGI [7]. The wavelengths and wavenumbers of the T_1-S_0 emissions of MeGI and the proposed assignments are given in Table 1. The combinations of frequencies of the S_0 state which are involved are as follows: $a\nu_{16} + b\nu_9 + c\nu_3 + d\nu_2$, $\nu_{16} = 1720 \text{ cm}^{-1}$ [8], $\nu_9 = 1070 \text{ cm}^{-1}$ [8], $\nu_3 = 260 \text{ cm}^{-1}$ [8, 9], $\nu_2 = 105 \text{ cm}^{-1}$ [8, 9]. The values of the coefficients are a and $b = 0$ or 1 and c and $d = 0, 1, 2$ or 3 . The ν_1, ν_5, ν_6 and ν_7 vibrations, which are not involved, have values nearly equal to the values of the ν_2 and ν_3 vibrations or combinations of these vibrations:

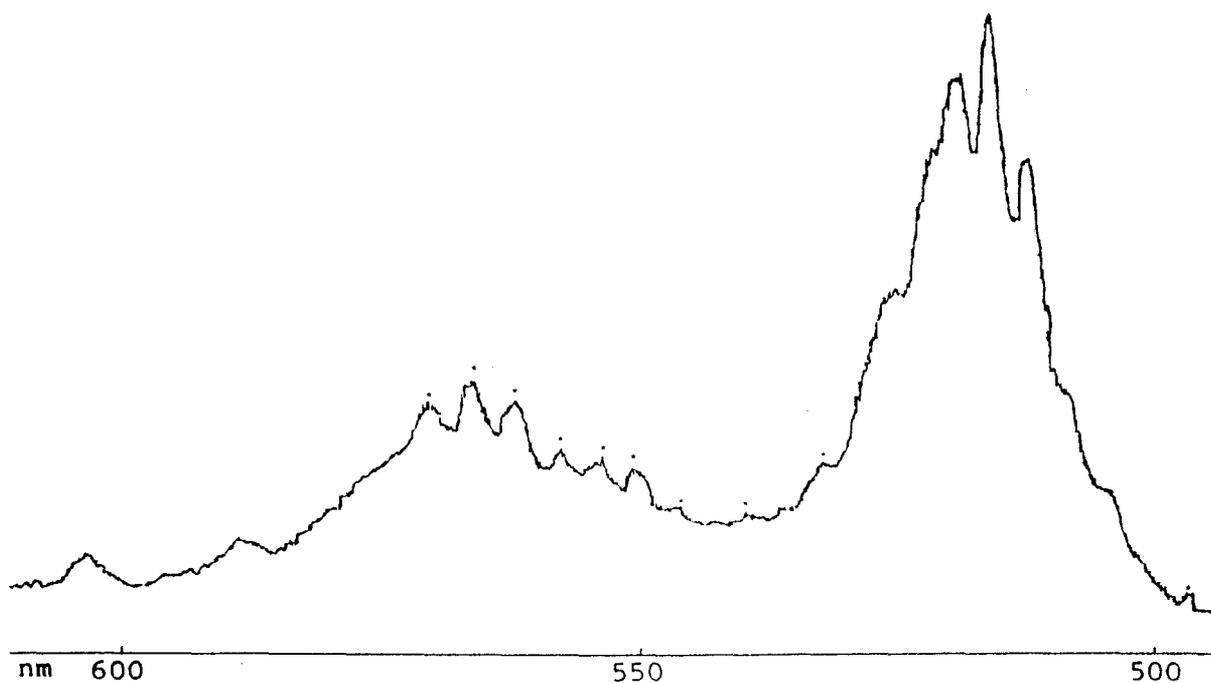


Fig. 1. Spectrum of the T_1-S_0 transition of MeGI which is observed in the reaction of CRNP with MeGI in the gaseous phase (experimental condition (a); *, new emissions).

TABLE 1

Wavelengths and wavenumbers of the T_1-S_0 transition of MeGl which is observed in the reaction of CRNP with MeGl in excess. Assignment to combinations $a\nu_{16} + b\nu_9 + c\nu_3 + d\nu_2$

λ (nm)	ν (cm^{-1})	$\Delta\nu_{\text{obs}}$ (cm^{-1})	a b c d	λ [7] (nm)
491.5 ^a	20346	-536	-	-
504.8	19810	0	-	503.5-507.6
511.5	19550	260	0 0 1 0	512.2
515.0	19417	393	0 0 1 2	515.6
518.2	19297	513	0 0 2 0	519
520.0 ^a	19231	579	0 0 1 3	-
524.8 ^a	19055	755	0 0 3 0	-
549.5 ^a	18198	1612	0 1 2 0	-
552.9 ^a	18086	1724	1 0 0 0	-
556.9 ^a	17956	1854	0 1 3 0	-
561.3 ^a	17816	1994	1 0 1 0	-
565.4 ^a	17686	2124	1 0 1 2	-
569.2 ^a	17568	2242	1 0 2 0	-
572.6 ^a	17464	2346	1 0 2 1	-

^aNew emissions.

$\nu_1 = 100 \text{ cm}^{-1}$ [8] and ν_2 ; $\nu_5 = 530 \text{ cm}^{-1}$ [8] and $2\nu_3 = 520 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_7 = 780 \text{ cm}^{-1}$ [8] and $3\nu_3 = 780 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_6 = 595 \text{ cm}^{-1}$ [8] and $3\nu_2 + \nu_3 = 575 \text{ cm}^{-1}$.

For a lower partial pressure of MeGl (approximately 0.01 hPa, experimental condition (b)), the T_1-S_0 emission of MeGl disappears and the $A^2\Pi-X^2\Sigma$ transition of CN and the $^3A_u-^1A_g$ transition of BA are emitted. The spectrum is similar to that observed on reaction of CRNP with BA in excess [3].

The intensity of the T_1-S_0 transition of MeGl increases when CRNP* reacts with MeGl in excess. In Fig. 2, this intensity is compared with those of two spectra recorded before and after treatment of CRNP* under the same conditions of nitrogen and carbonyl compound pressure. When CRNP* is in excess, the intensities of the $^3A_u-^1A_g$ emission of BA and the $A^2\Pi-X^2\Sigma$ emission of CN simultaneously decrease.

The spectrum of the reaction of CRNP with condensed MeGl exhibits two broad structureless bands at 533.5 nm and 564 nm (Fig. 3). They are attributed to the T_1-S_0 transition of MeGl.

The products of the reaction of CRNP with MeGl in the gaseous phase in the experimental conditions (a) and (b) are condensed at 77 K. For condition (a) the spectroscopic observations are the same as those for the CRNP-MeGl reaction in the solid phase (Fig. 3). For condition (b), two emissions are superimposed (Fig. 4): the first emission at 527.5 nm, similar to the emission observed in the CRNP-BA reaction in the solid phase [3], is attributed to the $^3A_u-^1A_g$ transition of BA; the other emission at 534 nm is the same as the most intense band which is observed in the CRNP-MeGl reaction in the solid phase and is attributed to the T_1-S_0 transition of MeGl.

4. Discussion

4.1. CRNP-acetaldehyde reaction

The behaviour of AcA is similar to that of F in the CRNP-F reaction [4]. The CHO[•] radical results from the decomposition of AcA by the N(⁴S) atoms. The observed

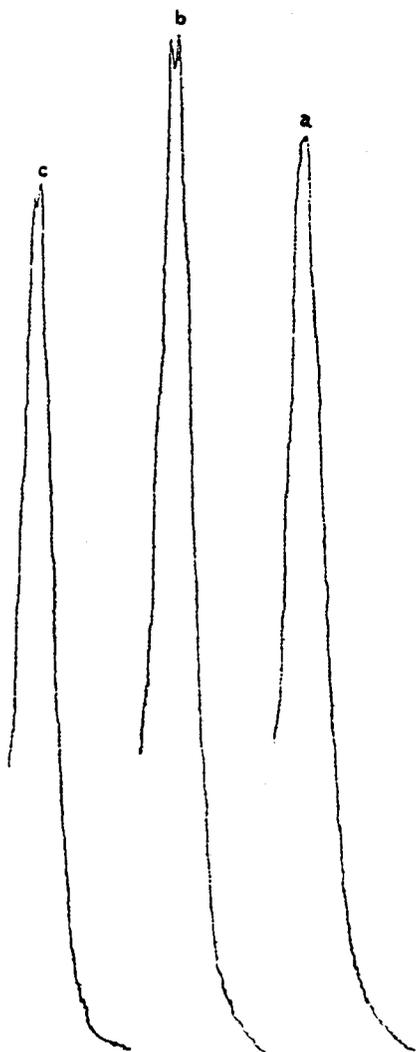


Fig. 2. Spectrum of the T_1-S_0 transition of MeGl which is observed in the reaction of CRNP* with MeGl in excess (b). Spectra recorded before (a) and after (c) treatment of CRNP*.

transition originates from the formation of $Gl(^1A_u)$ which is due to dimerization of CHO.

4.2. CRNP-acetone reaction

Only the T_1-S_0 transition of the carbonyl compound is observed in the reaction of CRNP with Ac ($A^2\Pi-X^2\Sigma$ transition of CN being excepted); this result can be compared with that obtained in the CRNP-BA reaction [3]. $N(^4S)$ and $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ are involved in the formation of $Ac(T_1)$ as suggested by the similar interactions of CRNP* with Ac and Gl [4].

4.3. CRNP-methylglyoxal reaction

When MeGl is in excess, the formation of MeGl in the T_1 state is observed. The behaviour of MeGl in the reaction with CRNP* is similar to that of BA. Therefore MeGl(T_1) results from a transfer reaction which involves $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ [3]. When CRNP is in excess, all the characteristic emissions of MeGl disappear, and $CH_3CO\cdot$ radicals are formed by dissociation of the MeGl molecule. BA results from the dimerization of $CH_3CO\cdot$ and is excited by energy transfer from $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ in the solid or gaseous phase giving rise to the $^3A_u-^1A_g$ transition of BA.

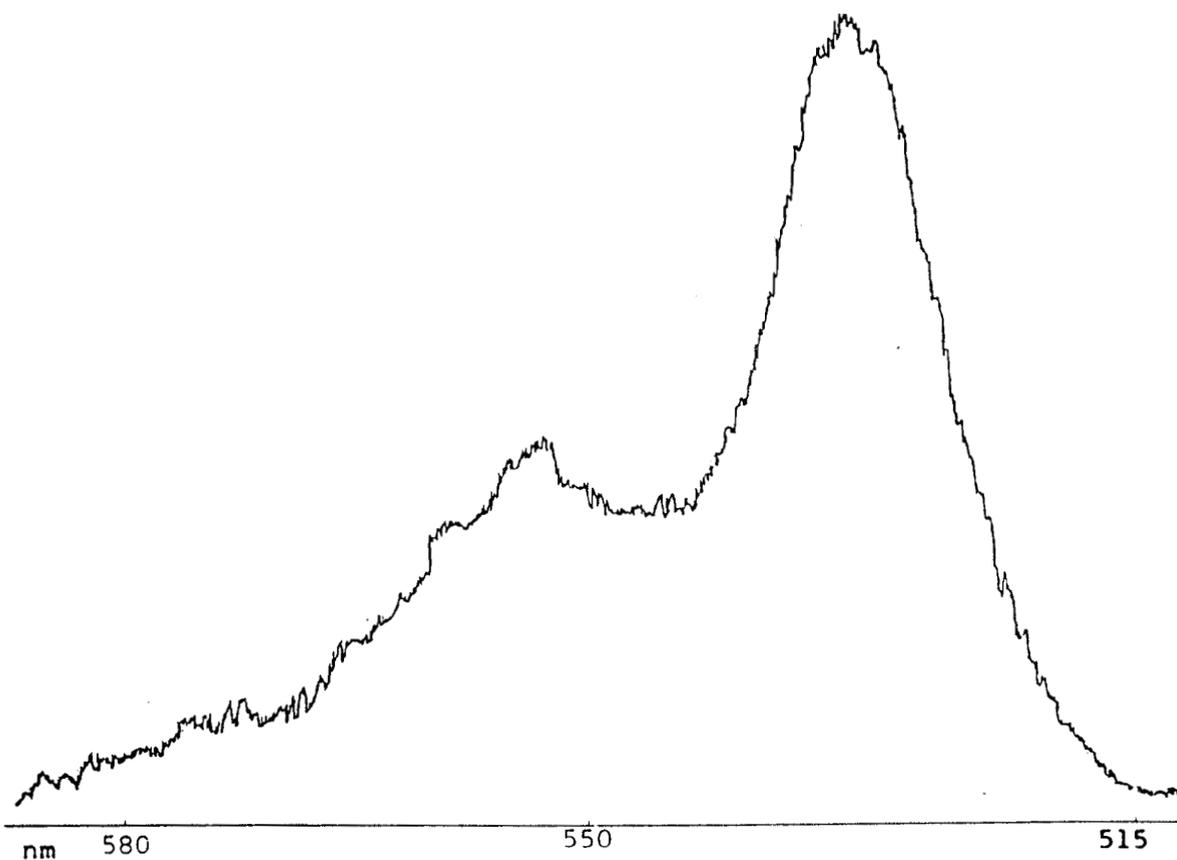


Fig. 3. Spectrum of the T_1-S_0 transition of MeGl in the reaction of CRNP with MeGl in the condensed phase.

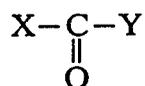


Fig. 4. Spectrum of the reaction of CRNP with the products of the CRNP-MeGl reaction (experimental condition (b)) condensed at 77 K.

4.4. Behaviour of CRNP with the various carbonyl compounds

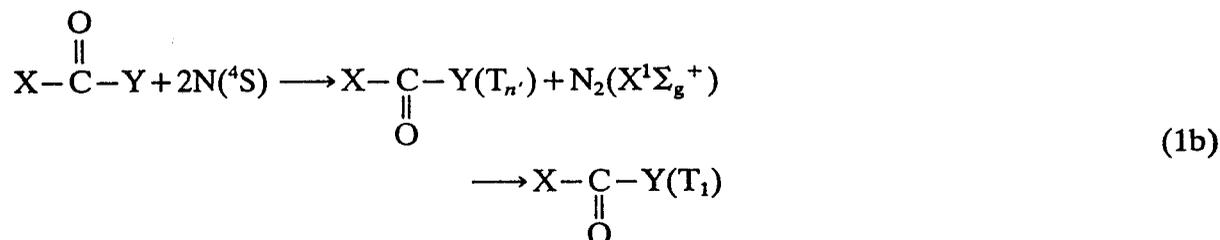
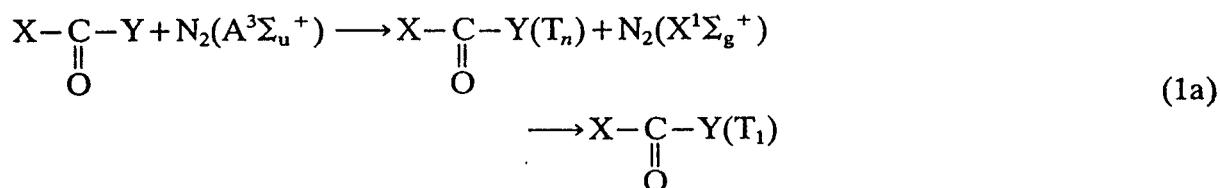
The results of the interactions of CRNP with AcA, Ac and MeGl are compared with information previously obtained for reactions of CRNP with F, Gl and BA [3, 4].

Of the six aliphatic compounds



F and AcA have one aldehyde function and Gl has two aldehyde functions (Y=H), Ac has one ketone function and BA has two ketone functions and MeGl has one aldehyde function and one ketone function. The transitions observed in the reactions of CRNP with these carbonyl compounds in gaseous and solid phases are given in Table 2.

The excited states of the carbonyl compounds which have been detected by spectroscopy may originate in the following reactions



For Y=H

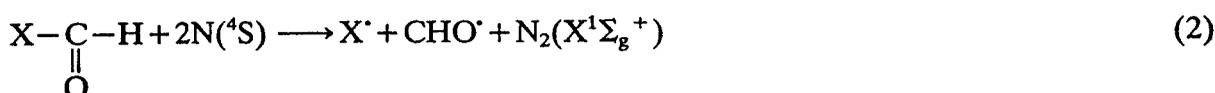
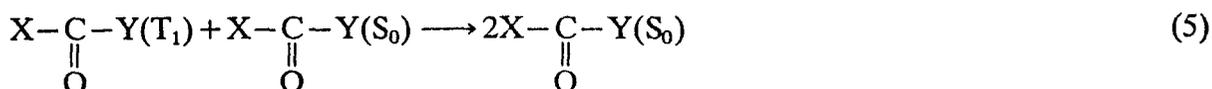
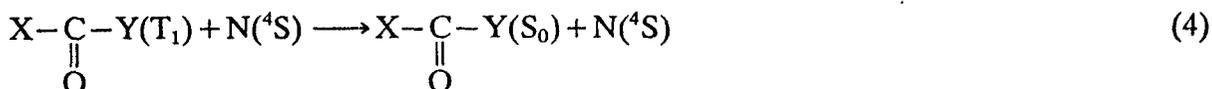
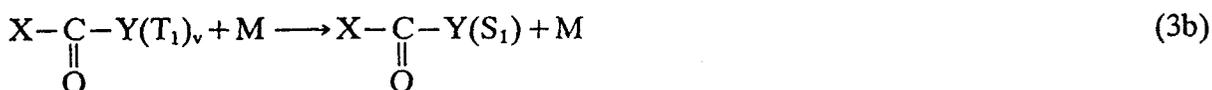
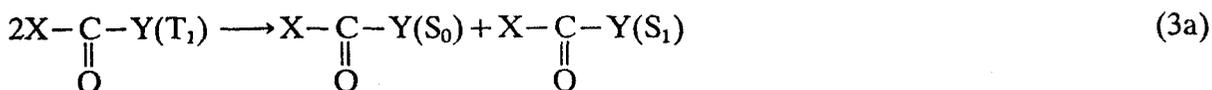


TABLE 2

Transitions observed in the reactions of CRNP with carbonyl compounds in the gaseous and solid phases

Carbonyl compound	Gaseous phase		Condensed phase
	Experimental condition (a)	Experimental condition (b)	
F [4]	$^1\text{A}_u-^1\text{A}_g$ of Gl	$\text{A}^2\Pi-\text{X}^2\Sigma^+$ of CN	$\text{A}^2\Pi-\text{X}^2\Sigma^+$ of CN
AcA	$^1\text{A}_u-^1\text{A}_g$ of Gl	$\text{A}^2\Pi-\text{X}^2\Sigma^+$ of CN	$\text{A}^2\Pi-\text{X}^2\Sigma^+$ of CN
Gl [4]	$^1\text{A}_u-^1\text{A}_g$ of Gl $^3\text{A}_u-^1\text{A}_g$ of Gl	$^3\text{A}_u-^1\text{A}_g$ of Gl $\text{A}^2\Pi-\text{X}^2\Sigma^+$ of CN	$^3\text{A}_u-^1\text{A}_g$ of Gl
Ac	T_1-S_0 of Ac	T_1-S_0 of Ac $\text{A}^2\Pi-\text{X}^2\Sigma^+$ of CN	T_1-S_0 of Ac
BA [3]	$^3\text{A}_u-^1\text{A}_g$ of BA $\text{A}^2\Pi-\text{X}^2\Sigma^+$ of CN	$^3\text{A}_u-^1\text{A}_g$ of BA	$^3\text{A}_u-^1\text{A}_g$ of BA
MeGl	T_1-S_0 of MeGl	$^3\text{A}_u-^1\text{A}_g$ of BA $\text{A}^2\Pi-\text{X}^2\Sigma^+$ of CN	T_1-S_0 of MeGl



The triplet state of the carbonyl compound is deactivated by reactions (4) and (5); reaction (4) is expected in experimental condition (b) and reaction (5) in experimental condition (a).

For the two monoaldehydes (F, AcA), no emission characteristic of the initial carbonyl compound is observed. The values of the quantum yields of phosphorescence of these two aldehydes are known to be very low [10]; therefore the $\text{T}_1\text{-S}_0$ transitions of these molecules have never been observed in photochemistry in the gaseous phase. When the aldehyde is in excess, the $\text{N}(^4\text{S})$ atoms attack the molecule according to reaction (2) giving rise to CHO^{\cdot} radicals; these radicals recombine according to reaction (2') which is thermodynamically allowed ($\Delta H = 297 \text{ kJ}$) [11]. Two demonstrations of Gl formation are obtained: the first is the observation in the gaseous phase (experimental condition (a)) of the $^1\text{A}_u\text{-}^1\text{A}_g$ transition of Gl and the other is the emission of the $^3\text{A}_u\text{-}^1\text{A}_g$ transition of Gl in the reaction of CRNP with the condensed products of reaction. The absence of the $^3\text{A}_u\text{-}^1\text{A}_g$ emission of Gl in the reactions of CRNP with F and AcA in the gaseous phase should be noted: the $\text{N}(^4\text{S})$ atoms prefer to react according to reaction (2) and so reaction (1b) is unlikely.

With the exception of the two monoaldehydes, the reactions of CRNP with the carbonyl compounds in the solid phase involve the $\text{T}_1\text{-S}_0$ transition of the initial carbonyl compounds. The spectrum exhibits structureless bands. The T_1 state of the carbonyl compounds results from reactions (1a) and (1b).

Of the compounds studied, the simultaneous observation of the $^1\text{A}_u\text{-}^1\text{A}_g$ and $^3\text{A}_u\text{-}^1\text{A}_g$ transitions of the initial carbonyl compounds only occurs with Gl (when Gl is in excess, experimental condition (a)). $\text{Gl}(^3\text{A}_u)$ may originate from reactions (1a) and (1b) and $\text{Gl}(^1\text{A}_u)$ from reactions (3a) and (3b) [4].

Only the $\text{T}_1\text{-S}_0$ transition of the initial carbonyl compound is observed in the reaction of CRNP with the monoketone or biketone compounds (Ac, BA). Only $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ is involved in the excitation of $\text{BA}(^3\text{A}_u)$ according to reaction (1a) [3], but reaction (1b) also occurs in the excitation of $\text{Ac}(\text{T}_1)$.

The behaviour of MeGl is intermediate between the behaviour of aldehydes and ketones. When MeGl is in excess, the characteristic behaviour of the ketone function is observed. As for BA, an isoenergetic transfer between $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ and MeGl occurs (reaction (1a)). When CRNP is in excess, the behaviour of MeGl is characteristic of the aldehyde function: the $\text{CH}_3\text{CO}^{\cdot}$ radicals which result from reaction (2) are dimerized according to reaction (2'') giving rise to BA. The observed emissions in the gaseous and condensed phases are characteristic of the reaction of CRNP with BA (experimental

TABLE 3

Reactions involved in the interaction of CRNP with carbonyl compounds in the gaseous phase

Carbonyl compound	Reaction					
	(1a)	(1b)	(2)	(2')	(2'')	(3a, b)
F			+	+		
AcA			+	+		
Gl	+	.				+ ^a
BA	+					
Ac	+	.				
MeGl	+ ^a		+ ^b		+ ^b	

^aExperimental condition (a).^bExperimental condition (b).

condition (a)) [3]. The absence of the characteristic emission of Gl, which can result from reaction (2'), and gives rise to the $^1A_u-^1A_g$ emission of Gl in the gaseous phase or the $^3A_u-^1A_g$ emission of Gl in the condensed phase, should be noted; because of the experimental conditions (low pressure of carbonyl compound), reaction (2') is unlikely. In spite of the low concentration of BA, the $^3A_u-^1A_g$ emission of BA is observed owing to the high yields of this transition and reaction (1a).

The reactions with CRNP* illustrate the efficiency of the energy transfer from $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ to the carbonyl compound (reaction (1a)) in MeGl and BA. This observation for BA is in agreement with the result of Stedman *et al.* [12].

Table 3 summarizes the reactions involved in the interaction of CRNP with the various carbonyl compounds in the gaseous phase.

5. Conclusions

A spectroscopic study of the energy transfer between CRNP and various carbonyl compounds (AcA, Ac, MeGl, Gl, F and BA) in the gaseous and solid phase provides information on the typical reaction channels of these interactions; the selective behaviour of the reactive species of the plasma is demonstrated.

The reaction of CRNP with monoaldehyde (F, Ac) in excess in the gaseous phase is characterized by the attack of the target molecule by the $N(^4S)$ atoms, followed by a degradation of this molecule. Gl is formed by dimerization of HCO^{\cdot} radicals and the $^1A_u-^1A_g$ transition of Gl is the only one observed.

In the reactions of CRNP with the monoketone or diketone compounds (Ac, BA) in the gaseous or condensed phases, the T_1-S_0 transition of the initial carbonyl compound is characterized. Ac(T_1) is produced by an energy transfer reaction which involves $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ and $N(^4S)$, whereas $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ is the only precursor of BA(3A_u).

The reaction of CRNP with MeGl (which has one aldehyde function and one ketone function) involves one or other of the two types of behaviour, according to the value of its partial pressure. When MeGl is in excess, the transfer of the triplet energy of $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ to MeGl gives rise to the observation of the T_1-S_0 transition of

this molecule with a well-developed vibrational structure (ten new bands are characterized). When CRNP is in excess, the formation of BA occurs by decomposition of MeGI by N(⁴S) atoms.

References

- 1 A. N. Wright and C. A. Winkler, *Active Nitrogen*, Academic Press, New York, 1968, p. 337.
- 2 O. Dessaux, C. Dupret and P. Goudmand, *Can. J. Chem.*, **63** (1985) 998.
- 3 A. Ben Taleb, O. Dessaux and P. Goudmand, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **40** (1987) 233.
- 4 A. Ben Taleb, O. Dessaux and P. Goudmand, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **46** (1989) 1.
- 5 B. Vidal, *Thèse*, Lille 266, 1973.
- 6 R. F. Borkman and D. R. Kearns, *J. Chem. Phys.*, **44** (1966) 945.
- 7 R. A. Coveleskie and J. T. Yardley, *J. Am. Chem. Soc.*, **97** (1975) 1667.
- 8 R. A. Coveleskie and J. T. Yardley, *Chem. Phys.*, **9** (1975) 275.
- 9 J. Chaiken, M. Gurnick and J. D. McDonald, *J. Chem. Phys.*, **74** (1981) 106.
- 10 J. J. Smith and B. Meyer, *J. Chem. Phys.*, **50** (1969) 456.
- 11 I. Burak, J. W. Hepburn, N. Sivakumar, G. E. Hall, G. Chawla and P. L. Houston, *J. Chem. Phys.*, **86** (1987) 1258.
- 12 D. D. Stedman, J. A. Meyer and D. W. Setser, *J. Am. Chem. Soc.*, **90** (1968) 6856.

CHAPITRE III

**Procédé de métallisation de surface plastique
par plasma froid**

PLASMA FOR INDUSTRY AND ENVIRONMENT

This publication contains the papers presented for discussion at the Conference held at Wadham College, Oxford from 25 - 27 September 1990.

The papers may not be reproduced in whole or part, without permission of the British National Committee for Electroheat or the authors.

Organising Committee

Mr H Barber

Dr A Cameron

Dr M Copsey

Mr A Gibbon

Mr A M Guthrie

Dr R H Johnson

Dr Keyworth

Mr J Lilburn

Mr C Moore

Mr D Naden

Mr M J Thelwell

The British National Committee for Electroheat
30 Millbank, London, SW1P 4RD

THE BRITISH NATIONAL COMMITTEE FOR ELECTROHEAT

The British National Committee for Electroheat is an independent body concerned with the development and application of industrial process heating by electricity. Members of the BNCE include electroheat equipment manufacturers, users, research and trade associations, professional institutions, universities and colleges and the electricity industry. Activities are organised through committees and groups involved in induction heating, dielectric heating, infra-red heating, plasma heating and education and training. BNCE is a member body of the International Union for Electroheat (UIE) which comprises 15 member countries and associate members from 9 other countries.

PROGRAMME

Session 1: Metallurgy I

- 1.1 Technical Characteristics of an Economic Plasma Smelting Process.
A Cameron, UMIST, Manchester, UK
- 1.2 Rational use of Thermal Plasma for Metallic Oxides Smelting
E Truffaut, Societe Francaise des Thermiciens, France
- 1.3 Plasma Technology for Melting Processes: Current Devices and Limitations
D Apelian, Worcester Polytechnic Institute, USA
R Knight and R W Smith, Drexel University, USA
- 1.4 Plasma Cupola Treatment of Metallurgical Wastes
S V Dighe, Westinghouse Electric Corp. USA
- 1.5 Potential of Plasma Technology in the Ladle Refining of Steel
Z Motloch, Vitkovice Steel & Engineering Works, Czech
V Dembovsky, College of Mining and Metallurgy, Czech

Session 2: Recycling

- 2.1 The Davy McKee HI-PLAS Process for Treatment of EAF Dust
R Lightfoot, M E Gill and J B Stockham
- 2.2 Recovery of Platinum Group Metals from Spent Autocatalyst
J E Harry, University of Loughborough, UK
A Gibbon, Johnson Mathey, UK
D Hodge, Plasma Systems Ltd, UK
- 2.3 The Commercial Application of Plasma Technology to Steelworks Dust Treatment
D N Pocklington, Multiserve International Ltd, UK
P M Cowx, Tetronics Research & Development, UK
- 2.4 Development of Metallurgical Dust Treatment Systems based on Hollow Cathode DC Arc Technology
Y Kishimoto, H Tobo, Y Hara and T Sakuray
Iron and Steel Research Labs, Kawasaki Steel Corp, Japan
- 2.5 Operation of Scandust Plant on Stainless Steel Dust
B Johansson, Scanarc Plasma Technologies, Sweden
U Lofgren, Scandust AB, Sweden

Session 3: High Technology I

- 3.1 Plasma Research at the Norwegian Institute of Technology/SINTEF
J A Bakken and R Jensen
University of Trondheim, Norway
- 3.2 Plasma Melting of Reactive Metals
H Stump and H Pannen
Leybold AG, Hanau, West Germany
- 3.3 High Temperature Chemistry of glass making Materials by FTIR Emission Spectroscopy
D A Dalton, British Glass, UK
- 3.4 New Developments in the Plasma Rotary Furnace for Refractory Materials Treatment
F Kassabji, EDF-DER, France
- 3.5 Progress of Plasma Titanium Metal Processing in the 1980's and view for the 1990's
S C Stocks, Oregon Metallurgical Co., USA

Session 4: Metallurgy II

- 4.1 Plasma Heating in Hot Metal Processing
C Moore, BOC Limited, UK
C P Heanley and P Cowx
Tetronics Research & Development, UK
- 4.2 Application of AC Plasma System for Tundish Heating
M Shimizu, T Soejima, T Saito, H Fujimoto
Kobe Steel Ltd, Kakogawa Works, Japan
H Bebbler, Mannesmann Demag, West Germany
- 4.3 The Development of Tundish Plasma Heating System
Y Suguro, NKK Corporation, Japan
- 4.4 Aerospatiale Industrial Thermal Plasmas
D Pineau, Aerospatial SNI, France
- 4.5 Smelting of Ferromanganese from Oxidic Ores - a new way
H G Mueller, P Matzawrakos, H Auberger
Voest-Alpine, Austria

Session 5: High Technology II

- 5.1 Plasma Technology for Flame Spraying
C R Britton, Metco Limited, UK
- 5.2 An Overview of Scientific and Technological Aspects
in Spray Casting
D Apelian, Worcester Polytechnic Institute, USA
P Mathur and A Lawley, Drexel University, USA
- 5.3 Plasma Spraying of Ceramic Materials
K T Scott, Harwell Laboratory, AEA Technology, Didcot, UK
- 5.4 Application of Vacuum Plasma Spray Technology
P E Chandler, Plasma-Technik UK
- 5.5 Modelling/optimisation of the Plasma Spray Process
M A Hedges and R Taylor, University of Manchester, UK

- 5.6 Direct Plasma Metallisation of Polymers
A B Taleb, C cannesson, O Dessaux and P Goudmand
University of Lille, France

Session 6: Environment I

- 6.1 Plasma Technology for the Destruction of Hazardous Wastes
M J Copsey, Electricity Research & Development Centre, UK
- 6.2 Characterisation of Emissions from Underwater Plasma -
Arc Cutting for Nuclear Decommissioning
B Waldie and W K Harris,
Heriot-Watt University, Edinburgh, UK
G Pilot and H Loyer, Spin Group, CEA Saclay, France
- 6.3 Properties of newly developed Tungsten Electrode Materials
M Ushio, A Sadek and F Matsuda
Welding Research Institute, Osaka University, Japan
- 6.4 Erosion of W-rod-electrodes for Plasma Torch
T Amakawa, K Adachi, M Shibuya and T Inaba
CRIEPI, Japan

Session 7: Environment II

- 7.1 Plasma Technology for Hazardous Waste Destruction and Nuclear Waste Consolidation
M R Funfschilling, MGC Plasma, Switzerland
- 7.2 Design of Arc Heater for toxic waste disposal
L C Campbell and M G Stewart
University of Strathclyde, UK
P Johnson, Eastern Electricity, UK
- 7.3 Chemical Synthesis and Waste Destruction using High Power Glow Discharges
I Traus and H Suhr
University of Tübingen, Germany
J E Harry and A Yahya
University of Technology, Loughborough, UK
- 7.4 Plasma Pyrolysis of Hydrocarbon Waste:
Used Tyres, Medical Waste etc.
S L Camacho
Plasma Energy Corporation, USA

DIRECT PLASMA METALLISATION OF POLYMERS
A. Ben Taleb, C. Cannesson, O. Dessaux, P. Goudmand

Laboratoire de PhysicoChimie de l'Energétique et des Plasmas
Université des Sciences et Techniques de Lille, Flandres-Artois
59655 Villeneuve d'Ascq (France)

Abstract

ABS and polypropylene substrates are metallised by a remote cold plasma process, the plasma gas being argon, nitrogen or nitrogen argon mixture. The metal (Ni) is obtained by decomposition in gaseous phase of a carbonyl compound ($\text{Ni}(\text{CO})_4$). The experimental conditions to optimize the metal deposition are pointed out. The spectroscopic study of the reactions which are involved is described for several partial pressures ratio $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -plasma gas.

I - INTRODUCTION

Besides the classical processes like electrolytic deposition, chemical deposition and thermic projection, methods such as evaporation and sputtering are traditionally used to deposit thin metal films (1). More recently, methods such as chemical vapor deposition (CVD) are interesting alternative. In the laser CVD, the laser light is used to induce a homogeneous reaction in gaseous phase and very locally heat the zone of the substrate which must be recovered. Depositions on very small areas which are very well localized are obtained by this process which is often used in the technology of integrated circuits. The plasma enhanced CVD of metals is a cost effective method. Generally, the depositions are carried out in high frequency reactor (2). The plasma which is involved is a cold plasma which is characterized by a partial ionisation of the gas.

The process of metallisation described in the present study (3) involves the reactivity of the cold remote nitrogen plasma (CRNP). The excited species are extracted from the discharge in a dynamic flow. It is characterized by a very low charged particules concentration and an important thermodynamic non-equilibrium (4). The reactivity of the CRNP is first used to increase the wettability of the substrate (ABS or polypropylene) which must be metallised (5) and secondly to dissociate an organometallic compound (nickel carbonyl) in order to obtain a Ni deposition with bright metallic appearance which is conductor. The decomposition of nickel carbonyl is also obtained by a cold remote argon plasma.

Another objective of this work is the spectroscopic study of the two reactions in gaseous phase $\text{Ni}(\text{CO})_4$ - CRNP and $\text{Ni}(\text{CO})_4$ - Ar which have not been thoroughly investigated (6,7).

II - EXPERIMENTAL DEVICE

II.1 Reaction device

Three arrangements (a) (b) and (c) of the same reaction device (fig.1) are used : for the three arrangements, the frequency of the microwave generator is 2450 ± 50 MHz and the dynamic flow is created by a one stage pump V 1025 which nominal pumping speed is $25 \text{ m}^3/\text{h}$. The differences between the three arrangements are the discharge cavity and the dimensions of the discharge tube and of the reaction chamber (Table I). The distance D between the discharge zone and the entrance of the reaction chamber (fig.1) is different according to the plasma gas : N_2 (D_{N_2}) or Ar (D_{Ar}) (Table 1). The ABS substrates which are put on polypropylene supports are laid in the reaction chamber.

Argon and nitrogen are gas of U quality "Air Liquide". The O_2 and H_2O content is 5 ppm. The carbonyl nickel is a "Strems chemicals" product.

Table I. Characteristics of the reaction device (fig.1)

Arrangement	Cavity	Inner diameter of the discharge tube : d (cm)	D (cm)		reaction chamber		
			D_{N_2}	D_{Ar}	volume(l)	l(cm)	L(cm)
a	rectangular (8)	Quartz, 3	90		9	15	65
b	cylindrical (9)	Pyrex, 1,5	130	40	0,7	8	13
c	cylindrical (9)	Pyrex, 1,5	130		3	8	56

II.2 Spectroscopic device

The arrangement (b) is used for the spectroscopic study. The detection and record device is a monochromator CODERG MSV equipped with a 1200 lines/mm grating blazed at 250 nm in the first order. The entrance slit is between $0,1 \mu\text{m}$ and $2,5 \mu\text{m}$ wide and the RE, TSA, 9558/81 photomultiplier is connected to a potentiometric recorder.

III - NICKEL PLATING PROCESS BY COLD REMOTE PLASMA

Two plasma gas are used : N_2 and Ar. The reactions : $\text{Ni}(\text{CO})_4$ - CRNP and $\text{Ni}(\text{CO})_4$ - Ar occur at ambient temperature.

III.1 Preliminary processes

In order to obtain a good quality deposition, it is necessary to carry out two processes to prepare the ABS substrates and the polypropylene supports :

- the first one is a cleaning process of the surfaces. The ABS substrates and the polypropylene supports are cleaned by ultrasonic bath during 5 minutes at ambient temperature. The solvent agent is ethanol. Then, they are dried in the air during 24 hours and finally positioned in the reaction chamber.

- the second one is a reaction of the substrates and their supports with the CRNP in order to improve the wettability (5). The operating process is as follow :

The whole system is initially evacuated down to 10^{-2} mbar using the vacuum pump ((10) fig.1). Nitrogen is introduced into the reactor. The nitrogen pressure is 5 mbar. The discharge is then initiated and continued over 5 min at a fixed discharge power equal to 300 watts with the arrangement (a), 100 watts with the arrangements (b) and (c). A yellow luminescence which characterizes the nitrogen atoms recombination can be observed from the reaction chamber ((7) fig.1) until the liquid nitrogen trap ((9) fig.1).

III.2 Nickel deposition with metallic appearance

For the $\text{Ni}(\text{CO})_4$ - Ar reaction, N_2 admittance is replaced by the Ar admittance. The N_2 and Ar pressure values for the nickel plating process are given below. The $\text{Ni}(\text{CO})_4$ flow is then controlled using a needle valve (4) in order to satisfy the visual observations described in Table II and then kept constant. Only traces of $\text{Ni}(\text{CO})_4$ are admitted. Its pressure and its flow are not measured.

Table II. Deposition zones of Ni with metallic appearance (m.a.) (fig.1)

Réactions zones	$\text{Ni}(\text{CO})_4$ -CRNP		$\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Ar	
	Luminescence color	Ni metal deposition	Luminescence color	Ni metal deposition
A	yellow	-	pink	-
I	blue	-	colourless	-
II	blue	+	slightly orange	+
III	colourless	+ slight thickness	colourless	+ slight thickness

With the three arrangements (a) (b) and (c), four zones A, I, II and III are characterized (fig.1). Ni (m.a.) deposition is optimized in zone II.

III.2.a $\text{Ni}(\text{CO})_4$ - CRNP reaction

For nickel plating, CRNP must be in excess in comparison with the carbonyl compound so that the blue luminescence (zone I) must not appear in the tube upstream the reaction chamber.

With the arrangement (b), the nitrogen pressure has a constant value equal to 5 mbar. With the arrangements (a) and (c), in order to plate the substrates which are in the whole volume of the reaction chamber, the nitrogen pressure can vary between 4 and 6 mbar.

The operating process is as follow :

- the nitrogen pressure must be adjusted so that the zone I is downstream the reaction chamber. The yellow luminescence can be observed in the whole part upstream the last one. The nitrogen pressure is then equal to 6 mbar.

- a nickel (m.a.) deposition on the walls of the reaction chamber to the level of zones II and III is observed, in correlation with this observation, the yellow luminescence disappears in these zones.

- when the nitrogen pressure decreases from 6 to 4 mbar, the zone II can be progressively shifted from downstream to upstream the reaction chamber allowing the progressive nickel plating of the pieces located in the chamber (the place of the zone II on the fig.1 is for $p\text{N}_2 = 4$ mbar).

The above operating process : progressive decreasing of nitrogen pressure, must be followed because the nickel deposition on the walls of the reaction chamber produces the deactivation of the plasma gas. It catalyses the nitrogen atoms recombination and so the progressive shifting of the nickel (m.a.) plating zone (II) from upstream to downstream is not possible.

III.2.b Ni(CO)₄ - Ar reaction

The zone A which is characterized by the pink luminescence of the Ar plasma is localized to the tube ((3) fig.1). In order to obtain nickel (m.a.) plating, Ar must be in excess in comparison with the carbonyl compound so that the zone II characterized by an orange color is observed. The argon pressure is kept constant and equal to 3 mbar.

III.3 Amorphous pulverulent deposition in the reaction Ni(CO)₄ - CRNP

In the reaction Ni(CO)₄ - CRNP, besides the Ni deposition with bright metallic appearance, a black powder deposition is also observed after some minutes of reaction. The deposition zones of this powder are not the same according to the experimental arrangements.

With the arrangements (b) and (c), this deposition is observed downstream the zone II, that is in the zone III, the trap (10) and the tubes downstream. The only Ni (m.a.) deposition is only obtained in zone II.

With the arrangement (a), no powder deposition is observed in the reaction chamber, this deposition is only obtained in the trap (10) and the downstream zone. So the only Ni (m.a.) deposition can be obtained in zones II and III.

These observations indicate that the formation of this deposition is in relation with the reactions of the nitrogen atoms recombination reactions on the walls. In agreement with this hypothesis, this deposition is not obtained in the Ni(CO)₄ - Ar reaction. The formation of this powder deposition on a substrate prevents all subsequent Ni (m.a.) deposition from happening.

IV - CHARACTERISATION OF REACTION PRODUCTS

IV.1 Ni deposition with metallic appearance

The Ni (m.a.) deposition on ABS and polypropylene is characterized by a measurement of the resistance of the deposition (Table III). Before the measurement of the resistance, the substrates are cleaned with demineralised water and the distance between the electrodes of the ohmmetre is 1 cm. Before the plasma treatment the resistances of ABS and polypropylene are respectively equal to 10¹⁶ and 10¹⁸ ohms/cm.

Table III. Resistances (in ohms/cm) of the nickel (m.a.) plated pieces

Arrangement	Gas	Treatment time (mn)	ABS Ω/cm	Polypropylène Ω/cm
b	N ₂	30	6	91
a	N ₂	60	23	50
c	N ₂	45	1,2	65
b	Ar	15	95	100

IV.2 Amorphous pulverulent deposition

This deposition has been characterized by four techniques : a) Castaing's microprobe ; b) X-Ray spectroscopy ; c) IR spectroscopy ; d) elementary analysis.

Nickel, Carbon and Oxygen are evidenced by microprobe analysis. The typical signals of the two last elements quickly disappear. The amorphous nature of the deposition is shown by X-Ray spectroscopy. It must be noted that vibrations of O-O and Ni-O bonds cannot be detected in our experimental conditions. The elementary analysis data are shown in Table IV.

Table IV Elementary analysis* of amorphous pulverulent deposition

	Ni %	C %	O %	N %
First analysis	80,96	0,74	14,10	0,71
Second analysis	82,24	0,74	14,65	0,71

* Analysis carried out by the Service Central d'Analyses (CNRS) VERNAISON. Nickel and oxygen are the two predominant constituents of this deposition. Oxygen cannot originate from the very low oxygen concentration (5 ppm) in nitrogen. The

eventual decomposition of CO radical would lead to a carbon deposition. Oxygen seems originate from the adsorption of atmospheric oxygen on the Ni surface.

V - SPECTROSCOPIC STUDY

V.1 CRNP-Ni(CO)₄ reaction

V.1.a By reaction of CRNP with Ni(CO)₄, Ni(CO)₄ being in excess, a blue luminescence localized to the reactor is observed. The typical spectrum is shown in Fig.2. It's characterized by the simultaneous presence of four emissions :- the B²Σ - X²Σ emission of CN appears with a low intensity between 388 and 460 nm. Only the sequences Δv = 0, -1, -2 are observed, - the sequences Δv = 4, 5, 6, 7 of the A²π - X²Σ transition of CN are detected between 480 and 670 nm, - the (10, 6), (11, 7), (12, 8), (11, 6) and (12, 7) bands of the B³π - A³Σ_u⁺ transition of N₂ appear with a very low intensity, - the Ni emissions are observed from 340 to 780 nm with a very high intensity.

V.1.b For a lower partial pressure of Ni(CO)₄ the intensity of the blue luminescence decreases. An enhancement of the intensity of the B²Σ - X²Σ and A²π - X²Σ transitions of CN and of the B³π - A³Σ_u⁺ transition of N₂ is observed. The (12, 9), (11, 8), (10, 7), (8, 5) and (7, 4) bands of N₂ appear. The intensity of the Ni lines decreases.

V.2 Ni(CO)₄ - Ar reaction

V.2.a The reaction of Ar with Ni(CO)₄ in excess, is characterized by an intense blue luminescence, localized upstream of the addition zone of Ni(CO)₄ to Ar. Only the atomic emissions of Ni and Ar are detected. The spectrum (Fig.3) is characterized by a higher intensity of Ni lines than the intensity of Ar lines. The spectroscopic observations are ranging from 415 to 810 nm.

V.2.b When the partial pressure of Ni(CO)₄ decreases, an orange luminescence appears. The spectrum is characterized by a higher intensity of Ar lines than the one observed in the spectrum Fig.3. The comparison between the excited states of Ni, observed in the both reactions Ni(CO)₄ + CRNP and Ni(CO)₄ + Ar, is shown in Table V. The excited states and the energy levels of Ni have been reported by C. Corliss and al. (11) and J.R. Fuhr and al. (12).

Table V Excited states of Ni in the reactions of Ni(CO)₄ with CRNP and Ar.

Excited states	Wavenumbers ν(cm-1) of the excited states	Ni(CO) ₄ +CRNP	Ni(CO) ₄ +Ar
3P0*	28569	X	X
3P0*	29501	X	X
3D0	29669	X	-
3D0	29889	X	X
5F0	30163	X	-
1F0	31031	-	X
1D0	31442	X	X
3D0	43655	-	X
5F	48467	X	X
3P,3G	49159	X	-
3F	54251	-	X

* the 3P0 state with ν = 29501 cm⁻¹ and 28569 cm⁻¹ is respectively the lower state of the emissions at 508,5 nm and 485,5 nm, the upper state of these is the 3P state with ν = 49159 cm⁻¹

CONCLUSION

A metallisation process of polymer by cold remote plasma is described. Ni metal is deposited on ABS and polypropylene but this process can be involved in order to deposit a lot of transition metals (Fe, Cr, Mo, W, Co...) on several kinds of substrate : plastics, glass, ceramic, other metals, When nitrogen is the plasma gas, metallisation can occur in very large volumes. The thickness of the metal deposition

and the metallisation zone can easily be modified by varying the partial pressures ratio $p_{\text{Ni(CO)}_4}/p_{\text{N}_2}$. The operating conditions which allow to promote a Ni deposition with metallic appearance in comparison with Ni pulverulent deposition are specified.

The spectroscopy study of the Ni(CO)_4 reactions with a cold remote nitrogen plasma on the one hand and with an argon plasma on the other hand is described for several partial pressures ratio Ni(CO)_4 - plasma gas.

ACKNOWLEDGMENTS

The financial support of this work by the GIE Plasmametal is gratefully acknowledged.

REFERENCES

- (1) Procédés électriques dans les traitements et revêtements de surface. Electricité de France. Collection Electra (1989)
- (2) M.A. Mahowald and N.J. Ianno, Thin Solid Films, 170, 91 (1989)
- (3) P. Goudmand, O. Dessaux, C. Cannesson and A. Ben Taleb, Brevet INPI , n° 90 08602, (1990)
- (4) B. Mutel, M. Bridoux, M. Crunelle-Cras, O. Dessaux, F. Grase, P. Goudmand and G. Moreau, Chem. Phys. Letters, 104, 290 (1984)
- (5) B. Mutel, O. Dessaux, P. Goudmand, J. Grimblot, A. Carpentier and S. Szarzynski, Revue Phys. Appl., 23, 1253 (1988).
- (6) W.R. Brennen and G.B. Kistiakowsky, J. Chem. Phys., 44, 2695 (1966)
- (7) D.C. Hartman, W.E. Hollingsworth and J.S. Winn, J. Chem. Phys., 72, 833 (1980)
- (8) G. Moreau, O. Dessaux and P. Goudmand, J. Phys. E : Sci. Instrum., 16, 1160 (1983)
- (9) C. Dupret, B. Vidal and P. Goudmand, Rev. Phys. Appl., 5, 337 (1970)
- (10) B. Vidal and C. Dupret, J. of Phys. E : Scient. Instrum., 9, 998 (1976)
- (11) C. Corliss and J. Sugar, J. Phys. Chem. Ref. Data, 10, 200 (1981)
- (12) J.R. Fuhr, G.A. Martin, W.L. Wiese and S.M. Younger, J. Phys. Chem, Ref. Data, 10, 513 (1981)

LEGENDS OF FIGURES

Fig.1 Reaction device

- (1) microwave generator
- (2) cavity
- (3) discharge tube
- (4) needle valve
- (5) N₂ or Ar cylinder
- (6) Ni(CO)₄ cylinder
- (7) reaction chamber
- (8) Pirani vacuum gauge
- (9) liquid nitrogen trap
- (10) pump

Fig.2 Spectrum of the CRNP - Ni(CO)₄ reaction

B²Σ - X²Σ transition of CN : Δv = 0 (⊙), -1 (⊗), -2(⊞), sequences

A²π - X²Σ transition of CN : Δv = 4 (□), 5 (O), 6 (Δ), 7 (◇), sequences

B³π - A³Σ_u⁺ transition of N₂ : Δv = 4 (▲), 5 (▼), sequences

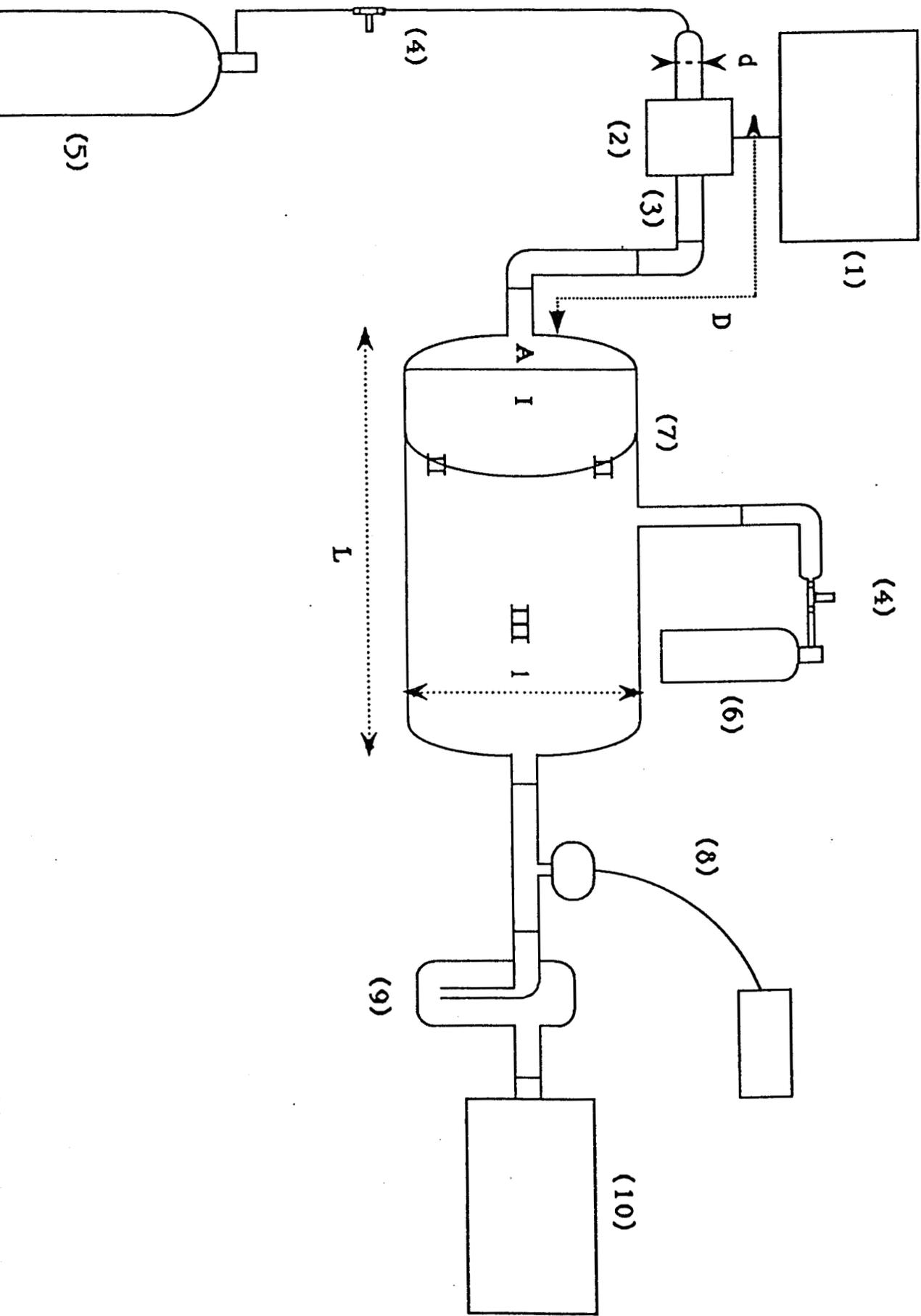
All other transitions are Ni emissions.

//: scale intensity decreases by a 2.5 factor from 655 to 730 nm

Fig.3 Spectrum of the Ar - Ni(CO)₄ reaction

⊙ : Ar lines, ▲ : Ni lines

// : scale intensity modifications.

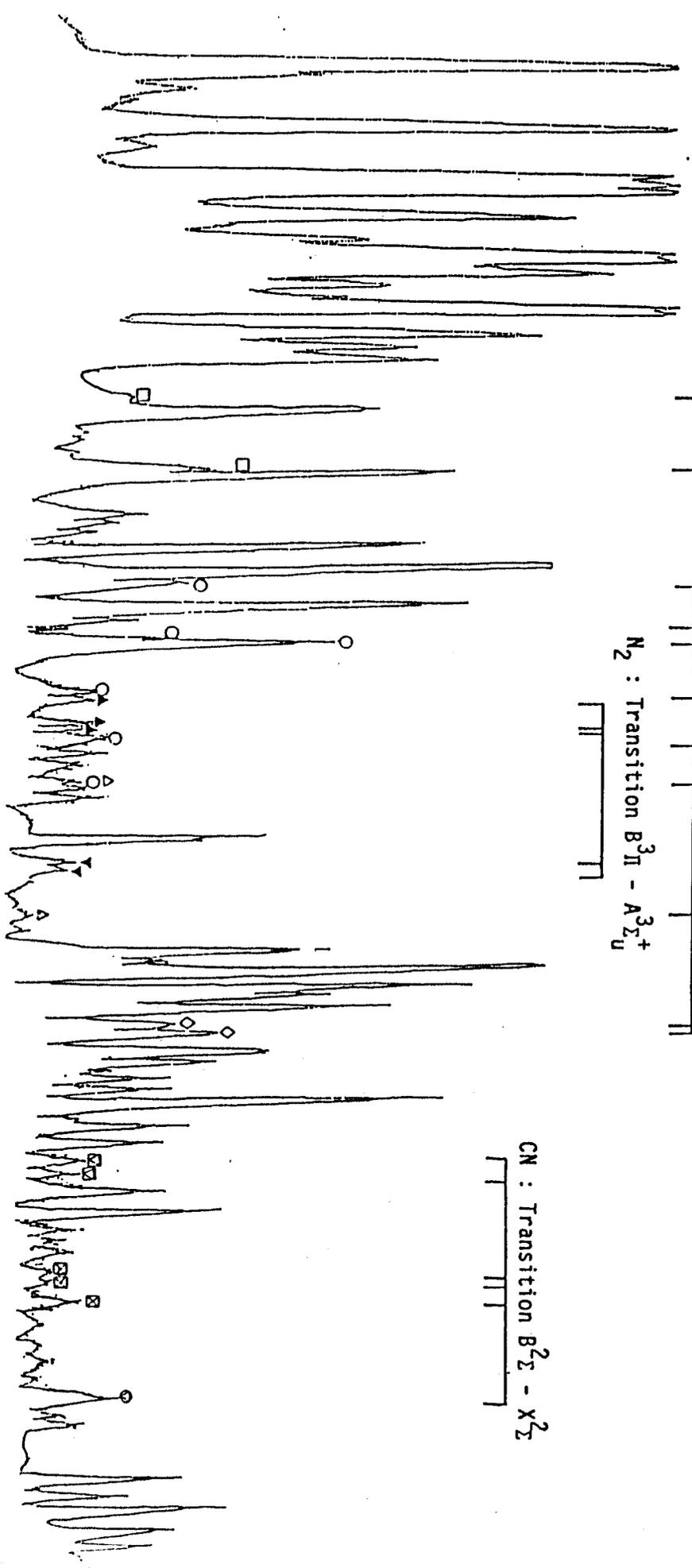


λ (nm) 730

655

440

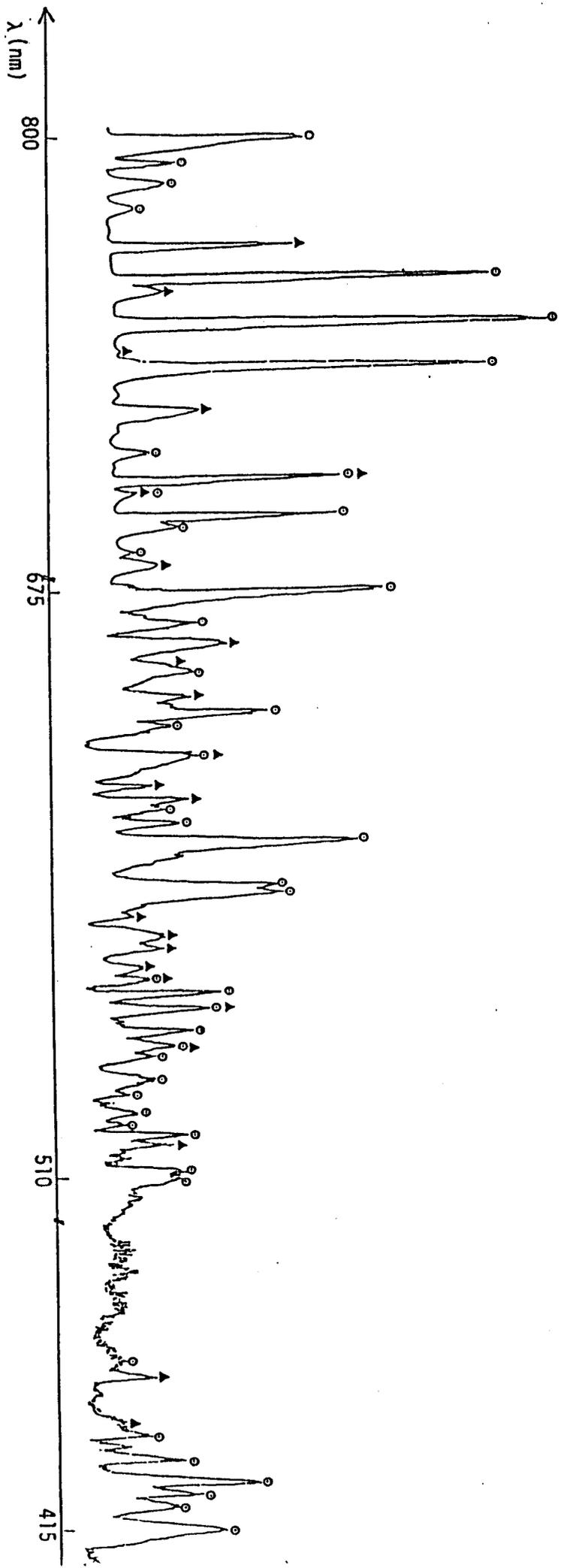
350



CN : Transition $A^2\Pi - X^2\Sigma$

N_2 : Transition $B^3\Pi - A^3\Sigma_u^+$

CN : Transition $B^2\Sigma - X^2\Sigma$



CONCLUSION

CONCLUSION

Ce travail a pour objet d'illustrer les réactions spécifiques des différents vecteurs d'énergie du plasma froid différé d'azote. Les molécules cibles choisies sont les six dérivés carbonylés : formol, acétaldéhyde, glyoxal, biacétyl, acétone, méthylglyoxal.

Avec les monoaldéhydes : formol et acétaldéhyde, aucune émission caractéristique de la molécule cible n'est détectée. L'attaque de cette dernière par les atomes $N(^4S)$ conduit à une dégradation de la molécule et à la formation du radical CHO. La dimérisation de ce dernier donne lieu à la formation du glyoxal dans l'état 1A_u responsable de l'émission $^1A_u-^1A_g$ du glyoxal. Une trentaine de bandes sont nouvellement attribuées à cette transition. Avec le glyoxal, suivant les conditions opératoires, on observe la transition $^3A_u-^1A_g$ de cette molécule, soit seule, soit accompagnée de la transition $^1A_u-^1A_g$. Une bande est nouvellement attribuée à la transition $^3A_u-^1A_g$. Une technique d'appauvrissement préférentiel du plasma en N_{2v} et $N(^4S)$ est mise en oeuvre, elle permet d'établir que $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et $N(^4S)$ sont impliqués dans la formation du glyoxal à l'état triplet, le glyoxal à l'état singulet trouvant son origine dans des réactions d'annihilation triplet-triplet ou des réactions de désactivation collisionnelle de cette même molécule.

Seule la transition $T_1 \rightarrow S_0$ du composé carbonylé initial est caractérisée dans la réaction du plasma d'azote avec les composés mono ou bicétonique : acétone et biacétyl respectivement. Dans le cas du biacétyl l'intervention sélective de $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ est établie. Son transfert d'énergie au biacétyl dans l'état 1S_0 donne lieu à la formation de l'état 3B_u qui par un mécanisme de relaxation sans rayonnement ou par un mécanisme collisionnel est à l'origine de l'état $T_1(^3A_u)$. Dans des conditions où la concentration en $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ ne dépasse pas un certain

seuil vis à vis de celles du biacétylène et de $N(^4S)$, le spectre de la transition $T_1 \rightarrow S_0$ du biacétylène apparaît avec une structure de vibration inhabituelle dans de telles conditions physiques opératoires. A la différence du cas précédent, $N(^4S)$ et $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ sont conjointement impliqués dans l'excitation de l'acétone à l'état T_1 .

Le méthylglyoxal qui possède à la fois une fonction aldéhyde et une fonction cétone, a un comportement intermédiaire entre celui des aldéhydes et celui des cétones. Quand le méthylglyoxal est en excès, le comportement caractéristique de la fonction cétone est observé. Comme dans le cas du biacétylène, le transfert isoénergétique de $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ au dérivé carbonyle est à l'origine de la formation de l'état T_1 et de l'émission $T_1 \rightarrow S_0$ de ce dérivé carbonyle. Cette émission est observée avec une structure vibrationnelle bien développée permettant la caractérisation de dix nouvelles bandes. Quand l'azote est en excès, le comportement du méthylglyoxal est caractéristique de la fonction aldéhyde : les radicaux CH_3CO résultant de la fragmentation de la molécule de méthylglyoxal par les atomes $N(^4S)$ se dimérisent pour former la molécule de biacétylène. L'émission du biacétylène est alors caractérisée.

Un schéma réactionnel global cohérent est proposé rendant compte de ces différentes observations spectroscopiques. Quelles que soient les conditions opératoires, la molécule de biacétylène s'avère un test très sensible de la présence de $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ dans un milieu réactionnel.

Les potentialités réactionnelles multiples du plasma d'azote sont illustrées par la mise en oeuvre d'un procédé de métallisation de polymère. La technique décrite concerne un dépôt de nickel sur ABS et polypropylène mais peut être étendue à tous métaux de transition et à des substrats de nature très variée. L'argon peut également être utilisé comme gaz plasmagène. L'emploi de l'azote permet d'effectuer la métallisation dans des volumes très importants. L'épaisseur du dépôt métallique ainsi que la zone de métallisation sont aisément modulables par modification du rapport des pressions partielles : dérivé carbonyle-

azote. Ce travail est complété par l'observation spectroscopique des réactions du nickel carbonyle avec les plasmas d'azote et d'argon.

Des études actuellement en cours ont pour objet de préciser la mécanistique de l'interaction plasma d'azote-nickel carbonyle dans le but d'optimiser les conditions opératoires de métallisation.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- (1) "Active Nitrogen" A.N. Wright and C.A. Winkler
Academic Press, Ed. E.M. Loebel, New York, 1968
- (2) "A treatise on dinitrogen fixation"
Section I et II : inorganic and physical chemistry and biochemistry
Edited by R.W.F. Hardy, Frank Bottomley, R.C. Burns
John Wiley & Sons, New York, 1979
- (3) B. Mutel
Thèse Lille, n°919, 1981
- (4) O. Dessaux, P. Goudmand, B. Mutel
J.Q.S.R.T. 30, 2, 137, 1983
- (5) "Reactive intermediates in the gaz phase" D.W. Setser
Academic Press, 1979
- (6) G.G. Manella
Chem. Rev. 63, 1, 1963
- (7) F.A. Morse, F. Kaufman
J. Chem. Phys. 42, 1785, 1965
- (8) D.S. Jackson, H.I. Schiff
J. Chem. Phys. 21, 2233, 1953
- (9) M.A. Heald, R. Beringer
Phys. Rev. 96, 645, 1954
- (10) B. Mutel
Thèse Lille, n°704, 1986
- (11) H.B. Dunfort
J. Phys. Chem. 67, 258, 1967
- (12) J.M. Anderson, J.W. Baray
Proc. Phys. Soc. London 78, 1227, 1961
- (13) S.N. Foner, R.L. Hudson
J. Chem. Phys. 37, 1662, 1962
- (14) M.P. Iannuzzi, F. Kaufman
J. Chem. Phys. 85, 2163, 1981
- (15) E. Böhmer et W. Hack
Ber. Bunsenges. Phys. Chem 93, 170, 1989
- (16) G. Cernogora, L. Hochard, M. Touzeau, C. Matos Ferreira
J. Phys. B : At. Mol. Phys. 14, 2977, 1981
- (17) O. Dessaux
Thèse Paris n°2829, 1968
- (18) W. Hack, H. Kurzke, Ch. Ottinger et H. Gg Wargner
Chem. Phys. 126, 111, 1988

- (19) a) D.W. Setser, D.H. Stedman et J.A. Coxon
J. Chem. Phys. 51, 682, 1969
b) J.H. Kolts et D.W. Setser
In Reactive Intermediate in the Gas phase, ed. by D.W. Setser,
Academic, New York, 1979
- (20) W.G. Clark et D.W. Setser
J. Chem. Phys. 84, 2225, 1980
- (21) M. Touzeau, D. Pagnon, A. Ricard
J. de Phys. 38, 789, 1977
- (22) I. Nadler et S. Rosenwaks
J. Chem. Phys. 83, 3922, 1985
- (23) L.G. Piper
J. Chem. Phys. 88, 231, 1988
- (24) L.G. Piper
J. Chem. Phys. 91, 864, 1989
- (25) N. Sadeghi et D.W. Setser
Chem. Phys. Lett. 82, 44, 1981
- (26) M.F. Golde, G.H. Ho, Wen Tao et J.M. Thomas
J. Phys. Chem. 93, 3168, 1989
- (27) J.M. Thomas, F.J. Kaufman
J. Chem. Phys. 83, 2900, 1985
- (28) F.E. Hovis et P.D. Whitefield
Chem. Phys. Lett. 38, 162, 1987
- (29) L.G. Piper, L.M. Cowles et W.T. Rawlins
J. Chem. Phys. 85, 3369, 1986
- (30) J. Krenis et J. Bel Bruno
J. Chem. Phys. 65, 5017, 1976
- (31) C.E. Eyler et F.M. Pipkin
J. Chem. Phys. 79, 3654, 1983
- (32) R.A. Young et G.A. St John
J. Chem. Phys. 48, 895, 1968
- (33) D.D. Stedman, J.A. Mayer, D.W. Setser
J. Am. Chem. Soc. 90, 6856, 1968
- (34) J.M. Thomas et F. Kaufman
Photochemistry Symposium Harvard University, August 1984
- (35) M.F. Golde
Chem. Phys. Lett. 31, 348, 1975
- (36) A. Ricard, L. Flak, H. Michel, M. Gantois
Congrès de la Société Française de Physique, Lyon, 1989

- (37) **W.L. Borst**
Phys. Rev. A 5, 648, 1972
- (38) **P.B. Armentrout, S.M. Tarr, A. Dori et R.S. Freund**
J. Chem. Phys. 75, 2786, 1981
- (39) **H. Kume, T. Koudow et K. Kuchitsu**
J. Chem. Phys. 84, 4031, 1986
- (40) **J.C.Y. Chen**
J. Chem. Phys. 45, 2710, 1966
- (41) **J.C. Polanyi**
J. Chem. Phys. 31, 1338, 1959
- (42) **R.A. Young**
J. Chem. Phys. 44, 1171, 1966
- (43) **F. Kaufman J.R. Kelso**
J. Chem. Phys. 28, 510, 1958
- (44) **E. Bauer, R. Kummler et M.H. Borther**
App. Opt. 10, 1861, 1971
- (45) **V.D. Russanov et A.A. Fridman**
Dokl. Akad. Nauk. SSSR 231, 1109, 1976
- (46) **I.E. Morgan, H.I. Schiff**
Can. J. Chem. 41, 903, 1963
- (47) **J.A. Michejda, L.J. Dubé et P.D. Bunow**
J. Appl. Phys. 52, 3121, 1981
- (48) **W.R. Brennen et G.B. Kistiakowsky**
J. Chem. Phys. 44, 2695, 1966
- (49) **F.R. Gilmore**
J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer. 5, 369, 1965
- (50) **H. Partridge, S.R. Langhoff et C.W. Bauschlicher**
J. Chem. Phys. 88, 3174, 1988
- (51) **A. Lofthus et P.H. Krueyenie**
J. Phys. Chem. 6, 113, 1977
- (52) **H.H. Michaels**
The Excited state in chemical physics
Ed. par J.W. Mc Gowan, Wiley, New York, 1981, vol.II, chapitre 3
- (53) **W.J. Marinelli, W.J. Kessler, A.M. Woodward
et W.J. Rawlins**
J. Chem. Phys. 92, 1796, 1990
- (54) **J.T. Vandershice, E.A. Mason et E.R. Lippincott**
J. Chem. Phys. 30, 129, 1959
- (55) **W.E. Meador**
Nasa Tech. Rep. TR-R, 68, 1960

- (56) R.F. Ferrante et W.C. Stwalley
J. Chem. Phys. 78, 3107, 1983
- (57) M. Capitelli, U.T. Lamanna, C. Guidotti et G.P. Arrighini
J. Chem. Phys. 79, 5210, 1983
- (58) H. Partridge, S.R. Langhoff et C.W. Bauschlicher
J. Chem. Phys. 84, 6901, 1986
- (59) R.S. Mulliken
J. Chem. Phys. 37, 809, 1962
- (60) N. Kauss et D.B. Neumann
Mol. Phys. 32, 101, 1976
- (61) P.E.M. Siegbahn
J. Quant. Chem. 23, 1869, 1983
- (62) P.K. Canoll
J. Chem. Phys. 37, 805, 1962
- (63) R. Herman
C.R. Acad. Sci. (Paris) 233, 738, 1951
- (64) K.R. Huber, M. Vervloet, Ch. Jungen et Al. Roche
Mol. Phys. 61, 501, 1987
- (65) K.P. Huber et M. Vervloet
J. Mol. Spectros. 129, 1, 1988
- (66) K.A. Saum, W.M. Benesch
Phys. Rev. 2, 1655, 1970
- (67) W.M. Benesch, K.A. Saum
J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 4, 732, 1971
- (68) W.M. Benesch
Phys. Rev. A 19, 18, 1979
- (69) R.F. Heidner, D.G. Sutton, S.W. Suchard
Chem. Phys. Lett. 37, 243, 1976
- (70) BA. Garetz, J.I. Steinfeld, L.L. Poulsen
Chem. Phys. Lett. 38, 365, 1976
- (71) W.M. Benesch
J. Chem. Phys. 78, 2978, 1983
- (72) W.M. Benesch et D. Fraedrich
J. Chem. Phys. 81, 5367, 1984
- (73) W. Sadeghi et D.W. Setser
J. Chem. Phys. 79, 2710, 1983
- (74) D. Cerny, R. Bacis, R.W. Field et R.A. Mc Farlane
J. Phys. Chem. 85, 2626, 1981

- (75) D. Cerny, F. Roux, C. Effautin, J.D. Incan et J. Verges
J. Mol. Spectrosc. 81, 2165, 1980
- (76) A. Chutjian, D.C. Cartwright et S. Trajmar
Phys. Rev. Lett. 30, 195, 1973
- (77) A. Rotem, I. Nadler et S. Rosenwaks
Phys. Lett. 83, 281, 1981
- (78) W.J. Marinelli, W.J. Kessler et B.A. Green
J. Chem. Phys. 91, 701, 1989
- (79) H. Partridge, J.A. Stallcop
"In thermophysical Aspects of Reentry Flows"
Ed. par J.W. Moss, 1985
- (80) J. Berkowitz, W.A. Chupka, G.B. Kistiakowsky
J. Chem. Phys. 25, 457, 1956
- (81) K.D. Bayes, G.B. Kistiakowsky
J. Chem. Phys. 29, 949, 1958 et 32, 992, 1960
- (82) K.H. Becker, E.H. Fink, W. Groth, W. Jud, D. Kley
Faraday Disc., Chem. Soc. 53, 35, 1972
- (83) S. Benson
J. Chem. Phys. 48, 1765, 1968
- (84) I.M. Campbell, B.A. Thrush
Proc. R. Soc. London Ser. A 296, 201, 1967
- (85) J. Anketell, R.W. Nicholls
Rep. Prog. Phys. 45, 2480, 1966
- (86) R.A. Young
J. Chem. Phys. 60, 5050, 1974
- (87) K.M. Evenson, D.S. Burch
J. Chem. Phys. 45, 2450, 1966
- (88) L.S. Polak, D.I. Slovetskii, A.S. Sokolov
3rd commun Symp. Int. Chim. Plasmas G5-4 Limoges 1977
- (89) G.N. Hays, H.J. Oskam
J. Chem. Phys. 59, 1507, 1973
- (90) K.P. Huber, M. Vervloet
J. Chem. Phys. 89, 5957, 1988
- (91) R.A. Young, R.D. Bower
J. Chem. Phys. 92, 1617, 1990
- (92) O. Dessaux, P. Goudmand et B. Mutel
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 30, 311, 1983
- (93) B. Mutel, M. Bridoux, M. Crunelle-Cras, O. Dessaux,
F. Grase, P. Goudmand et G. Moreau
Chem. Phys. Lett. 104, 290, 1984

- (94) O. Dessaux
J. Chem. Phys. 67, 1137, 1970
- (95) P. Devolder, O. Dessaux et P. Goudmand
J. Photochem. 15, 265, 1981
- (96) R.M. Lambert, M.I. Christie, R.C. Goldsworthy et
J.W. Linnett
Proc. Roy. Soc. A 302, 167, 1968
- (97) A.J. Wager
Phys. Rev. 64, 18, 1943
- (98) O. Dessaux, C. Dupret et P. Goudmand
Can. J. of Chem. 63, 998, 1985
- (99) D.C. Hartman et J.S. Winn
J. Chem. Phys. 68, 2990, 1978
- (100) D.C. Hartman, W.E. Hollingsworth et J.S. Winn
J. Chem. Phys. 72, 833, 1980
- (101) J.P. Lowe
"Quantum Chemistry" Academic Press, 1978
- (102) H.H. Jaffe, M. Orchin
"Theory and application of U.V. Spectroscopy" Wiley 1962
- (103) E. Teller
J. Chem. Phys. 109, 41, 1937
- (104) G.W. Robinson, R.P. Frosch
J. Chem. Phys. 1962, 37, 1962
- (105) G.W. Robinson, R.P. Frosch
J. Chem. Phys. 1187, 38, 1963
- (106) G.M. Mc Clelland et J.T. Yardley
J. Chem. Phys. 58, 4368, 1973
- (107) H.W. Sidebottom, C.C. Badcock, J.G. Calvert, B.R. Rabe
et E.K. Damon
J. Am. Chem. Soc. 94, 13, 1972
- (108) J. Heicklen
J. Am. Chem. Soc. 90, 3863, 1963
- (109) R.A. Beyer, P.F. Zittel et W.C. Lineberger
J. Chem. Phys. 62, 4016, 1975
- (110) R.A. Coveleskie et J.T. Yardley
J. Am. Chem. Soc. 97, 1667, 1975
- (111) R.L. Opila, R.A. Coveleskie et J.T. Yardley
J. Chem. Phys. 63, 593, 1975

- (112)R.A. Coveleski et J. Yardley
Chem. Phys. 16, 125, 1976
- (113)R. Van Der Werf et J. Kommandeur
Chem. Phys. 16, 125, 1976
- (114)J.Y. Tsao, J.G. Black et E. Yablonovitch
J. Chem. Phys. 73, 2076, 1980
- (115)J.C.D. Brand et A.W.H. Mau
J. Am. Chem. Soc. 96, 4380, 1974
- (116)J.W. Sidman et D.S. Mc Clure
J. Am. Chem. Soc. 77, 6461, 1955
- (117)Theory and interpretation of fluorescence and
phosphorescence
R.S. Becker, Wiley Interscience, 162, 1969
- (118)B.J. Orr
Chem. Phys. Lett. 43, 446, 1976
- (119)F.B. Wampler et R.C. Oldenberg
Int. J. Chem. Kinet. 10, 1225, 1978
- (120)W. Holzer et D.A. Ramsay
Can. J. Phys. 48, 1759, 1970
- (121)J.T. Yardley, G.W. Holleman et J.I. Steinfeld
Chem. Phys. Lett. 10, 266, 1971
- (122)R.A. Beyer et W.C. Lineberger
J. Chem. Phys. Lett. 20, 600, 1973
- (123)J.T. Yardley
J. Chem. Phys. 56, 6192, 1972
- (124)J.M. Leclercq, C. Mijoule et P. Yvan
J. Chem. Phys. 64, 1464, 1976
- (125)J.R. Durig, C.C. Tong et Y.S. Li
J. Chem. Phys. 57, 4425, 1972
- (126)A.H. Cole, Y.S. Li et J.R. Durig
J. Mol. Spectrosc. 61, 346, 1976
- (127)B.F. Roadorfand et C.S. Parmentier
J. Mol. Spectrosc. 69, 365, 1978
- (128)G.J. Verhaart et H.H. Brongersma
Chem. Phys. Lett. 72, 176, 1980
- (129)M. Gurnick, J. Chaiken, T. Benson et J.D. Mc Donald
J. Chem. Phys. 74, 99, 1981
- (130)Y. Osamura et H.F. Schaefer
J. Chem. Phys. 74, 4576, 1981

- (131)K. Kaya, W.R. Harshbarger et M.B. Robin
J. Chem. Phys. 60, 11, 4231, 1974
- (132)S.F. Abdulnur
J. Am. Chem. Soc. 100, 6341, 1978
- (133)L.E. Nitzsche et E.R. Davidson
Chem. Phys. Lett. 58, 171, 1978
- (134)B.I. Hanazaki et U. Nagashima
J. Chem. Phys. 82, 3938, 1985
- (135)B.I. Hanazaki et U. Nagashima
J. Chem. Phys. 83, 3514, 1985
- (136)D.W. Werst, W.R. Gentry et P.F. Barbara
J. Phys. Chem. 89, 729, 1985
- (137)L. Soulard, F. Fillaux et Ph. Millié
Chem. Phys. 87, 117, 1984
- (138)L.H. Spangler et D.W. Pratt
J. Chem. Phys. 84, 4789, 1986
- (139)M. Ito
J. Phys. Chem. 90, 93, 1986
- (140)J.R. Durig, S.E. Hannum, S.C. Brown
J. Phys. Chem. 75 (13), 1946, 1971
- (141)W. Goetz, A.J. Mchugh et Ramasay
Can. J. Phys. 48, 1, 1970
- (142)a) J.C. Brand
Trans. Far. Soc. 50, 4, 31, 1954
b)E. Berhardt Wih et H. Renner
J. Mol. Spectros. 6, 483, 1961
- (143)F.W. Birss, J.M. Cole, A.R.M. Lofthus, A. Paldus, J. Ramsay
et L. Watmann
Can. J. Phys. 48, 1970
- (144)H.W. Thompson
Trans. Faraday Soc. 30, 988, 1940
- (145)A.R.H. Cole et H.W. Thompson
Proc. Roy. Soc. A, 200, 10, 1949
- (146)R.K. Harris
Spectroch. Acta 20, 1129, 1964
- (147)G.D. Leeuw Ph.D.
Thesis University of Amsterdam 1981
- (148)A.G. Gaydon
Trans. Faraday Soc. 43, 46, 1947

- (149) R.K. Harris et R.E. Witkowski
Spectrochim. Acta, 20, 1651, 1964
- (150) R. Van der Werf, E. Schutten et J. Kommandeur
Chem. Phys. 16, 151, 1976
- (151) J. Chaiken, M. Gurmick, J.D. Mc Donald
J. Chem. Phys. 74, 106, 1981
- (152) Shin-Ichi Kamei, K. Okyama, H. Abe, N. Mi Kami et M. Ito
J. Phys. Chem. 90, 93, 1986
- (153) G. Porter et P.W. Windsor
Proc. Roy. Soc. A. 245, 238, 1958
- (154) R.K. Grygier, P.A. Brugger et D.M. Burland
J. Phys. Chem. 89, 112, 1985
- (155) T.K. Ha
Chem. Phys. Lett. 57, 64, 1978
- (156) E. Drent et J. Kommandeur
Chem. Phys. Lett. 14, 321, 1972
- (157) V.R. Ells
J. Am. Chem. Soc. 60, 1864, 1938
- (158) A. Goto, M. Fujii, N. Mikami et M. ITO
Chem. Phys. Lett. 119, 17, 1985
- (159) R.R. Lucchesse et H.F. Schaefer III
J. Chem. Phys. 68, 769, 1978
- (160) C.E. Dykstra et H.F. Schaefer III
J. Am. Chem. Soc. 98, 401, 1976
J. Am. Chem. Soc. 97, 7210, 1975
- C.E. Dykstra, R.R. Lucchesse et H.F. Schaefer III
J. Chem. Phys. 67, 2422, 1977
- (161) K. Hirao
J. Chem. Phys. 79, 5000, 1983
- (162) L.G. Anderson, C.S. Parmenter et H.M. Poland
Chem. Phys. 1, 401, 1973
- (163) J. Kelder, H. Cerfontain
Chem. Phys. Lett. 26, 491, 1974
- (164) J.W. Sidman
J. Chem. Phys. 27, 429, 1957
- (165) A.D. Walsch
Trans. Faraday Soc. 42, 66, 1946
- (166) H.L. Memurry
J. Chem. Phys. 9, 231, 1941

- (167)G. Mockinney et J.A.M. Temmer
Chem. Soc. 70, 3581, 1948
- (168)H. Kate
Bull. Chem. Soc. Japon Ho, 2761, 1967
- (169)W. Hug
Chem. Act. 54, 1451, 1971
- (170)J.F. Gaw et H.F. Schaefer III
J. Chem. Phys. 83, 1741, 1985
- (171)M. Baba, I. Hanazaki et U. Nagashima
J. Chem. Phys. 82, 3938, 1985
- (172)S.F. Abdunur
Intern. J. Quantum Chem. QBS 4, 217, 1977
- (173)T. Aoki, T. Morikawa et K. Sakurai
J. Chem. Phys. 59, 1543, 1973
- (174)L.T. Nemzek, J.E. Guillet
J. Am. Chem. Soc. 98, 1034, 1976
- (175)J.H. Callomon et K.K. Innes
J. Mol. Spectros. 10, 166, 1963
- (176)J.J. Smith et B. Meyer
J. Chem. Phys. 50, 456, 1969
- (177)T. Bercovici, J. King et R.S. Becker
J. Chem. Phys. 56, 3956, 1972
- (178)J.R. Henderson et M. Muranoto
J. Chem. Phys. 43, 1215, 1965
- (179)J.C.D Braud
J. Chem. Soc. 858, 1956
- (180)G.W. Robinson
Can. J. Phys. 34, 699, 1956
- (181)M. Jeunehomme et J. Duncan
J. Chem. Phys. 41, 1692, 1964
- (182)K. Sakurai, G. Capelle et H.P. Broida
J. Chem. Phys. 54-1417, 1971
- (183)K.W. Walzl, C.F. Koerting et A. Kupperman
J. Chem. Phys. 87, 3796, 1987
- (184)S. Taylor, D. Wilden et J. Comer
Chem. Phys. 70, 291, 1982
- (185)G.W. Robinson et V.E. Digioio
Can. J. Chem. Soc. 31, 1958

- (186)V.R. Rao et I.A. Rao
Indian. J. Phys. 28, 491, 1954
- (187)K.K. Innes et L.E. Gidding
J. Mol. Spectrosc. 7, 435, 1961
- (188)M. Noble et E.K.C. Lee
J. Chem. Phys. 81, 1632, 1984
- (189)M. Nobble, E.C. Apel et E.K.C. Lee
J. Chem. Phys. 78,n 2219, 1983
- (190)R.F. Borkman et D.R. Kearns
J. Chem. Phys. 44, 945, 1966
- (191)J. Heicklen
J. Am. Chem. Soc. 81, 3863, 1959
- (192)W.A. Noyes, G.B. Porter et J.E. Jolley
Chem. Rev. 56, 49, 1956



Résumé

Les réactions d'un plasma froid différé d'azote (PFDA) avec différents dérivés carbonylés, aliphatiques, sont étudiées par spectroscopie d'émission. Les molécules cibles choisies sont les dérivés carbonylés : Formaldéhyde (F), Acétaldéhyde (AcA), Acétone (Ac), Biacétyle (BA), Glyoxal (Gl), Méthylglyoxal (MeGl). Avec les monoaldéhydes F et AcA, il y a fragmentation de la molécule cible consécutive à l'attaque par les atomes $N(^4S)$ et formation des radicaux CHO : une dimérisation de ces derniers donne lieu à la formation de l'état 1A_u du Gl responsable de la transition $^1A_u-^1A_g$ de Gl. Le spectre de la réaction du PFDA avec le bialdéhyde Gl est caractérisé par la présence simultanée des transitions $^3A_u-^1A_g$ et $^1A_u-^1A_g$ de Gl. Dans la réaction du PFDA avec les dérivés mono et bicétonique (Ac et BA), seule la transition $T_1 \rightarrow S_0$ du composé carbonylé initial est observée. La molécule MeGl possédant à la fois une fonction aldéhyde et une fonction cétone a un comportement intermédiaire entre celui des aldéhydes et celui des cétones. Si MeGl est en excès, le comportement de ce dérivé dans le plasma est celui d'une cétone : seule la transition $T_1 \rightarrow S_0$ est observée. Si le PFDA est en excès, le comportement est celui d'une aldéhyde : les radicaux $CH_3CO\cdot$ résultant de la fragmentation de la molécule de MeGl par les atomes $N(^4S)$ se dimérisent pour former la molécule BA dont l'émission est alors caractérisée. Un schéma réactionnel global cohérent est proposé rendant compte de ces différentes observations spectroscopiques. La molécule BA s'avère être une sonde très sensible de la présence de $N_2(A)$ dans un milieu réactionnel. Un procédé de métallisation de polymère par plasma est décrit.

Mots clefs

PLASMA FROID DIFFERE D'AZOTE
DECHARGE MICROONDE
DERIVE CARBONYLE
NICKEL CARBONYLE

METALLISATION PAR PLASMA
TRANSFERT D'ENERGIE