

N° d'ordre : 2240

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE
LILLE - LILLE I
UFR DE PHYSIQUE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE de LILLE I

en

Lasers, Molécules, Rayonnement Atmosphérique

par

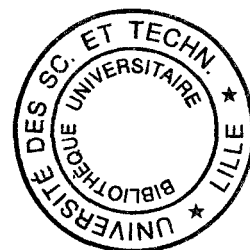
Bruno DELCROIX

*Spectroscopie et cinétique de radicaux d'intérêt
atmosphérique produits par photolyse laser*

Soutenue le 6 Mars 1998 devant la Commission d'Examen

Directeur de Thèse : M. Bogey

M. L. R. Sochet	Directeur de Recherche CNRS, Université de Lille 1	Président
M. G. Dorthe	Directeur de Recherche CNRS, Université de Bordeaux 1	Rapporteur
M. G. Guelachvili	Directeur de Recherche CNRS, Université de Paris Sud	Rapporteur
M ^{elle} . C. Fittschen	Chargée de Recherche CNRS, Université de Lille 1	Examinateur
M. A. Walters	Maître de Conférence, Université de Lille 1	Examinateur
M. M. Vervloet	Directeur de Recherche CNRS, Université de Paris Sud	Examinateur
M. M. Bogey	Directeur de Recherche CNRS, Université de Lille 1	Directeur de Thèse



A Carole,

Remerciements

Le travail de recherche présenté dans cette thèse a été effectué au Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications (CERLA) de Lille, dans les Laboratoires de Spectroscopie Hertzienne (LSH) et de Cinétique et Chimie de la Combustion (LC3). Il a été réalisé sous la direction de Messieurs Marcel BOGEY et Pascal DEVOLDER, Directeurs de Recherche au CNRS à l'Université de Lille 1, et je tiens à les remercier pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude. Je leur suis très reconnaissant de m'avoir permis d'être le premier lien physique de cette collaboration et d'avoir proposé ce sujet pluridisciplinaire, soutenu financièrement par une allocation de l'Ecole Doctorale "Sciences de la Matière et du Rayonnement".

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur L. R. SOCHET, Directeur du Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire pour les études cinétiques et pour avoir bien voulu présider mon jury de thèse.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur P. GLORIEUX, Directeur du Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, pour m'avoir accueilli dans son unité de recherche.

Je tiens aussi à remercier Monsieur G. GUELACHVILI, Directeur de Recherche au CNRS à l'Université de Paris Sud, d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse. Je lui suis très reconnaissant pour l'intérêt qu'il a montré envers ce travail.

Je remercie vivement Monsieur G. DORTHE, Directeur de Recherche au CNRS à l'Université de Bordeaux 1, qui a bien voulu prendre le temps de lire cette thèse à l'interface de la physique et de la chimie et a accepté d'être rapporteur.

C'est avec plaisir que je remercie Monsieur M. VERVLOET, Directeur de Recherche au CNRS à l'Université de Paris Sud, qui a bien voulu être membre du jury.

J'exprime ma gratitude à Monsieur A. WALTERS, Maître de Conférence à l'Université de Lille 1, pour les précieux conseils qu'il a pu m'apporter au cours de ces années de Diplôme d'Etudes Approfondies et de Thèse de Doctorat. Qu'il soit remercié pour m'avoir supporté toutes ces années.

Mes plus vifs remerciements à Mademoiselle Christa FITTSCHEN, Chargée de Recherche au CNRS à l'Université de Lille 1, qui m'a fait bénéficier de son expérience en FIL et m'a fait partager son enthousiasme pour la recherche et les voyages.

Madame C. DEMUYNCK m'a donné de précieux conseils pour la réalisation de ce manuscrit et la préparation de la soutenance. Je lui exprime mes respectueux remerciements.

Messieurs A. F. KRUPNOV et M. Yu. TRETAKOV, de l'Institut de Physique Appliquée de Nizhnii Novgorod, Russie, m'ont apporté leurs compétences pour la mise en place des sources submillimétriques ISTOK. Je les en remercie sincèrement.

Monsieur S. CIVIS, de l'Institut de Chimie Physique de Prague, Tchécoslovaquie, m'a fait bénéficier de son expérience en spectroscopie et je tiens à l'assurer de ma gratitude.

Je voudrais par ailleurs les remercier tous les trois pour la "dimension internationale" qu'ils ont donnée à ce travail et la possibilité qui m'a été donnée de perfectionner mon anglais.

Je suis également reconnaissant envers tous ceux qui ont contribué à ce travail ou qui ont apporté soutien moral et bonne humeur durant son déroulement et remercierai en particulier pour le LSH :

John QUIGUER et Mélynda HASSOUNA, pour leurs contributions respectives aux études spectroscopiques de SO et CH₃O,

Alain LECLUSE, pour ces nombreuses interventions sur le détecteur InSb,

pour le LC3 :

Benjamin HANOUNE et Béatrice, pour leur contribution à la synthèse du nitrite de méthyle CH₃ONO,

Christiane BAILLET et Arezki FADLI, pour les spectres de chromatographie phase gazeuse et infrarouge,

Nathalie GOMEZ, pour l'étude cinétique des réactions CH₃O + aldéhyde en tube à écoulement rapide, mais aussi pour sa bonne humeur et ses discussions "scientifiques".

Que tous les membres du LC3 trouvent ici le témoignage de ma reconnaissance pour leur accueil très sympathique, notamment "l'équipe du café" pour leur contribution à une ambiance amicale et détendue.

J'adresse également mes remerciements aux intervenants de la société Sopra; Jérôme BANIZETTE, Hervé BESAUCELE, Frédéric GONCALVES, et de la société Lumonics; Hans A. THIMEL pour m'avoir fait bénéficier d'une formation technique sur le laser à excimère.

Je remercie enfin Monsieur Alain THOREL, Maître de Recherche à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, pour m'avoir permis de terminer mon manuscrit et de préparer ma soutenance dans de bonnes conditions, malgré mon incorporation au Service National.

Table des Matières

Introduction	8
Chapitre I : Le spectromètre millimétrique et submillimétrique	11
<i>I.A. Les techniques de synthèse des espèces réactives</i>	11
I.A.1. La décharge électrique	11
I.A.2. La photolyse laser UV	12
<i>a.) Notions générales</i>	<i>12</i>
<i>b.) Caractéristiques du laser</i>	<i>12</i>
<i>c.) Couplage du laser au spectromètre</i>	<i>13</i>
c.1. Travaux antérieurs	13
c.2. Dispositif réalisé	14
<i>I.B. Le dispositif expérimental : le spectromètre</i>	17
I.B.1. Structure générale du spectromètre	17
<i>a.) Les sources micro-ondes</i>	<i>17</i>
<i>b.) La cellule d'absorption et de synthèse</i>	<i>17</i>
<i>c.) Le détecteur</i>	<i>18</i>
I.B.2. Principe de fonctionnement et développements du spectromètre	19
<i>a.) Stabilisation et balayage en fréquence des sources</i>	<i>19</i>
a.1. Cas des carcinotrons Thomson C.S.F.	19
a.2. Cas des carcinotrons I.S.T.O.K	21
<i>b.) Couplage des sources I.S.T.O.K. au spectromètre</i>	<i>22</i>
b.1. Mise en œuvre	22
b.2. Evaluation des pertes de puissance	27
b.3. Application : étude de NH ₃ dans le domaine térahertz	28
<i>c.) Perspectives</i>	<i>31</i>
<i>I.C. La chaîne de détection et de traitement du signal : acquisition de spectres "résolus dans le temps"</i>	33
I.C.1. Principe	33
I.C.2. Mise en œuvre	35
<i>a.) Oscilloscope Tektronix TDS 420</i>	<i>35</i>
<i>b.) Echantillonneur à deux voies</i>	<i>35</i>
I.C.3. Résultats	37
<i>a.) Comparaison des méthodes utilisant la résolution temporelle</i>	<i>37</i>
<i>b.) Comparaison des détections "moyennée" et "temporelle"</i>	<i>37</i>
Bibliographie	41

Chapitre II : Le dispositif de photolyse laser/ fluorescence induite par laser	43
II.A. La fluorescence : rappels spectroscopiques	43
II.B. Le dispositif expérimental	45
II.B.1. Le réacteur : description et utilisation	45
a.) Le réacteur	45
b.) Régulation des paramètres pression et température	45
c.) Les gaz	47
c.1. Gaz utilisés	47
c.2. Détermination de la concentration d'un gaz	48
II.B.2. Génération des radicaux	48
II.B.3. Détection des radicaux	48
II.B.4. Mesure de constantes de vitesse de réactions	49
a.) Mesure d'une constante de vitesse	51
b.) Dépendance de k avec la température, loi d'Arrhénius	53
c.) Courbe de "fall-off"	54
Bibliographie	56

Chapitre III : Etude spectroscopique du radical SO	57
III.A. Etude bibliographique	57
III.B. Etude de SO au laboratoire	61
III.B.1. Choix du précurseur pour la photolyse	61
a.) SO ₂	61
b.) Cl ₂ SO	62
III.B.2. Résultats expérimentaux	65
a.) Etude de SO	65
a.1. Conditions expérimentales	65
a.2. Résultats spectroscopiques	66
a.3. Détermination des constantes rotationnelles	70
a.4. Comparaison décharge électrique-photolyse laser	78
a.5. Compléments : détection en mode "vidéo" et durées de vie	79
b.) Travaux annexes : recherche de ClSO	84
b.1. Intérêts et travaux antérieurs	84
b.2. Conditions expérimentales et acquisition de spectres	86
b.3. Analyse des résultats et perspectives	88
III.C. Conclusion	94
Bibliographie	95

Chapitre IV : Etudes spectroscopiques et cinétiques du méthoxy CH ₃ O	98
IV.A. Présentation des radicaux alcoxy	98
IV.A.1. Les radicaux alcoxy	98
a.) Formation des radicaux alcoxy	98
b.) Dégradation des radicaux alcoxy	99
IV.A.2. Le radical méthoxy CH₃O	99
a.) Présentation	99
b.) Production de CH ₃ O	99
IV.B. Synthèse et caractérisation du précurseur CH₃ONO	101
IV.B.1. Synthèse du nitrite de méthyle CH₃ONO	101
IV.B.2. Caractérisation spectroscopique du nitrite de méthyle CH₃ONO	103
a.) Spectre UV	103
b.) Spectre infrarouge	103
c.) Spectre de chromatographie phase gazeuse	105
IV.B.3. Photodissociation du nitrite de méthyle CH₃ONO	105
IV.C. Etude cinétique de CH₃O	108
IV.C.1. Structure du radical CH₃O	108
IV.C.2. Détection du radical CH₃O	109
a.) Spectre d'excitation de CH ₃ O	109
b.) Spectre de fluorescence de CH ₃ O	112
IV.C.3. Etude de la réaction CH₃O + NO	112
a.) Discussion préliminaire et étude bibliographique	112
b.) Travaux antérieurs	114
c.) Résultats et analyses	117
c.1. Etude de la dépendance en pression de la réaction	117
c.2. Etude de la dépendance en température	122
IV.C.4. Etude de réactions d'abstraction	123
a.) Intérêt de l'étude	123
b.) CH ₃ O + C ₆ H ₁₂ et CH ₃ O + i-C ₄ H ₁₀	125
b.1. CH ₃ O + C ₆ H ₁₂	125
b.2. CH ₃ O + i-C ₄ H ₁₀	126
c.) Réactions CH ₃ O + aldéhyde	126
c.1. CH ₃ O + acétaldéhyde	126
c.2. CH ₃ O + formaldéhyde	128
c.3. Conclusions et perspectives	135
IV.D. Etude spectroscopique de CH₃O	138
IV.D.1. Travaux antérieurs	138

a.) <i>Théorie</i>	138
b.) <i>Travaux antérieurs</i>	139
IV.D.2. Etude spectroscopique de CH₃O produit par photolyse laser de CH₃ONO : Résultats expérimentaux et analyse	140
a.) <i>Conditions expérimentales</i>	140
b.) <i>Durée de vie du radical</i>	141
c.) <i>Intérêt de la détection "temporelle"</i>	141
d.) <i>Influence de la pression et de la position des portes de mesures</i>	141
e.) <i>Spectre rotationnel mesuré et analyse</i>	146
IV.E. Conclusion	151
Bibliographie	152
Conclusion	156

Liste des Figures

I. Le spectromètre millimétrique et submillimétrique

- Figure I.1. : Dispositif expérimental
Figure I.2. : Courbe de réponse du détecteur InSb
Figure I.3. : Stabilisation de la source Thomson C.S.F. et détection (Oscilloscope numérique)
Figure I.4. : Stabilisation de la source ISTOK et détection (Oscilloscope numérique)
Figure I.5. : Agencement du système 500 GHz-1,2 THz
Figure I.6. : Signal d'absorption de NH₃ à 1,2 THz
Figure I.7. : Principe de la détection temporelle
Figure I.8. : Stabilisation de la source et détection (Echantillonneur à deux voies)
Figure I.9. : Comparaison des méthodes utilisant la résolution temporelle
Figure I.10. : Comparaison des détections "moyennée" et temporelle

II. Le dispositif de photolyse laser/ fluorescence induite par laser

- Figure II.1. : Diagramme de Jablonski
Figure II.2. : Dispositif expérimental de photolyse laser/ Fluorescence induite par laser
Figure II.3. : Chronologie des événements en photolyse laser/ Fluorescence induite par laser
Figure II.4. : Schéma de principe de l'électronique de contrôle et d'acquisition
Figure II.5. : Courbe de "fall - off"

III. Etude spectroscopique du radical SO

- Figure III.1. : Structure du chlorure de thionyle Cl₂SO
Figure III.2. : Diagramme schématique de la photodissociation de Cl₂SO
Figure III.3. : Mesure du temps de décroissance T_{1/2}
Figure III.4. : Profils temporels des états électroniquement excités
Figure III.5. : Durées de vie des états vibrationnellement excités de SO a¹Δ
Figure III.6. : Comparaison des signaux détectés avec et sans amplificateur à détection synchrone
Figure III.7. : Structure théorique de ClSO
Figure III.8. : Comparaison des spectres acquis avec et sans laser de photolyse
Figure III.9. : Spectre expérimental des espèces paramagnétiques inconnues
Figure III.10. : Signaux d'absorptions transitoires caractérisant les espèces paramagnétiques inconnues

IV. Etudes spectroscopique et cinétique du méthoxy CH₃O

- Figure IV.1. : Synthèse du méthyle de nitrite CH₃ONO
Figure IV.2. : Spectre ultraviolet de CH₃ONO dans le cyclohexane
Figure IV.3. : Spectre infrarouge de CH₃ONO
Figure IV.4. : Spectre de chromatographie phase gazeuse de CH₃ONO
Figure IV.5. : Structure du méthoxy CH₃O
Figure IV.6. : Spectre d'excitation de fluorescence de CH₃O [SAN80]
Figure IV.7. : Spectre d'excitation et durée de vie de fluorescence de CH₃O
Figure IV.8. : Spectre d'émission de fluorescence de CH₃O

- Figure IV.9. : Récapitulatif des données de la littérature pour la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$
- Figure IV.10. : Mesure d'une constante de vitesse de réaction
- Figure IV.11. : Dépendance en pression de la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$
- Figure IV.12. : Dépendance en pression de la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$
- Figure IV.13. : Dépendance en température de la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$
- Figure IV.14. : Etude de la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{acétaldéhyde}$
- Figure IV.15. : Etude de la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{acétaldéhyde}$
- Figure IV.16. : Détermination de σ
- Figure IV.17. : Synthèse et dosage de CH_2O
- Figure IV.18. : Etude de la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{formaldéhyde}$
- Figure IV.19. : Etude de la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{formaldéhyde}$
- Figure IV.20. : Synthèse des résultats obtenus au LC3 pour les réactions du type $\text{CH}_3\text{O} + \text{aldéhyde}$
- Figure IV.21. : Profil temporel de CH_3O
- Figure IV.22. : Comparaison des techniques d'acquisition "moyennée" et "temporelle"
- Figure IV.23. : Influence de la pression
- Figure IV.24. : Influence de la position des portes de mesures
- Figure IV.25. : Spectre de CH_3O et structure hyperfine

Liste des Tables

I. Le spectromètre millimétrique et submillimétrique

- Table I.1. : Caractéristiques du laser Lumonics PM-848
Table I.2. : Caractéristiques du détecteur InSb
Table I.3. : Pertes de puissance du spectromètre
Table I.4. : Fréquences de transitions observées et calculées de la molécule d'ammoniac $^{14}\text{NH}_3$

II. Le dispositif de photolyse laser/ fluorescence induite par laser

III. Etude spectroscopique du radical SO

- Table III.1. : Processus de photodissociation de Cl_2SO
Table III.2. : Fréquences rotationnelles observées (MHz) de SO dans l'état $b^1\Sigma^+$
Table III.3. : Fréquences rotationnelles observées (MHz) de SO dans l'état $a^1\Delta$
Table III.4. : Fréquences rotationnelles observées (MHz) de SO dans l'état $X^3\Sigma^-$
Table III.5. : Coefficients de Dunham Y_{ij} (MHz) de SO dans l'état $b^1\Sigma^+$
Table III.6. : Coefficients de Dunham Y_{ij} (MHz) de SO dans l'état $a^1\Delta$
Table III.7. : Constantes moléculaires expérimentales (MHz) de SO dans l'état $X^3\Sigma^-$
Table III.8. : Durées de vie typiques de SO
Table III.9. : Fréquences de transitions (MHz) des espèces paramagnétiques inconnues

IV. Etudes spectroscopique et cinétique du méthoxy CH_3O

- Table IV.1. : Spectre UV de CH_3ONO dans le cyclohexane
Table IV.2. : Spectre infrarouge de CH_3ONO
Table IV.3. : Comparaison des paramètres de « fall-off »
Table IV.4. : Comparaison de la variation de k avec la température pour la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$
Table IV.5. : Comparaison des réactivités de CH_3O et OH
Table IV.6. : Fréquences expérimentales (MHz) de CH_3O dans l'état électronique fondamental

Introduction :

La Chimie est essentiellement l'étude des transformations de la matière. Un de ses objectifs consiste à identifier les produits de réaction et à déterminer le mécanisme de leur formation. Or, il est désormais reconnu que la plupart des processus chimiques impliquent des espèces intermédiaires à courte durée de vie. L'identification de ces dernières est une condition préalable pour comprendre parfaitement le mécanisme intime de la réaction globale.

Aussi, dans le cadre du **CERLA** (Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications), deux équipes du **LSH** (Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne) et du **LC3** (Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion) ont décidé de réunir leurs compétences tant en spectroscopie qu'en cinétique chimique pour développer un projet de recherche commun. Celui-ci a pour objet l'étude de radicaux, en particulier des espèces qui peuvent intervenir dans les processus chimiques complexes du milieu atmosphérique. Les informations obtenues en laboratoire pourraient permettre de tester la validité des modèles actuellement utilisés en chimie atmosphérique.

D'un point de vue méthodologique, les moyens actuels mis en oeuvre associent la méthode de production d'espèces réactives par photolyse laser UV à une détection dans le domaine (sub)millimétrique pour la caractérisation spectroscopique ou par fluorescence induite par laser pour les études de cinétique chimique.

La production en laboratoire de molécules réactives s'effectue habituellement au sein d'un plasma créé par décharge électrique. Cette méthode présente l'inconvénient majeur d'être peu sélective et ainsi de conduire à l'observation de spectres complexes, difficiles à analyser.

La photolyse laser UV semble par comparaison être un procédé beaucoup plus efficace pour rompre sélectivement les liaisons chimiques des molécules mères, simplifiant ainsi la chimie au sein du mélange gazeux et par conséquent l'interprétation des spectres expérimentaux.

Nous avons donc entrepris la mise en oeuvre du nouveau dispositif de photolyse laser du CERLA dédié pour l'instant aux mesures spectroscopiques : installation d'un nouveau laser à excimère, couplage de ce dernier au spectromètre micro-onde existant au LSH, et enfin développement et validation d'une technique de détection associée à l'absorption transitoire du radical dans le domaine des fréquences (sub)millimétriques.

Un tel système allie la sélectivité et la puissance du laser comme source photolytique, à la haute résolution de la spectroscopie micro-onde, qui peut également permettre d'observer un radical dans un état électroniquement et/ ou vibrationnellement excité spécifique. Ces

mesures conduiront à des informations précises et détaillées sur la structure de l'espèce transitoire.

Les domaines spectraux d'investigations ont suivi l'évolution des techniques. Ainsi, la spectroscopie haute résolution a pu être étendue au domaine submillimétrique grâce à des techniques de multiplication de la fréquence de la source et de détection du rayonnement à l'aide de cristaux semi-conducteurs spécifiques, tel que l'antimoniure d'indium refroidi à la température de l'hélium liquide.

L'installation au LSH de nouvelles sources russes ISTOK, couvrant le domaine de fréquences 530-1250 GHz, a été réalisée afin de répondre à un besoin d'extension de la connaissance du spectre des espèces étudiées et ainsi de pouvoir déterminer les constantes moléculaires avec une plus grande précision en particulier pour les molécules légères.

Les études de cinétique chimique de ces radicaux sont pour l'instant effectuées au LC3 à l'aide d'un dispositif couplant photolyse laser et fluorescence induite par laser.

Le Chapitre I, divisé en trois parties, traitera de la mise au point du *dispositif de photolyse laser couplé à une détection micro-onde*, employé pour les mesures spectroscopiques au LSH.

La première partie présentera les techniques de synthèse des espèces réactives utilisées au LSH. Des considérations complémentaires telles que l'étude du couplage du laser au spectromètre seront développées.

La deuxième partie décrira le spectromètre millimétrique et submillimétrique, en insistant plus particulièrement sur l'installation des nouvelles sources submillimétriques ISTOK d'origine russe. Les performances de l'appareillage seront illustrées par l'observation de transitions de l'ammoniac dans le domaine térahertz.

La dernière partie montrera la mise en œuvre de la chaîne de détection et de traitement du signal adapté à l'émission pulsée du laser. On détaillera notamment les avantages apportés par cette dernière.

Le Chapitre II sera consacré à la description du *dispositif de photolyse laser couplé à une détection par fluorescence induite par laser (PL/ FIL)*, utilisé pour les mesures cinétiques au LC3.

Dans le Chapitre III, nous effectuerons une étude spectroscopique approfondie du monoxyde de soufre SO , un radical produit par photolyse du chlorure de thionyle Cl_2SO . Le spectre de SO est partiellement connu dans le domaine millimétrique et il présente l'avantage de pouvoir être produit indifféremment par photolyse laser UV et par décharge électrique.

Aussi, son étude permettra de tester le dispositif développé au LSH, de compléter les mesures spectroscopiques, et aussi de confronter les performances des deux méthodes de production.

Le bilan de la recherche du *radical CISO*, issu de la photolyse du même précurseur et pour lequel nous disposons de très peu d'informations, sera également présenté.

Enfin, dans le Chapitre IV, nous étudierons le *méthoxy* CH_3O , un radical d'intérêt atmosphérique, en utilisant les moyens mis en commun au sein du CERLA.

Nous présenterons d'abord les processus de synthèse et de caractérisation du précurseur : le nitrite de méthyle (CH_3ONO).

Nous exposerons ensuite les résultats obtenus sur le radical CH_3O , produit par photolyse laser UV de CH_3ONO , tant d'un point de vue spectroscopique que cinétique.

Outre l'aspect purement spectroscopique, cette étude nous permettra de valider le système développé sur un radical polyatomique.

Sur le plan cinétique, nous nous attacherons à mesurer les constantes de vitesse de la réaction $CH_3O + NO$, qui intervient dans des études de laboratoire, et celles de réactions d'abstraction du type $CH_3O + \text{aldéhyde}$.

Chapitre I :

**Le spectromètre millimétrique et
submillimétrique**

Le domaine micro-onde est la région du spectre électromagnétique comprise entre l'infrarouge et les ondes radio. Il correspond à la gamme de fréquences 1 GHz-1000 GHz, soit des longueurs d'ondes comprises entre 30 cm et 0,3 mm, couvrant ainsi les domaines millimétrique et submillimétrique [GOR84].

La spectroscopie dans les domaines millimétrique et submillimétrique se révèle être une technique très puissante pour la caractérisation de molécules, la détermination de leurs structures moléculaires précises et la compréhension de leurs propriétés chimiques. Ces structures moléculaires permettent par ailleurs de comparer les différents niveaux de calculs "ab initio".

Le groupe "Espèces Réactives" du Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne s'est spécialisé depuis de nombreuses années dans l'observation par spectroscopie haute résolution d'espèces réactives (radicaux libres, ions moléculaires ...). Leur synthèse était jusqu'alors réalisée par décharge électrique au sein d'un plasma ou à l'aide de techniques chimiques. Ces méthodes de production sont très efficaces, bien adaptées à la spectroscopie haute résolution, et sont à l'origine de la détection d'un grand nombre de molécules réactives. Le principal inconvénient de la décharge électrique est sa non-sélectivité qui induit la production simultanée d'un grand nombre de molécules et donc une densification du spectre observé. Ceci complique énormément l'analyse.

Nous avons donc envisagé une méthode de production d'espèces réactives plus sélective, la photolyse laser UV, la détection étant faite par spectroscopie (sub)millimétrique.

I.A. Les techniques de synthèse des espèces réactives

I.A.1. La décharge électrique

L'utilisation d'une décharge électrique pour la production d'espèces réactives est bien maîtrisée dans notre groupe.

Le principe est le suivant : un potentiel élevé est appliqué entre deux électrodes situées aux extrémités d'un tube en pyrex contenant les gaz sous basse pression ($5 \cdot 10^{-3}$ à 10^{-1} mbar). Il accélère les électrons, et ceux-ci provoquent par collisions l'excitation, l'ionisation, et/ou la dissociation des atomes et des molécules présents au sein de la cellule de synthèse. Cette décharge permet donc la synthèse de molécules diverses, notamment des espèces très réactives telles que des ions et des radicaux libres.

Cette décharge n'est pas spatialement homogène mais comporte deux zones principales qui présentent chacune des caractéristiques particulières. La "colonne positive",

située côté anode, est caractérisée par un champ électrique uniforme moyen, alors que dans la “lueur négative”, qui occupe un volume faible située côté cathode, le champ électrique est très faible et la densité électronique est beaucoup plus forte que dans la colonne positive. La “colonne positive” est généralement utilisée dans le cas d’études de radicaux et de molécules instables. On travaille dans la “lueur négative”, étendue par un champ magnétique axial, pour l’étude d’ions positifs non-paramagnétiques, en particulier les formes protonées de molécules stables.

Cette technique de synthèse est très efficace, et de nombreuses molécules ont pu être ainsi produites et identifiées au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne comme par exemple Si_2H_2 [COR92], C_2H_3^+ [BOG92] et H_2SiO ([BAI94] [DEL96]). Malheureusement, la chimie au sein de la cellule est extrêmement complexe et l’analyse des spectres se révèle souvent très compliquée compte tenu de la non-sélectivité de la décharge électrique.

I.A.2. La photolyse laser UV

a.) Notions générales

La plupart des réactions photochimiques sont initiées par l’absorption d’un quantum de lumière $h\nu$ par des atomes ou des molécules. La dissociation d’une molécule peut se produire quand l’énergie du photon $h\nu$ est supérieure à son énergie de dissociation D_0 .

La photolyse laser UV présente de multiples avantages. Tout d’abord, le laser dissocie les liaisons interatomiques du précurseur de manière sélective, ce qui simplifie la chimie au sein de la cellule. Ensuite, il est possible de former des molécules réactives “lourdes”, qui seraient détruites dans une décharge électrique. Enfin, l’utilisation de la nature pulsée du laser permet d’étudier la cinétique de l’espèce réactive.

De plus, l’utilisation d’un laser présente plusieurs intérêts. D’une part, une énergie importante peut être disponible afin de produire l’espèce réactive en concentration suffisante pour être détectée, même pour des fréquences d’émission élevées. D’autre part, les caractéristiques spatiales du faisceau, notamment sa directivité et ses propriétés de focalisation, favorisent l’optimisation du couplage rayonnement UV-cellule en photolyse laser.

b.) Caractéristiques du laser

Le laser utilisé comme source photolytique est un laser à excimères Lumonics PM-848, acquis fin 1994 dans la cadre du Centre d’Etudes et de Recherches Lasers et Applications (CERLA).

Un excimère, contraction des mots anglo-saxons “excited dimers” est un dimère qui possède des états électroniques excités associatifs, et un état fondamental dissociatif [MAI90]. L’interaction entre un atome A dans son état fondamental et un atome B* dans un de ses premiers états excités peut donner naissance à un état moléculaire excité stable. Ce type d’interaction peut exister entre un atome de gaz rare et un halogène (KrF*, XeCl*, ...).

Les lasers à excimères sont une famille de lasers pulsés émettant dans le domaine ultraviolet. La source de l’émission est une décharge électrique rapide dans un mélange haute pression (4500 mbar ici) de gaz rare (Krypton, Argon ou Xénon) et d’halogène (F₂ ou HCl). La combinaison particulière de gaz rare et d’halogène détermine la fréquence d’émission.

Les longueurs d’onde disponibles sont:

ArF	193 nm	KrF	248 nm
XeCl	308 nm	XeF	351 nm

Les spécifications du laser pour les mélanges ArF et KrF sont données Table I.1.:

Mélange		ArF	KrF
Longueur d’onde	nm	193	248
Energie par impulsion	mJ	230	450
Puissance moyenne	W	30	80
Taux de répétition maximal	pps	200	200
Durée de l’impulsion (FWHM)	ns	12-20	12-20
Dimensions du faisceau (H×L) (FWHM)	mm	8-12 × 25	8-12 × 25
Divergence du faisceau (H×L)	mrad	1 × 3	1 × 3

Table I.1. : Caractéristiques du laser Lumonics PM-848

c.) Couplage du laser au spectromètre

c.1. Travaux antérieurs

Les dispositifs à photolyse laser UV couplés à une détection infrarouge sont assez répandus ([PET83] [KAN88] [SEA92]).

Hirota et col. ([BUT85] [KAN85] [KAN88]) introduisaient le faisceau UV à travers une fenêtre en quartz dans une cellule à réflexions multiples pour la spectroscopie infrarouge. La configuration géométrique était la suivante : si l’axe qui relie les deux miroirs de réflexion est appelé z, l’onde IR se propage dans le plan y-z ou plan horizontal. Le faisceau UV traverse la cellule avec un angle d’environ 1° avec z, entrant juste au dessus du miroir d’entrée et

passant juste au dessous du second miroir. Après le passage à travers la cellule, le faisceau IR est focalisé par une lentille ZnSe sur le détecteur HgCdTe.

Petek et col. [PET83] utilisaient un dispositif différent. Les faisceaux UV et IR se recouvraient avant d'entrer dans la cellule et se séparaient après en être sortis grâce à deux miroirs en saphir, qui réfléchissaient l'UV et transmettaient l'IR. Le rayonnement IR était ensuite focalisé par une lentille en CaF₂ sur le détecteur.

Les dispositifs à photolyse laser UV couplés à une détection micro-onde sont beaucoup plus rares ([KOL85] [END87]).

Hirota et col. [END87] utilisaient une cellule d'absorption fermée à une extrémité par une fenêtre en silice fondue, qui était une lentille concave et qui élargissait le faisceau UV de manière à irradier au maximum l'intérieur de la cellule. D'un point de vue géométrique, l'onde millimétrique se propageait suivant l'axe de la cellule alors que le faisceau UV était introduit avec un angle très faible par rapport à ce même axe.

c.2. Dispositif réalisé

Le dispositif expérimental retenu pour nos expériences est décrit Figure I.1.

Le rayonnement UV, issu du laser à excimères, est émis parallèlement à l'axe de la cellule. Le faisceau arrive perpendiculairement à l'axe de la cellule après avoir traversé un prisme à réflexion totale en MgF₂. Ce prisme, métallisé sur la face arrière, a des faces carrées de 2,5 cm de côté.

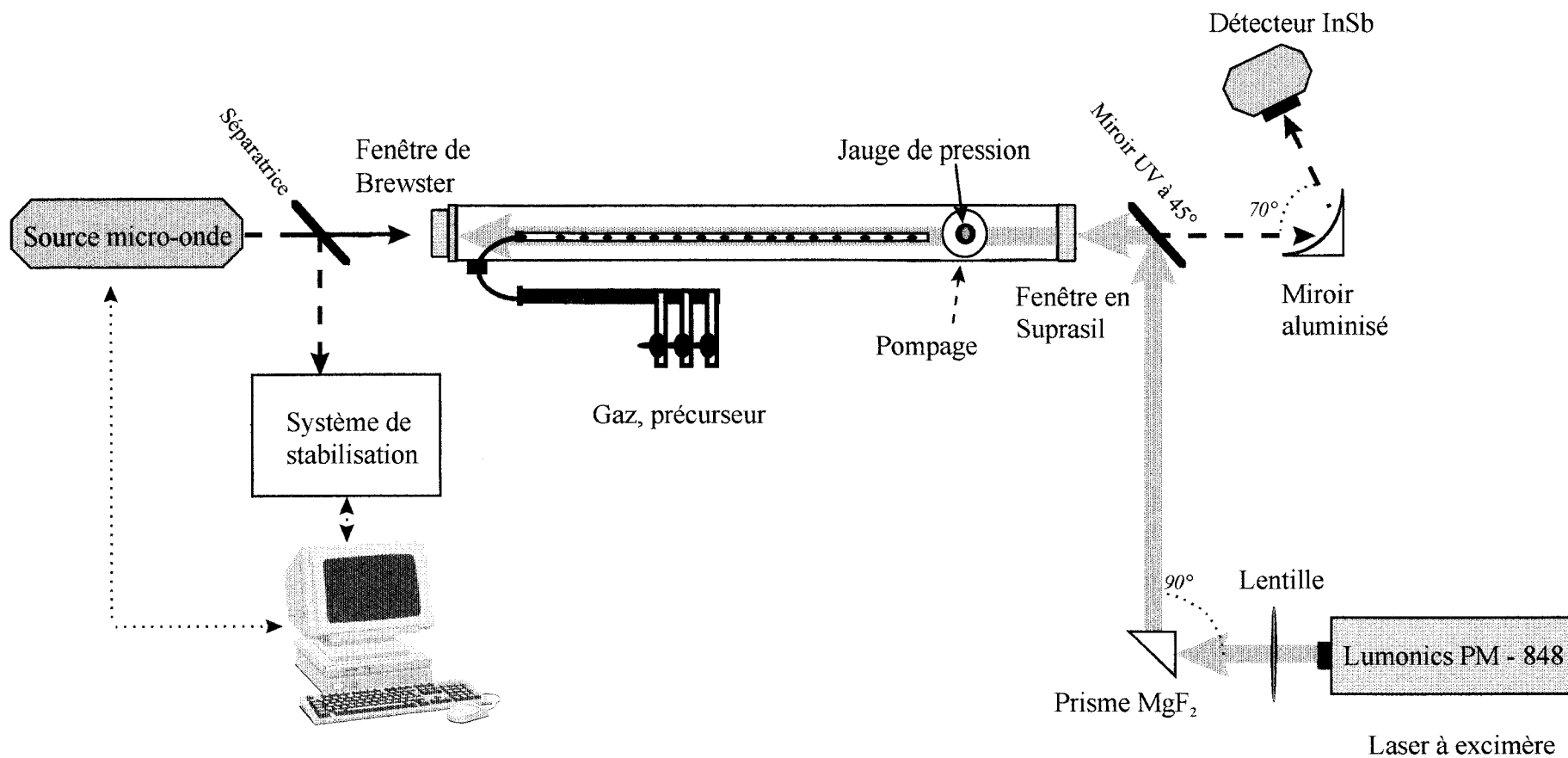
Le miroir réflecteur à 45° en Suprasil, placé près de la sortie de la cellule, permet de combiner transmission de l'onde (sub)millimétrique vers le détecteur, et réflexion du faisceau UV issu du prisme vers la cellule. Les caractéristiques du miroir traité $\lambda = 193$ nm sont un taux de réflexion de 94% à 98% et un diamètre d'environ 50 mm.

Un alignement correct du faisceau UV, dont le profil est rectangulaire, repose sur deux conditions. D'une part, il faut que celui-ci soit colinéaire avec le faisceau sonde (sub)millimétrique. D'autre part, ses dimensions doivent être inférieures au diamètre de la cellule sur tout le trajet du faisceau.

La cellule de synthèse est fermée à une extrémité par une fenêtre en Suprasil, qui assure à la fois le couplage du faisceau UV à la cellule de réaction et l'étanchéité de cette dernière. Cette fenêtre a un diamètre de 90 mm et une épaisseur de 6 mm. Le Suprasil est un matériau qui se caractérise par une transmission de 90% à 193 nm. L'autre extrémité de la cellule est fermée par une fenêtre en téflon qui permet d'éviter la propagation du laser à l'extérieur.

L'adjonction d'une lentille (focale 1,2 m) à la sortie du laser, permet un meilleur ajustement du faisceau laser avec les éléments optiques et la cellule de réaction.

Figure I.1.: Dispositif expérimental



Les éléments optiques utilisés pour le couplage du faisceau UV au spectromètre (fenêtre en Suprasil, miroir réflecteur à 45°) ne sont que partiellement transparents aux micro-ondes, ce qui conduit à des pertes de puissance (sub)millimétrique. L'importance de ces pertes est discutée au paragraphe *B.2.b.2.* du *Chapitre I.*

I.B. Le dispositif expérimental : le spectromètre

I.B.1. Structure générale du spectromètre

Le spectromètre (sub)millimétrique comporte trois éléments principaux : la source micro-onde, la cellule de synthèse et d'absorption et le détecteur (Figure I.1.). Ce système comporte différentes configurations, fonctions du type de source utilisée.

a.) Les sources micro-ondes

Les sources disponibles au laboratoire sont:

⇒ des klystrons reflex (Varian) et des diodes Gunn (Millitech) qui couvrent la gamme 60-80 GHz et dont les puissances typiques sont respectivement 200 mW et 50 mW.

Les klystrons sont utilisés pour la génération d'harmoniques par un multiplicateur commercial (Custom Microwave) équipé de diodes Schottky (Farran Technology).

⇒ deux carcinotrons Thomson CSF qui couvrent respectivement la gamme 340-405 et 405-470 GHz avec une puissance typique de 20 mW.

⇒ de nouveaux carcinotrons de fabrication russe, développés par la société ISTOK, qui couvrent la gamme 530-1250 GHz. La puissance délivrée diminue avec la fréquence d'utilisation et varie typiquement de 10 à 1 mW.

b.) La cellule d'absorption et de synthèse

La cellule de réaction est un cylindre en pyrex de 5 cm de diamètre et de 2,75 mètres de longueur. L'une de ses extrémités est équipée d'une fenêtre en téflon inclinée à l'angle de Brewster (angle d'incidence = 55°) qui assure son étanchéité. Cette fenêtre permet d'éviter la réflexion directe des ondes entre les extrémités de la cellule, et donc de réduire le taux d'ondes stationnaires. Elle assure également une transmission optimale du faisceau polarisé linéairement issu des carcinotrons. L'autre extrémité est fermée soit par une fenêtre en Suprasil pour des études en photolyse laser, soit par une fenêtre en téflon inclinée à l'angle de Brewster lorsque les molécules étudiées sont produites par décharge électrique.

L'introduction des gaz au sein de la cellule s'effectue par l'intermédiaire d'un tube de verre d'une longueur de 2 mètres et d'un diamètre de 5 millimètres placé sur l'axe de la cellule. Celui-ci, percé d'orifices de différents diamètres sur l'ensemble de sa longueur, permet une répartition uniforme des gaz au sein de la cellule.

L'action du laser (ou de la décharge) conduit à la destruction du précurseur (ou des gaz) initialement présent(s) dans la cellule. Il est donc nécessaire de travailler en flux, afin de compenser la consommation des gaz et d'entretenir les processus chimiques de production.

Ceci est réalisé par l'utilisation d'un groupe de pompage placé en bout de cellule. Celui-ci comporte deux pompes; une pompe primaire à palettes (débit 30 m³/h) montée en série avec une pompe secondaire à diffusion d'huile (débit 900 l/s). L'ensemble est caractérisé par une pression limite dans la cellule de l'ordre de 10⁻⁵ mbar. Les pressions partielles des gaz sont ajustées au moyen de vannes à aiguilles.

Les pressions totales sont comprises typiquement entre 5.10⁻³ et 10⁻¹mbar. Au dessus de cette limite, l'élargissement collisionnel devient important, ce qui limite la résolution en fréquence. La recombinaison de l'espèce étudiée est par ailleurs facilitée. Pour des pressions plus faibles, la concentration est insuffisante pour permettre une détection aisée des transitions.

c.) Le détecteur

Le détecteur utilisé est un détecteur incohérent InSb de QMC instruments. C'est un bolomètre à électrons chauds intégré dans un cryostat à refroidissement par hélium liquide (T= 4,2 K). Une seconde enveloppe refroidie à l'azote liquide permet de retarder le réchauffement interne. Le principe de ce type de détecteur est le suivant: lorsque l'onde incidente frappe le cristal, les électrons libres absorbent les radiations et augmentent ainsi leur température moyenne T_e. Il en résulte une augmentation de leur mobilité (proportionnelle à T_e^{3/2}) qui se traduit par une variation de la conductivité électrique de l'élément détecteur. La faible valeur du temps de relaxation (environ 10⁻⁷ seconde) permet une détection sensible et rapide dans les domaines millimétrique et submillimétrique.

Les caractéristiques du détecteur à Antimoniure d'Indium utilisé sont données Table I.2. La Figure I.2. montre la courbe de réponse en fonction de la fréquence de la source.

température	4,2 K
NEP (élec.)	0,33.10 ⁻¹² W.Hz ^{-1/2}
NEP (opt.)	0,90.10 ⁻¹² W.Hz ^{-1/2}
Réponse (D.C.)	8,6 kV.W ⁻¹
Réponse (opt.)	3,3 kV.W ⁻¹
N _M (système)	3,0 nV.Hz ^{-1/2}
A Ω	0,2 sterad. cm ²
Bande passante	5 Hz-1 MHz

Table I.2. : Caractéristiques du détecteur InSb (Notice OMC)

La NEP ("Noise Equivalent Power") est définie comme la puissance d'entrée nécessaire pour obtenir un rapport signal sur bruit (S/ N) égal à l'unité, pour une bande passante de post-détection de 1 Hz.

Le paramètre Réponse (D.C.) caractérise la réponse électrique du détecteur indépendamment de l'arrangement optique ou des filtres. Dans ces conditions, la NEP est définie par : $NEP(\text{élec.}) = N_M / \text{Rép.}(\text{D.C.})$ avec N_M la valeur mesurée du bruit du détecteur.

La performance optique du détecteur est caractérisée par : $NEP(\text{opt.}) = N_M / \text{Rép.}(\text{opt.})$.

Le paramètre A caractérise la surface du détecteur et Ω est l'angle de vue dans l'espace.

La sensibilité du spectromètre est voisine de $5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ à 360 GHz [COR94].

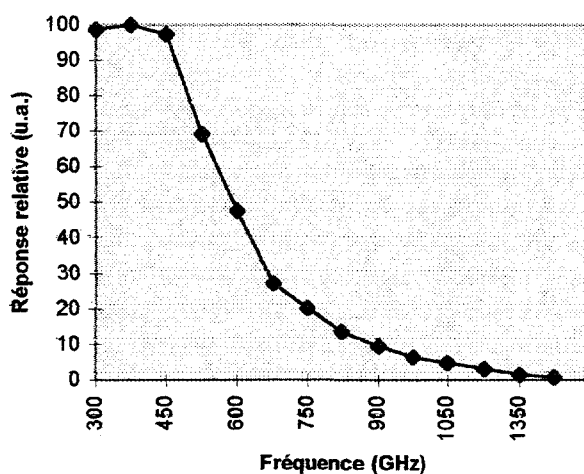


Figure I.2. : Courbe de réponse du détecteur InSb (Notice OMC)

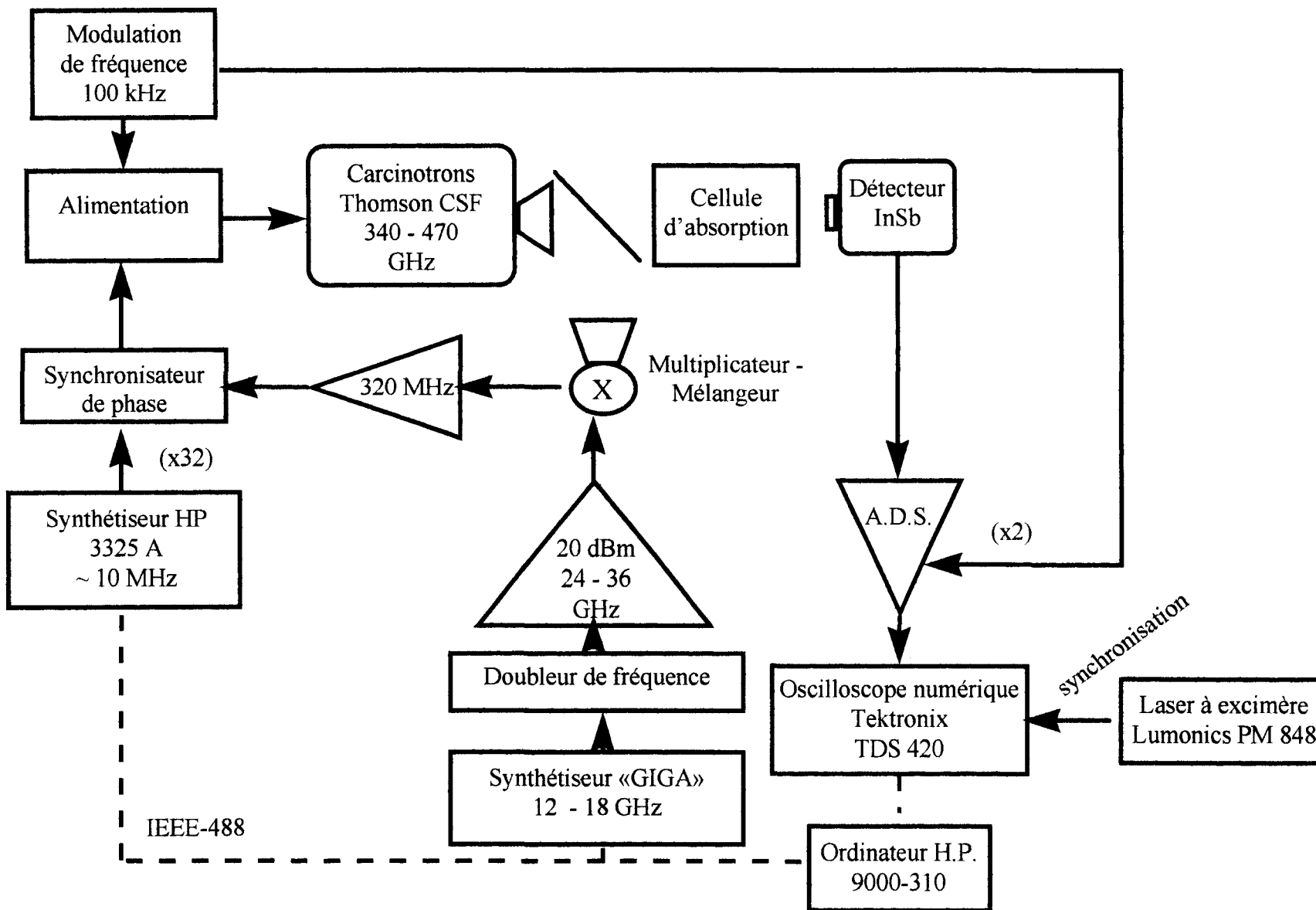
I.B.2. Principe de fonctionnement et développements du spectromètre

a.) Stabilisation et balayage en fréquence des sources

a.1. Cas des carcinotrons Thomson C.S.F.

La stabilisation des carcinotrons Thomson C.S.F. est obtenue par verrouillage de phase entre sa fréquence fondamentale F_s et l'harmonique N d'une source servant de référence (Figure I.3.). Cette référence est ici un synthétiseur 12-18 GHz (Giga Instruments) de fréquence F_g , lui-même asservi à un étalon d'une excellente précision et stabilité. Une fraction de l'onde issue du carcinotron est prélevée grâce à un polariseur à grille (cf. § b.1.) interposé à la sortie du cornet émetteur. Cette onde est alors focalisée par une lentille de téflon, puis dirigée vers le mélangeur par un cornet. Le passage en guide du signal issu du synthétiseur

Figure I.3.: Stabilisation de la source Thomson CSF et détection (Oscilloscope numérique)



Giga est réalisé à la sortie d'un amplificateur-doubleur (Millitech) dont le gain atteint 20 dB dans la gamme 20-40 GHz. La multiplication et le mélange sont réalisés au niveau d'une diode Schottky placée dans une monture à guides croisés (Custom Microwave). Le signal de contre réaction de la boucle d'asservissement est lié à l'écart de phase entre le battement ($F_s - 2NF_g$) fourni par le mélangeur, et un second signal de référence à 320 MHz. Ce dernier est obtenu par multiplication par 32 de la fréquence F_{hp} fixée à 10 MHz d'un synthétiseur HP3325A (Hewlett-Packard). La fréquence générée par la source stabilisée est donc donnée par :

$$F_s = 2NF_g + 32 F_{hp}$$

Un balayage de quelques dizaines de MHz du carcinotron autour de la fréquence centrale F est obtenu par variation de F_{hp} autour de la valeur 10 MHz, F_g restant fixe. Dans ce cas, la bande passante de l'amplificateur sélectif utilisé en sortie de mélangeur impose une limitation du balayage en fréquence à 50 MHz. L'informatisation du système, pilotage et traitement du signal, nous permet d'effectuer un balayage sur une gamme plus étendue. L'intervalle de fréquences est alors découpé en blocs. A l'intérieur de chaque bloc, le principe est le même que celui décrit précédemment, à ceci près que le passage d'un bloc à l'autre s'effectue par variation de F_g .

La sensibilité du spectromètre est limitée par la pente de la ligne de base due à la figure d'ondes stationnaires. Une modulation rapide f de la fréquence de la source, de l'ordre de 40 à 100 kHz, associée à une détection synchrone à $2f$, permet de minimiser la figure d'ondes stationnaires. La détection à $2f$ donne un signal en forme de dérivée seconde de la raie.

a.2. Cas des carcinotrons I.S.T.O.K

Le Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne a acquis courant 1995 de nouvelles sources submillimétriques de fabrication russe, développées par la société ISTOK Research and Production. Ces carcinotrons disposent d'une alimentation spécifique réalisée par Hydrolab, à Nizhnii Novgorod, et permettent de couvrir la gamme 530 GHz-1,2 THz.

L'intérêt de telles sources est important : ce domaine en pleine expansion permet de faire le lien entre les domaines millimétrique et infrarouge, en donnant un accès aisé à l'infrarouge lointain. Ce type de matériel pourtant utilisé avec succès dans les pays de l'est depuis quelques décennies ([KRU70] [KRU76] [KIS85]), n'est commercialisé hors de la Russie que depuis quelques années. Ainsi, à notre connaissance, deux autres équipes disposent d'une telle technologie à ce jour hors des pays de l'est, celle de Winnewisser à Cologne (Allemagne) ([WIN94] [KLA94] [BEL95] [KLA96]) et celle de De Lucia dans l'Ohio (Etats-Unis) [PET97]. Bénéficier d'un tel dispositif constitue donc un atout non négligeable sur le plan international.

La stabilisation de ces sources est obtenue par verrouillage de phase entre leur fréquence fondamentale F_s et l'harmonique N d'une source servant de référence (Figure I.4.). Cette référence est ici un synthétiseur de fréquences KVARZ, conçu à l'Institut de Mesures Electroniques de Nizhnii Novgorod. Ce synthétiseur 78-118 GHz est asservi à un étalon d'une excellente précision et stabilité assurant l'étalonnage de sa fréquence F_{synt} . Ainsi, la précision relative du synthétiseur de fréquences est $\Delta\nu/\nu = 10^{-8}$, ce qui correspond à une précision absolue de 9 kHz à 900 GHz.

Une fraction de l'onde issue du carcinotron est prélevée grâce à un polariseur à grille interposé à la sortie du cornet émetteur. Cette onde est alors renvoyée sur un multiplicateur-mélangeur, développé par l'Institut de Physique Appliquée de Nizhnii Novgorod. Ce système est constitué d'une diode Schottky de structure planaire placée au foyer d'un miroir parabolique, éclairé par l'onde submillimétrique.

Le signal de contre réaction de la boucle d'asservissement est lié à l'écart de phase entre le battement ($F_s - NF_{\text{synt}}$) fourni par le mélangeur, et un second signal de référence à 320 MHz. Comme précédemment, ce dernier est obtenu par multiplication par 32 de la fréquence F_{hp} fixée à 10 MHz d'un synthétiseur HP3325A (Hewlett-Packard). La fréquence générée par la source stabilisée est donc donnée par :

$$F_s = NF_{\text{synt}} + 32 F_{\text{hp}}$$

Les techniques de balayage et de détection présentées pour les carcinotrons Thomson C.S.F. restent valables ici.

b.) Couplage des sources I.S.T.O.K. au spectromètre

b.1. Mise en oeuvre

Les impératifs de couplage sont de deux types : d'une part la puissance qui arrive sur le multiplicateur-mélangeur doit être suffisante pour l'asservissement en phase, d'autre part les pertes doivent être minimales au niveau de la cellule de réaction.

- *Couplage source-système de stabilisation*

Le multiplicateur-mélangeur est connecté directement au synthétiseur de fréquence KVARZ. L'ensemble est positionné sur un support de telle manière que le miroir parabolique du mélangeur soit juste au dessus de la sortie du cornet du carcinotron, perpendiculairement au plan défini par les axes du cornet et de la cellule (Figure I.5.). Ce dispositif permet de réduire les pertes par propagation avant le multiplicateur-mélangeur.

Figure I.4.: Stabilisation de la source ISTOK et détection (Oscilloscope numérique)

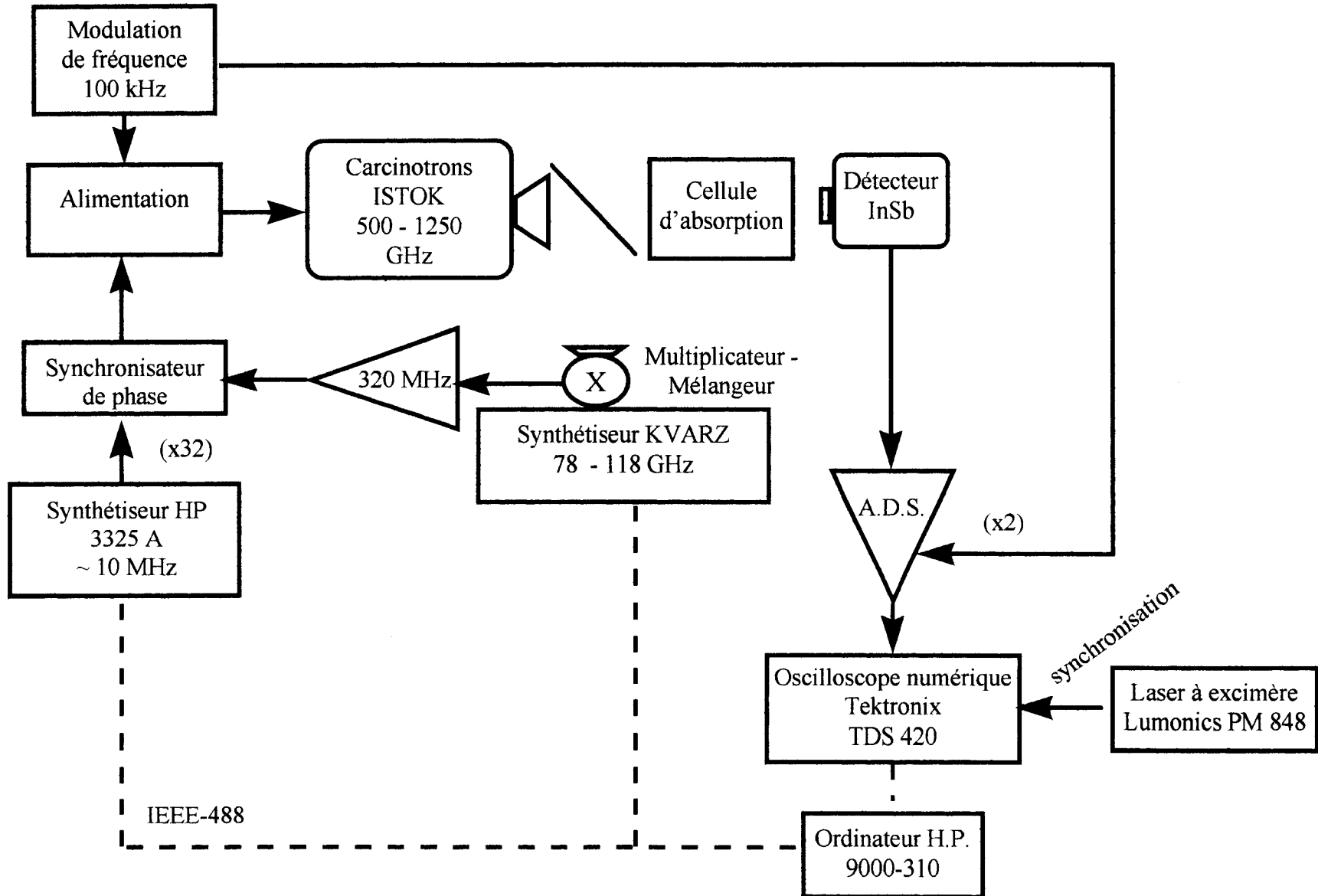
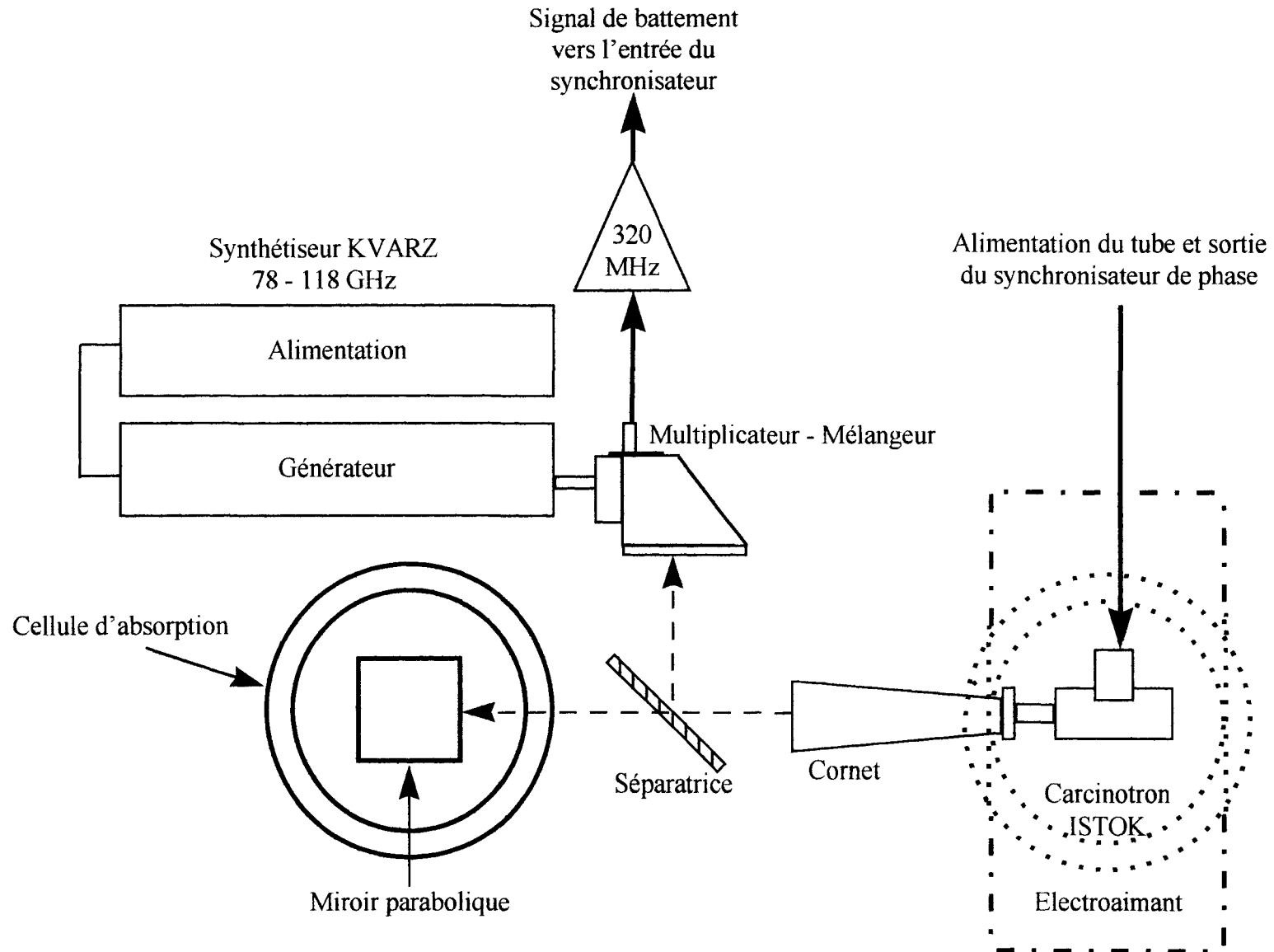


Figure I.5.: Agencement du système 500 GHz - 1,2 THz



Une séparatrice, inclinée à 45° par rapport à ce plan permet de renvoyer une partie de l'onde submillimétrique vers le mélangeur. Cette séparatrice est un polariseur à grille, c'est à dire un assemblage de fils tendus périodiquement dans un plan, et collés sur un cadre. La disposition de ces fils assure la réflexion des composantes du champ électrique E qui leur sont parallèles, et la transmission des composantes perpendiculaires à ces fils.

Le polariseur à grille développé au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne comporte 80 fils/cm de tungstène recouverts d'or d'un diamètre de $25 \mu\text{m}$, disposés dans un cadre de profil carré de 10 cm de côté. Ses caractéristiques résultent des limitations imposées par les contraintes mécaniques propres aux matériaux utilisés.

Pour des fréquences inférieures à 250 GHz, la grille permet d'obtenir des performances optimales [MIL93].

Pour des fréquences comprises entre 250 et 650 GHz, le nombre de fils/cm est inférieur aux 120 fils/cm conseillés [MIL93], mais reste cependant satisfaisant. De plus, nous disposons dans la gamme des carcinotrons Thomson C.S.F. d'une ressource de puissance importante qui nous préserve de toute perte due à la grille. Ainsi, les spécificités de la séparatrice sont suffisantes, et celle-ci constitue une bonne alternative à l'achat d'un modèle commercial coûteux.

Pour des fréquences supérieures à 650 GHz, le nombre de fils recommandé est de 160 fils/cm [MIL93], soit deux fois plus que sur notre grille. Dans ces conditions, la sélectivité du polariseur est moins élevée, mais son utilisation semble acceptable.

Un support spécialement adapté permet une rotation du polariseur dans son plan, afin d'ajuster la proportion onde transmise / onde réfléchi.

Le rayonnement transmis est alors collecté par un miroir parabolique dont l'angle hors d'axe est de 90° , la distance focale de 150 mm et la surface utile d'environ $4,5 \text{ cm} \times 5,5 \text{ cm}$. Ce dernier renvoie l'onde submillimétrique vers la cellule de telle sorte que le diamètre du faisceau soit ajusté au diamètre de la cellule à son entrée.

Cette configuration permet en outre d'optimiser indépendamment les puissances reçues par le mélangeur et le détecteur.

- *Couplage source-cellule*

L'étude de la propagation d'un faisceau gaussien à l'intérieur d'un guide d'onde circulaire surdimensionné est particulièrement importante pour optimiser le couplage onde-cellule en spectroscopie. Le problème majeur est de réduire les pertes à l'entrée et au travers du guide, ce qui nécessite donc de caractériser le faisceau incident. Le tube en pyrex de la cellule d'absorption se comporte comme un guide d'onde diélectrique circulaire de longueur $L=2,75 \text{ m}$ et de rayon $R=2,5 \text{ cm}$. Le pyrex est un matériau dont la conductivité superficielle est très faible. Il est d'ailleurs utilisé dans la fabrication d'isolateurs.

Le couplage entre l'onde incidente et ce guide est optimal lorsque le rayon de ceinture w_{cell} du faisceau gaussien à l'entrée du guide est tel que :

$$\frac{w_{cell}}{R} = 0,0399 \ln q + 0,806 \quad \text{[BEL89]}$$

Le paramètre q est défini pour un guide de conductivité négligeable par :

$$q = \frac{v_1^2 + 2}{v_1} \times \frac{L}{k^2 R^3} \quad \text{avec } v_1 = \sqrt{\epsilon_r - 1} \quad \text{et } k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

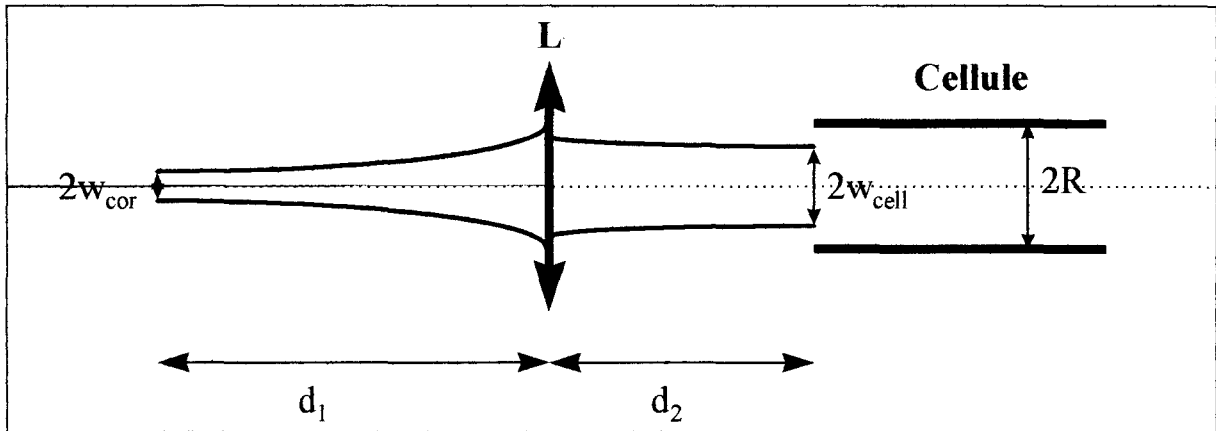
où λ est la longueur d'onde et ϵ_r la constante diélectrique relative du guide.

Pour un guide en pyrex de constante diélectrique $\epsilon_r=4,45$, $q = 0,074 \frac{L\lambda^2}{R^3}$

Dans ce cas, et pour des fréquences expérimentales comprises entre 500 GHz et 1,2 THz, on trouve :

$$1,3\text{cm} \leq w_{cell} \leq 1,5\text{cm} \quad \text{soit } \frac{w_{cell}}{R} = 0,56 \pm 0,04$$

La condition sur w_{cell} implique une adaptation du faisceau gaussien issu du cornet placé en sortie du tube ISTOK, faisceau dont le rayon est w_{cor} .



Expérimentalement, le rayon w_{cor} a été estimé à 1,4 mm à 700 GHz. Ainsi, l'agrandissement requis pour passer d'un rayon w_{cor} d'environ 1,4 mm à un rayon w_{cell} de 1,4 cm est voisin de 10.

Pour une lentille de focale f , l'adaptation des rayons de ceinture w_{cor} et w_{cell} est soumise aux équations suivantes [TAR81] :

$$d_1 = f \pm \frac{w_{cor}}{w_{cell}} (f^2 - f_0^2)^{\frac{1}{2}} \qquad d_2 = f \pm \frac{w_{cell}}{w_{cor}} (f^2 - f_0^2)^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{où } f_0 = \frac{\pi w_{cell} w_{cor}}{\lambda}$$

Dans le système optique utilisé pour adapter le faisceau, la lentille est remplacée par un miroir parabolique dont l'angle hors d'axe est de 90°, la distance focale de 150 mm et la surface utile d'environ 4,5 cm × 5,5 cm.

Dans ces conditions, l'application des formules nous indique qu'à 700 GHz, l'optimum est obtenu pour d₁=16 cm et d₂=58 cm. La faible valeur de d₁ contraint l'utilisateur à rendre l'ensemble source ISTOK, séparatrice, miroir aussi compact que possible. Le dispositif décrit figure 5 est donc le mieux adapté.

- *Couplage cellule-détecteur*

L'onde guidée sort de la cellule avec un rayon w_{cell}.

Le faisceau, après avoir traversé le miroir UV à 45°, est finalement focalisé dans le cône de Wintson du détecteur de paramètre F_T par un miroir elliptique, dont l'angle hors d'axe est de 70° et la focale de 150 mm. Sa surface utile est de 4,5 cm × 5,5 cm.

Le couplage est correct si l'angle de convergence θ vérifie la relation :

$$\theta < \arcsin\left(\frac{1}{2F_T}\right) \text{ avec } F_T=3 \text{ soit } \theta < 9,6^\circ,$$

ce qui correspond à nos conditions expérimentales.

b.2. Evaluation des pertes de puissance

Le détecteur et les éléments de couplage optique du laser ne sont pas actuellement optimisés pour la spectroscopie dans le domaine térahertz. Ainsi, les performances du détecteur InSb QMC Instruments commencent à diminuer à 500 GHz, et à 900 GHz, sa sensibilité est plus faible d'environ un ordre de grandeur (Figure I.2.).

Par ailleurs, ni la fenêtre en Suprasil, ni le miroir UV à 45° ne sont totalement transparents aux ondes (sub)millimétriques, et les pertes augmentent de façon dramatique avec la fréquence. Ainsi, à 340 GHz, la perte de puissance submillimétrique due aux éléments optiques est de l'ordre de 60 %. A 800 GHz, cette valeur passe à 90%, ce qui constitue un problème sérieux. Ce dernier n'a pas été résolu pour l'instant, notamment pour des raisons financières.

La table I.3. regroupe les valeurs de perte de puissance pour chaque élément optique.

	200 GHz	340 GHz	700 GHz	800 GHz
Fenêtre en Suprasil	27 %	34 %	47 %	70 %
Miroir MgF ₂ à 45° traité $\lambda=193$ nm		40 %	39 %	66 %
Fenêtre en téflon à l'angle de Brewster			2 %	6 %

Table I.3. : Pertes de puissance du spectromètre

b.3. Application : étude de NH₃ dans le domaine térahertz

• *Intérêts et travaux antérieurs*

L'ammoniac est la première molécule à avoir été observée en micro-onde et la première molécule stable à être détectée dans l'espace (1968). Elle fut utilisée pour le premier maser et servit ainsi à contrôler une horloge atomique [GOR84].

La molécule NH₃ est de forme pyramidale. C'est une toupie symétrique aplatie.

L'effet tunnel permet de passer entre deux structures équivalentes de NH₃. Le mouvement d'inversion résultant permet de lever la dégénérescence sur les niveaux de rotation-vibration, sous la forme de niveaux dits symétriques et antisymétriques. Il existe des transitions de type dipolaire électrique entre ces deux niveaux qui sont directement observables.

La première transition de rotation $J=1 \leftarrow 0, K=0, s \leftarrow a$ de la molécule d'ammoniac à 572 GHz a été mesurée précédemment par spectroscopie micro-onde ([KRU68] [HEL71]).

Urban et col. [URB81] ont réalisé une étude du spectre de NH₃ incluant l'ensemble de leurs travaux et ceux de la littérature. Les données étaient de trois types :

- (i) les fréquences de transitions de l'état fondamental dans les domaines micro-onde et infrarouge,
- (ii) les fréquences de transitions infrarouge - micro-onde à deux photons entre les niveaux d'énergie de l'état fondamental et de l'état excité ν_2 ,
- (iii) les fréquences de transitions de l'état ν_2 dans les domaines submillimétrique et infrarouge lointain.

Pour chacun de ces deux états, une série de paramètres moléculaires a pu être déterminée.

Les paramètres de l'état fondamental peuvent être déterminés à partir des transitions d'inversion-rotation qui apparaissent dans le domaine infrarouge-lointain. Urban et col. ont mesuré ces transitions jusque $J=13$ dans la région $60-275\text{ cm}^{-1}$ avec un spectromètre à transformée de Fourier. L'incertitude expérimentale estimée variait de $5 \cdot 10^{-4}$ à $2 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$. Par comparaison, l'incertitude sur la valeur attribuée à la mesure micro-onde $J=1 \leftarrow 0, K=0$ à 19 cm^{-1} de Helminger et col. [HEL71] était 10^{-5} cm^{-1} .

L'objet de notre étude était la mesure des deux secondes transitions de rotation $J=2 \leftarrow 1, K=0$ et 1 situées aux environs de $40,5\text{ cm}^{-1}$ [URB81] avec le nouveau dispositif utilisant les carcinotrons ISTOK.

- *Dispositif expérimental*

Le dispositif expérimental s'appuyait sur la combinaison source submillimétrique ISTOK, cellule d'absorption et détecteur InSb. Le laser de photolyse étant inutile pour cette expérience, nous avons remplacé la fenêtre en Suprasil par une fenêtre en téflon à incidence de Brewster, afin de limiter les pertes de puissance discutées au § *b.2*.

Pour des fréquences de l'ordre du térahertz, le verrouillage de phase des carcinotrons ISTOK devient de plus en plus difficile, en raison de deux facteurs défavorables : la puissance de sortie du tube diminue avec la fréquence et des harmoniques plus élevées du synthétiseur de fréquence 78-118 GHz sont nécessaires. L'amplification à très bas niveau de bruit de la fréquence intermédiaire (cf. § *a.2*.) issue du mélangeur ($F_s - NF_{\text{synt}}$) est donc extrêmement importante. Par ailleurs, le signal submillimétrique qui se propage dans l'air, entre le carcinotron et le mixer, est atténué par l'absorption due à la vapeur d'eau présente dans l'air.

A Cologne, Winnewisser et col. [BEL95] disposent d'un préamplificateur spécial HEMT ("High Electron Mobility Transistor") à très bas niveau de bruit pour la fréquence intermédiaire. Ils utilisent également un élément qui permet d'adapter les impédances du mélangeur et de l'amplificateur.

Ce dispositif leur a permis d'obtenir une synchronisation de phase jusque 1,3 THz à partir d'une référence constituée par un synthétiseur de fréquences KVARZ 78-118 GHz

Ne disposant pas au laboratoire d'un tel amplificateur, ni d'une adaptation d'impédance correcte, nous n'avons pu stabiliser la source que jusque 900 GHz. Au delà, la stabilisation était trop difficile avec le système décrit Figure I.4.

La source russe ISTOK a donc été synchronisée au carcinotron Thomson CSF. Le principe de la stabilisation fut le suivant. Tout d'abord, le carcinotron Thomson CSF est stabilisé par comparaison avec le synthétiseur Giga tel qu'il est décrit Figure I.3. Sa fréquence est alors donnée par (cf. § a.1.) :

$$F_{\text{Thoms}} = 2N F_g + 32 F_{\text{hp1}} ,$$

F_{hp1} étant la fréquence d'un premier synthétiseur HP 3325A à 10 MHz (Hewlett-Packard).

Il suffit ensuite de mélanger les émissions du tube ISTOK et du carcinotron Thomson CSF au niveau du multiplicateur-mélangeur russe afin de stabiliser la fréquence du premier suivant l'expression :

$$F_{\text{Istok}} = N' F_{\text{Thoms}} + 32 F_{\text{hp2}} ,$$

F_{hp2} est la fréquence d'un second synthétiseur HP 3325A (Hewlett-Packard), fixée à 10 MHz.

L'acquisition d'un spectre de quelques MHz est rendu possible par variation de F_{hp1} autour de la valeur 10 MHz.

• *Résultats*

La pression était de l'ordre de 0,5 Pa. La figure I.6. présente une transition observée.

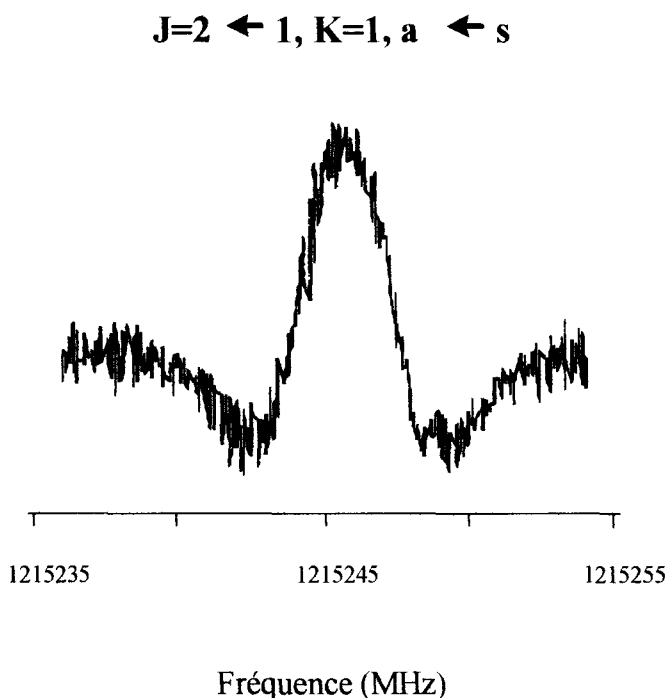


Figure I.6. : Signal d'absorption de $^{14}\text{NH}_3$ à 1,2 THz [KRU96]

Urban et col. [URB81] ont calculé les fréquences des deux transitions rotationnelles que nous avons observées. Elles sont comparées à nos mesures Table I.4.

Transitions de l'ammoniac	Fréquence observée ^a MHz	Fréquence calculée ^b MHz	obs.-cal. MHz
J= 2 ← 1, K= 0, a ← s	1 214 852,874 (140)	1 214 852,6	0,3
J= 2 ← 1, K= 1, a ← s	1 215 245,674 (178)	1 215 245,3	0,4

a [KRU96]

b [URB81]

**Table I.4. : Fréquences de transitions observées et calculées
de la molécule d'ammoniac ¹⁴NH₃**

La mesure de ces deux transitions de rotation de faible J par spectroscopie submillimétrique permet tout d'abord de tester les prévisions de Urban et col. Ensuite, l'introduction de ces valeurs dans un calcul d'“ajustement” global devrait permettre d'améliorer sensiblement la détermination des constantes moléculaires. Enfin, ces fréquences pourront être utilisées pour la calibration des spectromètres à transformée de Fourier dans ce domaine.

c.) Perspectives

Les améliorations techniques envisagées pour le dispositif sont principalement :

⇒ *le bolomètre*

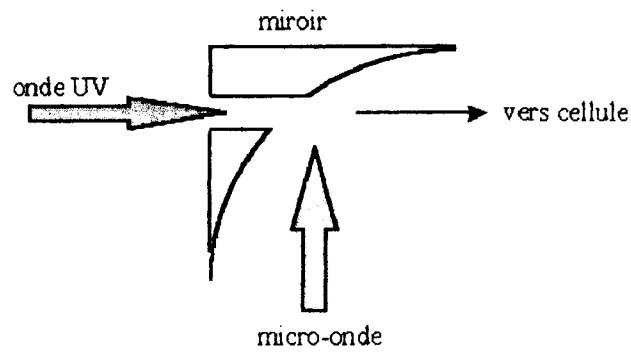
Winnewisser et col. [BEL95] dispose d'un nouveau détecteur InSb à électrons chauds monté dans un champ magnétique inhomogène, développé par “Queen Mary College” (Royaume-Uni). Ceci permet d'utiliser le détecteur à des fréquences plus élevées jusqu'au delà du THz, sans perte de sensibilité.

La sensibilité de ce détecteur est sensiblement constante de 300 MHz à 1,2 THz avec une NEP moyenne de 3 pW.Hz^{-1/2}. Winnewisser et col. ont estimé la sensibilité de leur spectromètre à 10⁻⁸ cm⁻¹ à 1 THz.

Un matériel similaire devrait être disponible au LSH très prochainement.

⇒ *le couplage UV*

Les pertes de puissance submillimétrique dues aux éléments de couplage optique du laser doivent être minimisées. L'une des solutions envisagées est d'utiliser un miroir parabolique percé en son centre, qui permettrait le couplage des ondes UV et submillimétrique tel qu'il est décrit ci-dessous :



Ce dispositif présenterait l'avantage de ne pas utiliser de miroir UV à 45° pour coupler le faisceau laser à la cellule.

Ce projet est actuellement en cours de développement.

⇒ l'amplification à très bas niveau de bruit de la *fréquence intermédiaire* et l'*adaptation des impédances* de l'amplificateur et du mélangeur.

L'utilisation d'un dispositif analogue à celui de Winnewisser et col. [BEL95] permettrait de travailler sans difficulté au delà de 900 GHz.

I.C. La chaîne de détection et de traitement du signal : acquisition de spectres “résolus dans le temps”

I.C.1. Principe

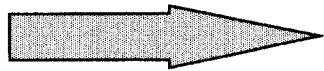
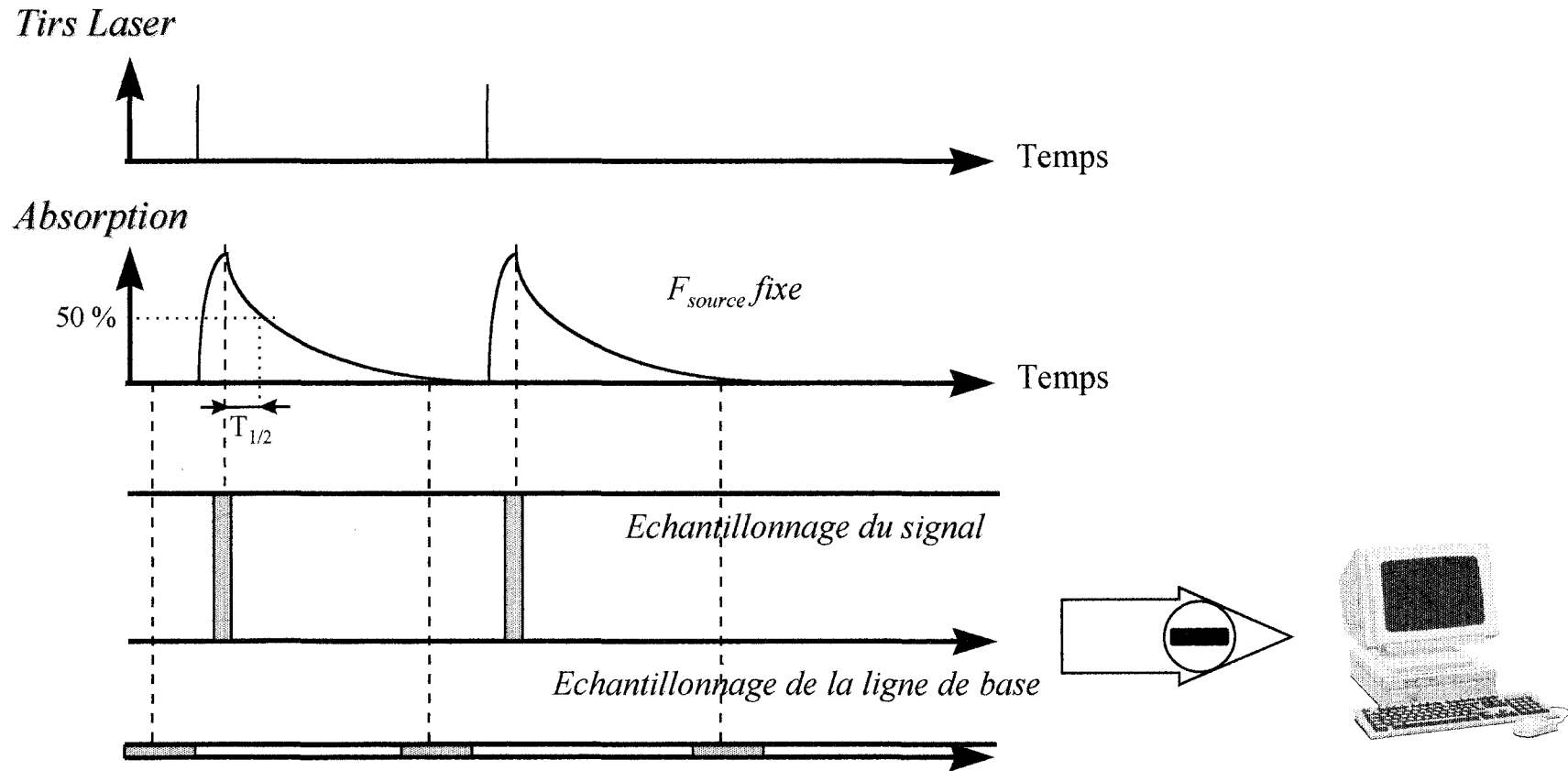
L'utilisation d'une décharge électrique permet de créer de manière continue des espèces réactives au sein de la cellule d'absorption. Le moyennage en chaque point de fréquence du signal issu de l'amplificateur à détection synchrone, combiné à un balayage en fréquence de la source, permet l'acquisition du spectre dite “classique”. Le moyennage est réalisé par l'intermédiaire d'un convertisseur A/ N 8 bits.

Par contre, en photolyse, le radical n'est formé qu'à chaque impulsion du laser. En fixant la fréquence de la source micro-onde au centre d'une raie d'absorption de SO, on peut observer une variation temporelle du signal, analogue à celle présentée figure I.7. Dans ce cas, une détection “classique” qui ne tient pas compte de la nature pulsée de l'émission laser, ne permet pas ou très difficilement de détecter des signaux d'espèces à courtes durées de vie : en effet le signal observé pour ces espèces correspondra à une valeur moyennée sur l'intervalle de temps séparant deux pulses laser d'où le qualificatif de détection “moyennée”.

La solution, décrite notamment par Hirota et col. dans le cadre d'études en spectroscopie infrarouge et micro-onde ([KAN85] [BUT85] [END87]), consiste à enregistrer le spectre “résolu dans le temps”. Le signal, issu de l'ADS est visualisé et accumulé à fréquence fixe. L'amplitude de l'absorption transitoire est alors obtenue par différence des signaux issus de deux portes de mesures placées avant et après l'impulsion laser. En faisant varier la fréquence de la source pas à pas, par un balayage synchrone au tir laser, on peut enregistrer le spectre “résolu dans le temps” du radical. Cette détection sera qualifiée de détection “temporelle”.

Les avantages d'un tel système sont multiples. Premièrement, les molécules stables, qui n'interagissent pas avec le laser et dont le signal ne varie pas dans le temps, n'apparaissent plus sur le spectre. Deuxièmement, comme le précurseur est décomposé par le laser, la variation temporelle de ses signaux d'absorption est inversée par rapport à celle du radical. Par conséquent, ses transitions apparaissent en opposition de phase par rapport à celle du radical, ce qui permet de les identifier facilement. Troisièmement, par un choix judicieux de la position et de la largeur des portes, on peut optimiser le système de détection pour une espèce de durée de vie déterminée (cf. Figure IV.24. et commentaires). Tous ces éléments contribuent à simplifier le spectre et à faciliter l'identification de l'espèce recherchée. On notera de plus, que cette technique présente également l'avantage de supprimer l'influence des ondes stationnaires sur le signal détecté et donc d'augmenter la sensibilité du spectromètre.

Figure I.7.: Principe de la détection temporelle



- Utilisation de la nature pulsée de l'émission laser
- Détection sélective sur la durée de vie des espèces observées

La figure I.10. présente un spectre typique obtenu pour $\text{SO a}^1\Delta$, un radical produit par photolyse laser de Cl_2SO à 193 nm (cf. *Chapitre III*), avec les deux systèmes de détection, “moyennée” et “résolue dans le temps”.

I.C.2. Mise en œuvre

Dans le cadre de ce travail, deux dispositifs d’acquisition de spectres “résolus dans le temps” ont été envisagés et testés. Le premier repose sur l’utilisation d’un oscilloscope numérique Tektronix TDS 420, alors que le second s’appuie sur un échantillonneur à deux voies développé à l’atelier d’électronique du laboratoire.

a.) Oscilloscope Tektronix TDS 420

La méthode la plus simple pour observer un signal transitoire est d’utiliser un oscilloscope numérique, déclenché par l’impulsion laser. La fréquence de la source (sub)millimétrique étant fixée, le signal issu de l’amplificateur à détection synchrone est visualisé à l’oscilloscope (Figure I.3.).

L’avantage d’un tel outil est la possibilité de réaliser différentes mesures (amplitude, fréquence, moyenne, etc. ...) sur une zone déterminée du signal transitoire, définie par des pointeurs. Ainsi, l’oscilloscope accumule le signal résolu dans le temps, détermine son intensité après et avant l’impulsion laser, et envoie les valeurs à l’ordinateur qui calcule leur différence.

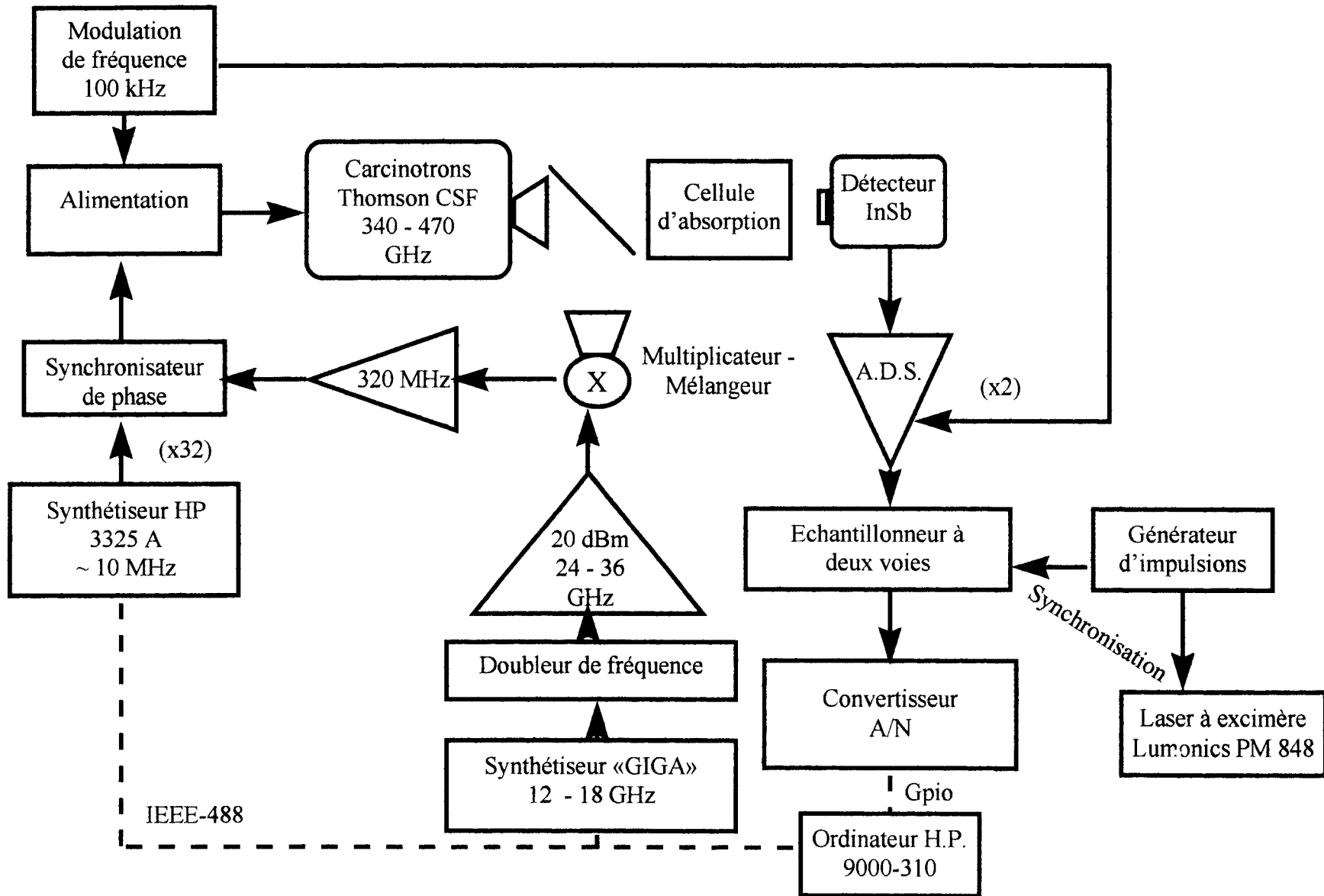
Le programme informatique permet non seulement de balayer la fréquence de la source pas à pas, mais également d’afficher à l’écran la valeur de l’absorption transitoire à chaque point de fréquence. Le spectre se dessine ainsi point par point. Les paramètres largeurs et positions des portes de mesures, le nombre d’accumulations sont directement accessibles à l’ordinateur.

L’avantage non négligeable de cette méthode est qu’elle permet la visualisation du signal résolu dans le temps à chaque point de fréquence. Ceci nous permet par exemple de vérifier que les portes de mesures sont correctement positionnées, ou encore d’identifier des signaux correspondant à différentes durées de vie. L’inconvénient majeur de cette technique est sa lenteur, liée principalement au temps de transfert oscilloscope-ordinateur.

b.) Echantillonneur à deux voies

Le laser à excimère et l’échantillonneur sont déclenchés par un générateur d’impulsion intégré à l’échantillonneur (Figure I.8.). Le signal issu de l’amplificateur à détection synchrone est envoyé à l’échantillonneur. Celui-ci intègre le signal sur deux portes de mesures, l’une placée avant et l’autre après l’impulsion laser, puis effectue la différence.

Figure I.8.: Stabilisation de la source et détection (Echantillonneur à deux voies)



La valeur est envoyée à un convertisseur analogique-numérique, qui permet d'adapter le signal au traitement informatique et par conséquent de moyennner le signal issu de l'échantillonneur.

I.C.3. Résultats

a.) Comparaison des méthodes utilisant la résolution temporelle

La figure I.9. présente un spectre typique obtenu pour CH_3O dans trois conditions différentes, avec des pas en fréquences identiques. Le radical CH_3O est produit par photolyse laser du nitrite de méthyle CH_3ONO à 248 nm (cf. *Chapitre IV*).

Les deux spectres inférieurs ont été obtenus avec l'échantillonneur à deux voies et le spectre supérieur avec l'oscilloscope numérique, une accumulation correspondant à une impulsion laser. La comparaison de ces spectres nous donne différentes informations. Tout d'abord, la raie est visible sur les trois spectres et les fréquences mesurées sont identiques à l'incertitude de mesure près. Ensuite, on constate que pour une durée de mesure semblable, l'utilisation de l'oscilloscope numérique conduit à un meilleur rapport signal/ bruit. Cependant, pour un signal transitoire fort, l'utilisation de l'échantillonneur permet un balayage plus rapide.

Le système exploitant les possibilités de l'oscilloscope numérique a été préféré pour la plupart des travaux effectués sur les radicaux SO et CH_3O (cf. *Chapitres III et IV*). En effet, les balayages en fréquence n'excédant pas 10 MHz le temps d'acquisition restait raisonnable, (quelques minutes) et le rapport signal/ bruit était bien meilleur.

Par contre, s'il s'agit de rechercher les transitions d'une espèce sur une large gamme de fréquences (plusieurs centaines de MHz ou quelques GHz), la technique utilisant l'échantillonneur à deux voies paraît être un bon compromis, moyennant un taux de répétition élevé du laser. Le rapport signal/ bruit est moins bon mais le gain de temps étant considérable sur un tel enregistrement, cette première approche est la plus satisfaisante pour tenter d'observer quelques raies intenses. La mesure précise des transitions sera ensuite réalisée avec l'oscilloscope numérique.

b.) Comparaison des détections "moyennée" et "temporelle"

La figure I.10. présente un spectre typique obtenu pour $\text{SO } a^1\Delta$, un radical produit par photolyse laser de Cl_2SO à 193 nm (cf. *Chapitre III*). Le spectre inférieur a été acquis par détection "moyennée" et le spectre supérieur par détection "temporelle" avec l'oscilloscope numérique. Les spectres sont présentés avec des échelles d'intensité différentes ; la raie de

Figure I.9.: Comparaison des méthodes utilisant la résolution temporelle

CH_3O $f = 198563,417$ MHz
Laser KrF 30 Hz 375 mJ

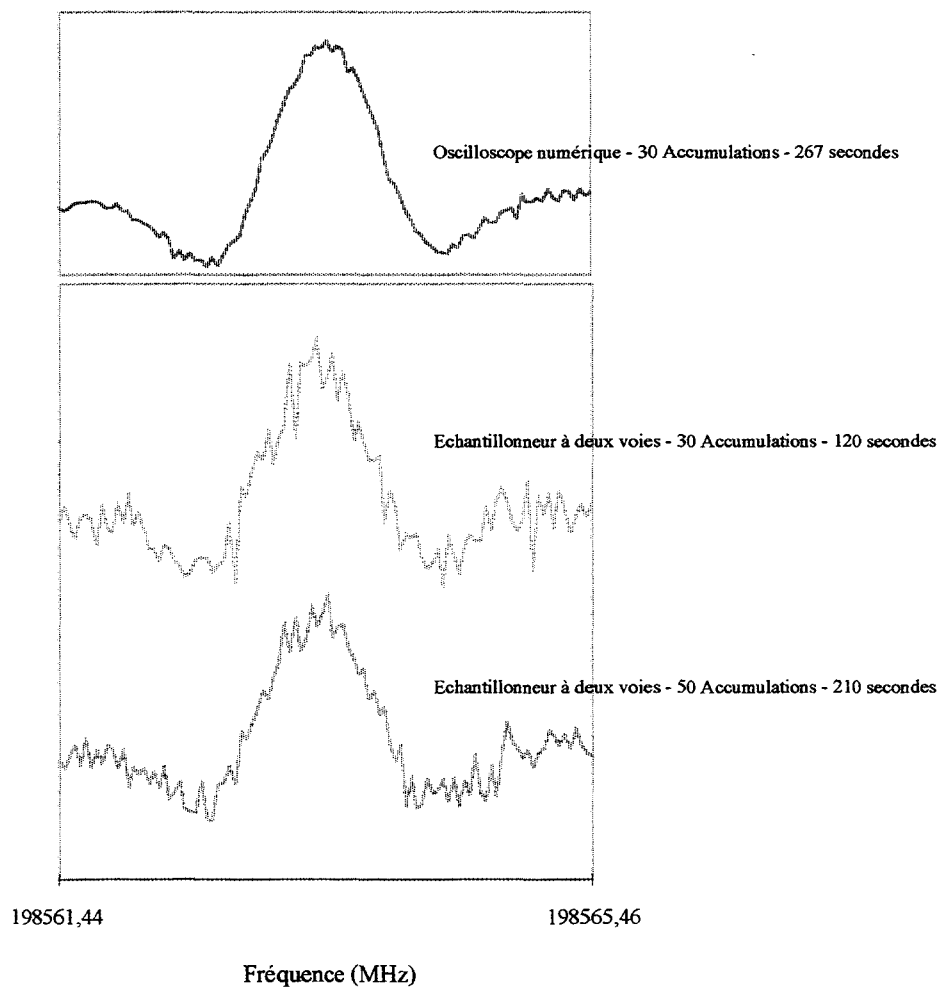
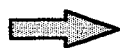
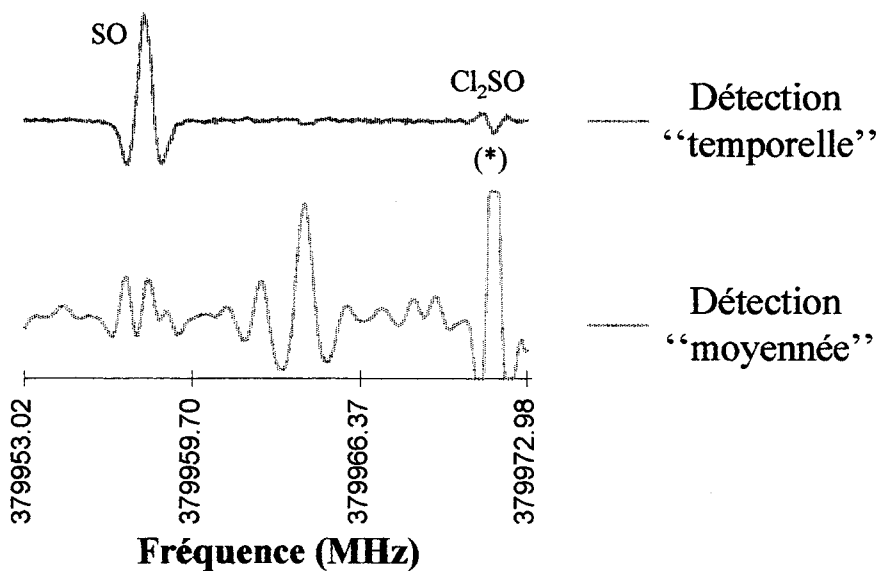


Figure I.10.: Comparaison des détections “moyennée” et “temporelle”

Laser ArF 200 Hz, 85 mJ

SO $a^1\Delta v=1$ à 379957,8 MHz



- Détection sélective sur la durée de vie des espèces observées

SO, masquée par les transitions du précurseur, ne peut être identifiée en détection “classique”. On notera que la raie (*) du précurseur, très intense et saturée sur le spectre classique, apparaît inversée avec une amplitude beaucoup plus faible avec la détection “temporelle”.

Cette étude comparative montre l’intérêt et l’efficacité de la détection “résolue dans le temps” qui a été développée : sans elle les spectres des molécules à très courte durée de vie seraient difficilement observables.

BIBLIOGRAPHIE - Chapitre I

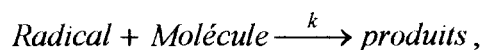
- [BAI94] S. Bailleux, M. Bogey, C. Demuynck, J. L. Destombes et A. Walters, *J. Chem. Phys.* **101**, 2729 (1994).
- [BEL89] P. Belland et J. P. Creen, *Int. J. Infrared Millimeter Waves* **10**, 1279 (1989).
- [BEL95] S. P. Belov, F. Lewen, Th. Klaus et G. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **174**, 606 (1995).
- [BOG92] M. Bogey, M. Cordonnier, C. Demuynck et J. L. Destombes, *Astrophys. J.* **399**, 103 (1992).
- [BUT85] H. Kanamori, J. E. Butler, K. Kawaguchi, C. Yamada et E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **83**, 611 (1985).
- [COR92] M. Cordonnier, M. Bogey, C. Demuynck et J. L. Destombes, *J. Chem. Phys.* **97**, 7984 (1992).
- [COR94] M. Cordonnier, Thèse de Doctorat, Université de Lille, 1994.
- [DEL96] M. Bogey, B. Delcroix, A. Walters et J. C. Guillemin, *J. Mol. Spectrosc.* **175**, 421 (1996).
- [END87] Y. Endo, H. Kanamori et E. Hirota, *Chem. Phys. Lett.* **141**, 129 (1987).
- [GOR84] W. Gordy et R. L. Cook, « Microwave Molecular Spectra, Third Edition, Techniques of Chemistry, Volume XVIII », Wiley - Interscience, New York, 1984.
- [HEL71] P. Helminger, F. C. De Lucia et W. Gordy, *J. Mol. Spectrosc.* **39**, 94 (1971).
- [KAN85] H. Kanamori, J. E. Butler, K. Kawaguchi, C. Yamada et E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **113**, 262 (1985).
- [KAN88] H. Kanamori, E. Tiemann et E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **89**, 621 (1988).
- [KIS85] Z. Kiziel, *Chem. Phys. Lett.* **118**, 334 (1985).
- [KLA94] Th. Klaus, S. P. Belov, A. H. Saleck, G. Winnewisser et E. Herbst, *J. Mol. Spectrosc.* **168**, 235 (1994).
- [KLA96] Th. Klaus, A. H. Saleck, S. P. Belov, G. Winnewisser, Y. Hirahara, M. Hayashi, E. Kagi et K. Kawaguchi, *J. Mol. Spectrosc.* **180**, 197 (1996).
- [KOL85] W. F. Kolbe et B. Leskovar, *Rev. Sci. Instrum.* **56**, 1577 (1985).

- [KRU68] A. F. Krupnov, V. A. Skvortsov et L. A. Sinegubko, *Izv. VUZov, Radiofizika* **11**, 1186 (1968).
- [KRU70] A. F. Krupnov, L. I. Gershtein, V. G. Shustrov et S. P. Belov, *Izv. VUZ. Radiofizika* **13**, 1403 (1970).
- [KRU76] A. F. Krupnov et A. V. Burenin, « *Molecular Spectroscopy : Modern Research* », Vol. II, Ed. K. N. Rao, Academic Press, New York, 1976.
- [KRU96] A. F. Krupnov, M. Yu. Tretyakov, M. Bogey, S. Bailleux, A. Walters, B. Delcroix et S. Civis, *J. Mol. Spectrosc.* **176**, 442 (1996).
- [MAI90] H. Maillet, « *Le Laser, Principes et techniques d'application* », Ed. Lavoisier, Paris, 1990.
- [MIL93] Millimeter and submillimeter components instruments subsystems, (Catalogue 1993), Millitech corporation - USA.
- [PET83] H. Petek, D. J. Nesbitt, P. R. Ogilby et C. B. Moore, *J. Phys. Chem.* **87**, 5367 (1983).
- [PET97] D. T. Petkie, T. H. Goyette, R. P. A. Bettens, S. P. Belov, S. Albert, P. Helminger et F. C. De Lucia, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 1675 (1997).
- [SEA92] T. J. Sears, W.N. Fawzy et R. M. Johnson, *J. Chem. Phys.* **97**, 3996 (1992).
- [SVA92] S. Svanberg, « *Atomic and Molecular Spectroscopy* », Second Edition, Ed. Springer, Berlin, 1992.
- [TAR81] L. Tarasov, « *Physique des processus dans les générateurs de rayonnement optique cohérent* », Ed. Mir, Moscou, 1981.
- [URB81] S. Urban, V. Spirko, D. Papousek, J. Kauppinen, S. P. Belov, L. I. Gershtein et A. F. Krupnov, *J. Mol. Spectrosc.* **88**, 274 (1981).
- [WIN94] G. Winnewisser, A. F. Krupnov, M. Y. Tretyakov, M. Liedtke, F. Lewen, A. H. Saleck, R. Schieder, A. P. Shkaev et S. V. Volokhov, *J. Mol. Spectrosc.* **165**, 294 (1994).

Chapitre II :

**Le dispositif de Photolyse laser/ Fluorescence
induite par laser**

Considérons la réaction élémentaire suivante :



avec k la constante de vitesse de réaction

Les conditions d'étude doivent satisfaire aux critères suivant :

- créer l'espèce réactive R au sein du milieu réactionnel,
- la faire réagir avec M,
- être capable de suivre l'évolution de la réaction,
- être capable de suivre les variations de k en fonction de la température et de la pression.

Les méthodes expérimentales permettant la détermination de la constante de vitesse d'une réaction radical/ molécule sont nombreuses et variées.

Nous pouvons citer entre autres les méthodes qui sont utilisées au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion :

- la méthode du tube à écoulement rapide et décharge micro-onde, couplée à une détection par fluorescence induite par laser,
- la technique de photolyse laser UV couplée à une détection par fluorescence induite par laser, utilisée dans le cadre de ces travaux.

II.A. La fluorescence : rappels spectroscopiques

La figure II.1., appelée diagramme de Jablonski, présente les différents processus, radiatifs ou non, possibles pour une espèce excitée.

Une molécule interagissant avec une radiation lumineuse de fréquence appropriée ν , peut absorber le quantum $h\nu$ correspondant, et effectuer une transition de son état fondamental S_0 vers un premier état électronique excité S_1 (état singulet), ou plus précisément vers certains niveaux vibrationnels de cet état, $S_{1\nu}$.

Divers processus de désexcitation peuvent alors être envisagés :

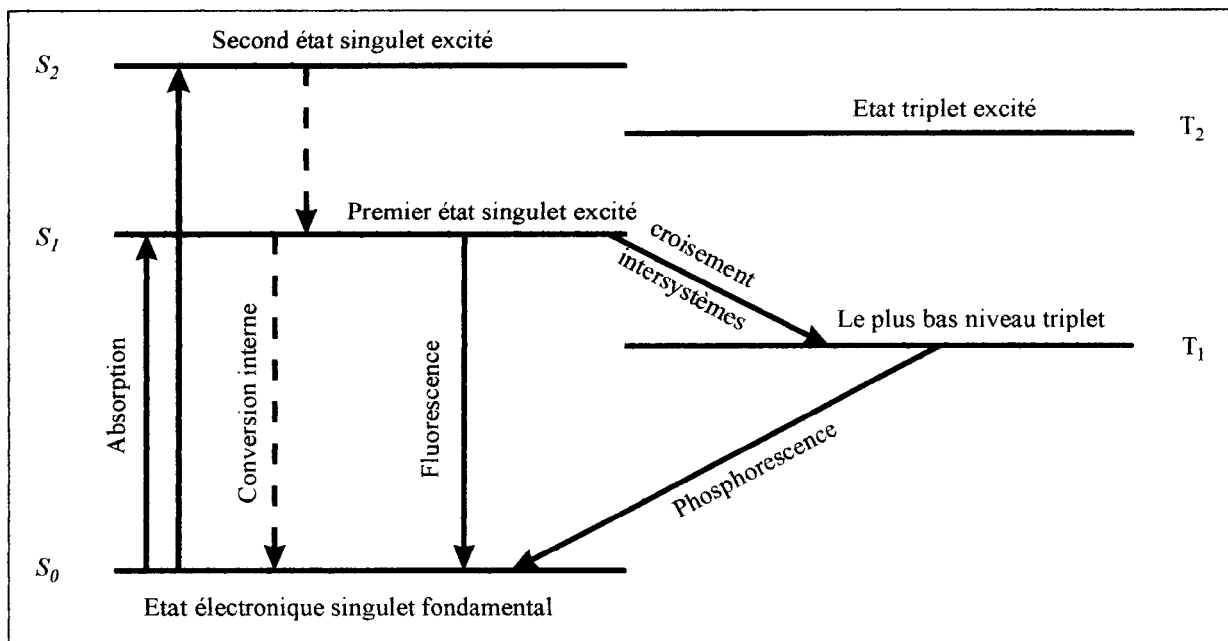


Figure II.1. : Diagramme de Jablonski

⇒ la conversion interne

Lorsque la différence d'énergie entre le plus haut niveau vibrationnel de l'état fondamental et le plus bas niveau vibrationnel du premier état électronique excité est faible, il peut se produire une désexcitation par relaxation vibrationnelle. Ce processus non radiatif est appelé conversion interne.

⇒ la phosphorescence (après un croisement intersystèmes)

Dans certains cas, les propriétés de la molécule sont telles qu'il peut y avoir changement de l'état de spin de l'électron excité. La molécule passe alors dans un état excité triplet qui peut donner lieu à une émission radiative, la phosphorescence.

⇒ la fluorescence

La molécule peut revenir à l'un des niveaux vibrationnels du niveau électronique fondamental (S₀) en effectuant une transition radiative, c'est à dire que l'énergie correspondante est émise sous forme de rayonnement appelé fluorescence.

La durée de vie τ est définie par $\tau = 1/k_F$, avec k_F la constante de vitesse radiative de la fluorescence, spécifique à la molécule.

L'intensité du signal de fluorescence est directement proportionnelle à la concentration du radical, mais le facteur de proportionnalité n'est pas aisément calculable. Il s'agit donc d'une mesure relative de la concentration.

II.B. Le dispositif expérimental

Le dispositif expérimental comporte quatre éléments principaux : le réacteur, le laser à excimère, le laser à colorant et le système de détection (Figure II.2.).

II.B.1. Le réacteur : description et utilisation

a.) Le réacteur

Le réacteur est constitué d'un cube d'acier inoxydable percé de part et d'autre suivant trois axes perpendiculaires a, b, c (Figure II.2.), dont les dimensions sont d'environ 30 cm (axe a), 30 cm (axe b) et 70 cm (axe c), avec un diamètre intérieur de 3 cm .

Les deux faisceaux lasers se propagent antiparallèlement l'un par rapport à l'autre le long de l'axe a du réacteur. L'alignement des faisceaux est tel qu'au centre du réacteur, l'onde issue du laser de photolyse (excimère) recouvre celle issue du laser de sonde (colorant). L'axe a de la cellule est fermé de part et d'autre par des fenêtres en quartz inclinées à l'angle de Brewster.

Suivant l'axe c, le précurseur et les réactifs sont introduits par un des côtés, tandis que le pompage s'effectue à la fois par l'autre et par les extrémités de l'axe a. Ce type de pompage évite l'accumulation de produits aux extrémités de la cellule.

L'axe vertical b comporte les divers éléments de mesures ; le thermocouple d'un côté et l'ensemble de détection {lentilles, filtre, photomultiplicateur} de l'autre.

L'intérieur de la cellule est anodisé et comporte des collimateurs le long de l'axe a, ce qui contribue à réduire la lumière diffusée par les lasers.

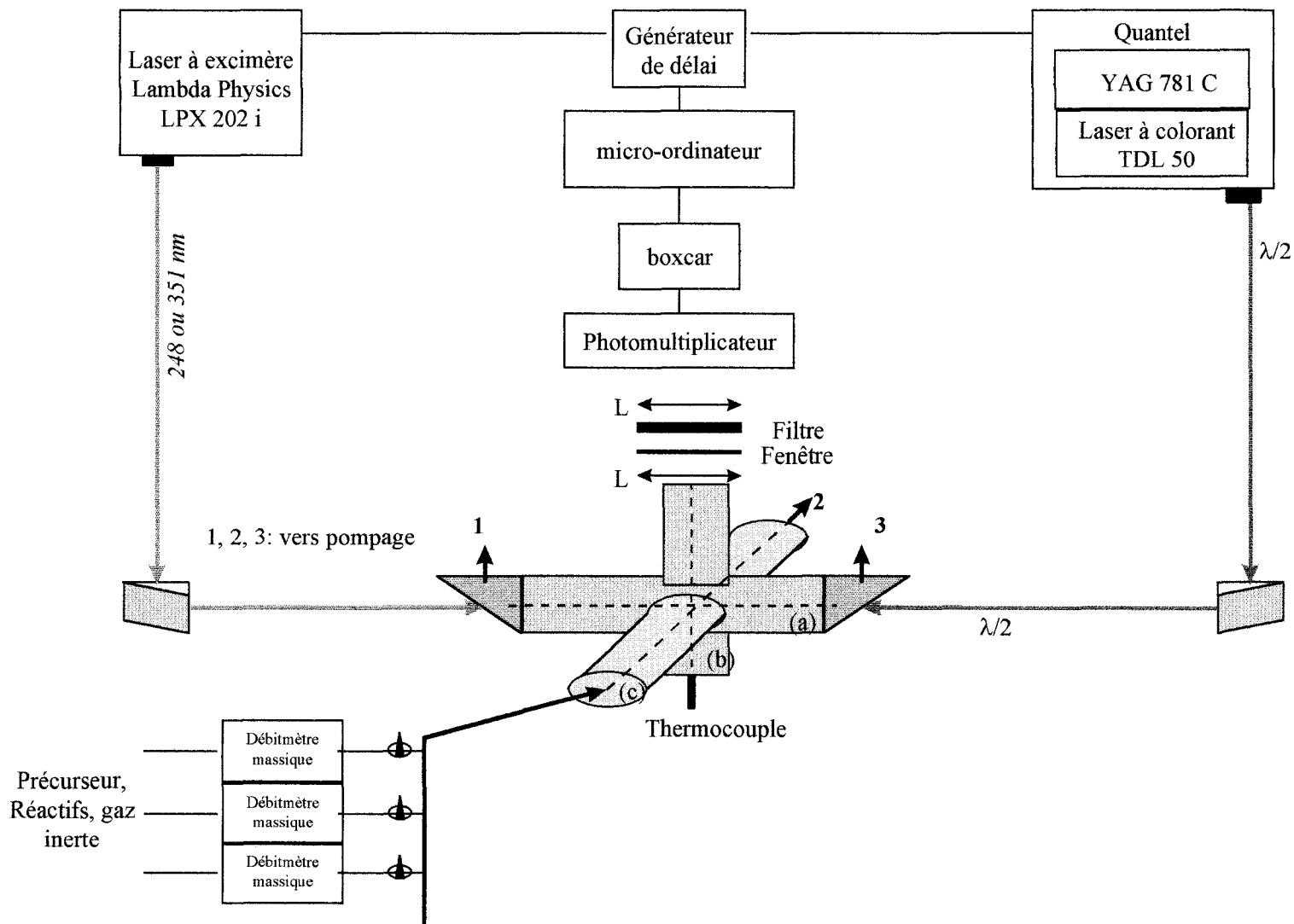
b.) Régulation des paramètres pression et température

L'un des objets de la cinétique est de mesurer l'évolution des constantes de vitesse de réactions en fonction de la température et de la pression. Ces paramètres doivent donc être parfaitement déterminés et stables au sein du réacteur durant l'acquisition des mesures.

Le réacteur utilisé est dit quasi-statique, c'est à dire que le mélange gazeux s'écoule à faible vitesse. Dans nos conditions expérimentales, la vitesse est voisine de $v \approx 1 \text{ cm} / \text{s}$. La vitesse d'écoulement est ajustée de manière à renouveler le mélange réactionnel dans le volume d'observation entre deux impulsions laser.

La pression est contrôlée par un manomètre capacitif "MKS Baratron 270" dont la gamme est 0-1000 Torr. Elle est maintenue constante à l'intérieur du réacteur par un régulateur à membrane de type Leybold Heraeus MR16.

Figure II.2.: Dispositif expérimental de photolyse laser/ Fluorescence induite par laser



Le domaine de pression exploré dans le cadre de ce travail s'étend de 20 à 520 Torr.

Le réacteur est entouré de cordons chauffants, alimentés par un régulateur de température WEST 3500. La température est mesurée par un thermocouple chromel-alumel rétractable, placé au centre de la cellule (Figure II.2.).

La cellule a été conçue pour pouvoir être portée à 300 °C ; à température élevée, une circulation d'eau refroidit les joints en Viton qui assurent son étanchéité. En outre, ce système permet également de refroidir légèrement la cellule par rapport à la température ambiante.

Ainsi, le domaine de température accessible est environ 13 à 400 °C. Le domaine de température exploré durant nos études s'étend de 13 à 125 °C.

c.) Les gaz

c.1. Gaz utilisés

Le mélange réactionnel est constitué de trois types de gaz :

⇒ *le précurseur*

CH₃ONO a été synthétisé par nos soins au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion (cf. *Chapitre IV*). Le produit fut stocké à l'abri de la lumière dans des ballons de 20 litres, dilué à environ 0,1 % dans de l'Hélium ou de l'Argon.

⇒ *Les réactifs utilisés sont :*

*le monoxyde d'azote NO, de qualité électronique (Alphagaz), dilué à 0,16 % dans de l'Hélium.

*l'acétaldéhyde (Aldrich, CH₃CHO à 99 %), dilué à environ 10 % dans de l'Hélium.

*le formaldéhyde CH₂O, obtenu in situ par thermolyse du paraformaldéhyde (Aldrich, (CH₂O)_n à 95 %) (cf. *Chapitre IV*).

Les deux premiers réactifs sont stockés à l'abri de la lumière dans des ballons de 10 ou 20 litres.

⇒ *le gaz diluant* (He N45 ou Ar N56, Air Liquide)

Le débit de chaque gaz est contrôlé par un débitmètre massique (type Tylan FC260, précision ±1%) ; selon le composé on a utilisé des débitmètres dans les gammes de 10 à 1000 cm³/min. L'ordinateur peut, par le biais d'une carte d'interface, non seulement lire les débits des différents gaz, mais également contrôler le débit de réactif. Le débit nécessaire pour obtenir la concentration de réactif souhaitée est calculé par l'ordinateur à partir de la pression, de la température, du débit total et du facteur de dilution du réactif dans le ballon.

c.2. Détermination de la concentration d'un gaz

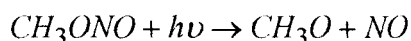
La concentration de l'espèce i dans le réacteur en molécules/cm³ est déterminée par :

$$[i] = \frac{D_i}{D_t} \times \frac{x}{100} \times \frac{PN_a}{RT}$$

- avec D_i : débit de l'espèce i en cm³/min (conditions STP 760 Torr, 273 K),
 D_t : débit total en cm³/min (conditions STP 760 Torr, 273 K),
 $x/100$: concentration de l'espèce i dans le ballon,
 P : pression dans le réacteur exprimée en Torr,
 N_a : nombre d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23}$),
 R : constante des gaz parfaits ($62363 \text{ Torr.cm}^3/\text{K.mol}$),
 T : température dans le réacteur exprimée en Kelvin.

II.B.2. Génération des radicaux

Le radical étudié dans le cadre de ce travail était CH₃O. Il était produit par photolyse laser de CH₃ONO soit à 248 nm, soit à 351 nm :



Le laser utilisé comme source photolytique est un laser à excimère Lambda Physik LPX 202i, fonctionnant en régimes KrF (248 nm) et XeF (351 nm) pour nos travaux.

Suite à l'utilisation de collimateurs, le faisceau de photolyse est circulaire avec un diamètre d'environ 1 cm au centre du réacteur.

II.B.3. Détection des radicaux

De nombreux colorants organiques présentent une fluorescence très intense qui couvre souvent une large bande située dans le visible ou l'ultraviolet. C'est cette propriété qui permet, grâce à un réseau intégré dans le laser, d'obtenir une accordabilité de la longueur d'onde d'émission des lasers à colorants (plusieurs dizaines de nm).

Les sources de pompe couramment utilisées, qui doivent émettre fortement dans une bande d'absorption du colorant, sont soit des lampes flash, soit des lasers à excimère, soit des lasers Nd :YAG doublés ou triplés en fréquence.

Le système Quantel utilisé au Laboratoire est un laser à colorant TDL50, "pompe" par un laser Nd :YAG ($\lambda_{\text{fondamental}}=1064 \text{ nm}$, énergie par impulsion $\approx 1 \text{ J}$) de type YAG781C doublé en fréquence ($\lambda=532 \text{ nm}$) au sein d'un cristal non linéaire de KDP. L'ensemble est optimisé pour pouvoir travailler à la cadence de 10 Hz.

Le colorant utilisé pour nos expériences est la Rhodamine 610 (dissoute dans du méthanol) qui permet de couvrir la gamme spectrale 581-607 nm. Avec une énergie de pompage $E_{532nm} \approx 300mJ$, on obtient une énergie voisine de 80 mJ par impulsion à $\lambda = 586,5$ nm.

Après doublage, on obtient une longueur d'onde d'excitation du radical réglable dans la gamme 290,5-303,5 nm.

La durée de l'impulsion est voisine de 10 ns. Les dimensions du faisceau de sonde sont 4 mm de hauteur sur 3 mm de largeur au centre du réacteur. L'énergie du laser à colorant après doublage est de l'ordre de 6 à 10 mJ à 293 nm.

Le volume d'observation correspond à la région du réacteur délimitée par les dimensions du faisceau sonde et celles de la lentille qui collecte la fluorescence. Celle-ci est toujours observée perpendiculairement à la direction de la source excitatrice. La fluorescence est tout d'abord collectée par une lentille de 60 mm de focale (Figure II.2.). Elle traverse ensuite un filtre adapté au spectre de fluorescence de CH_3O (cf. *Chapitre IV*), qui coupe toutes les longueurs d'ondes inférieures à 305 nm. Finalement, la fluorescence filtrée est focalisée par une seconde lentille de 60 mm de focale sur la photocathode du photomultiplicateur (Hamamatsu R928). La tension appliquée aux bornes du photomultiplicateur varie de 950 à 1030 V.

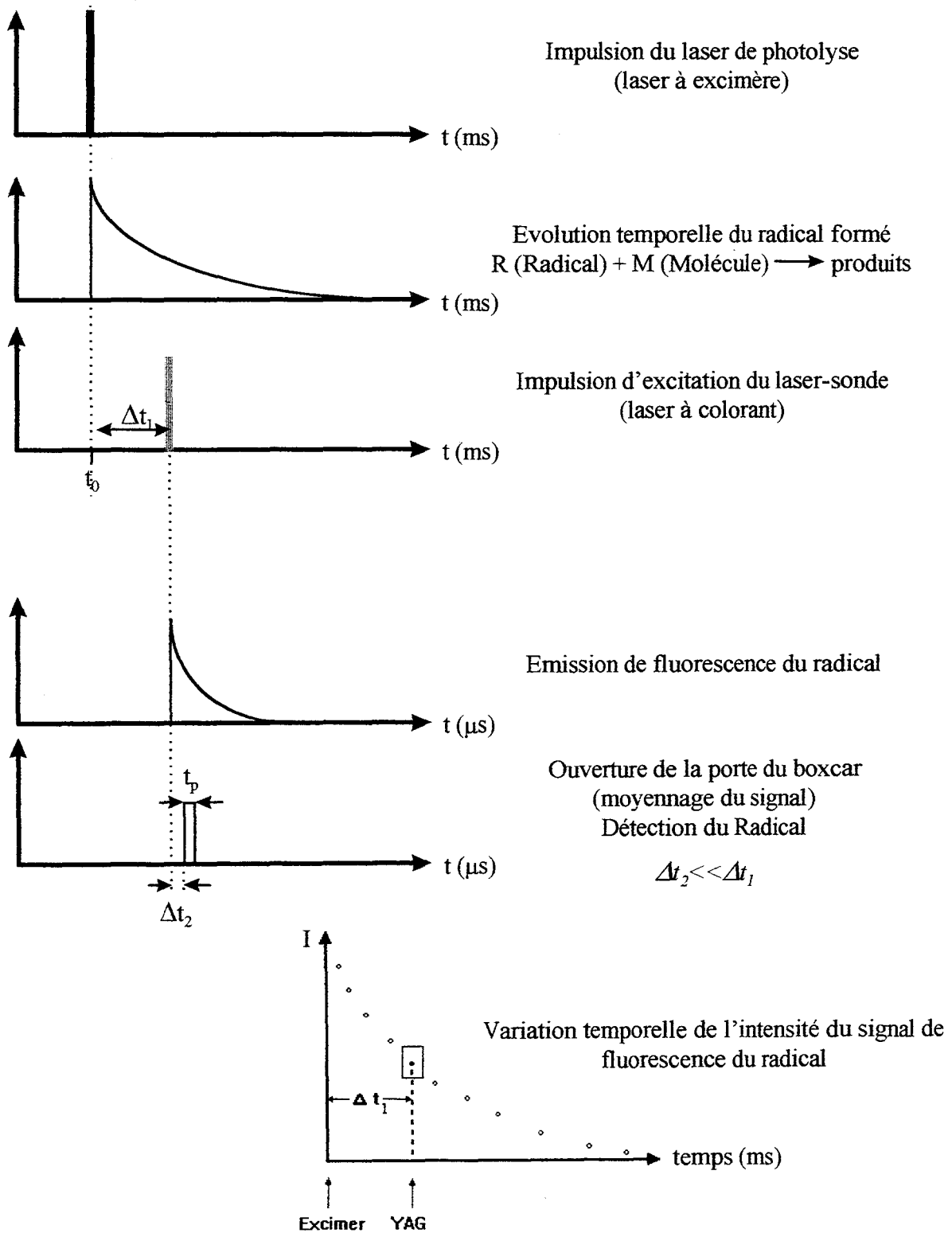
Le signal issu du photomultiplicateur est alors intégré par un boxcar (EG&G Princeton Applied Research Model 4121 B).

II.B.4. Mesure de constantes de vitesse de réactions

Une mesure cinétique consiste à déterminer l'évolution de la concentration du radical en fonction du temps.

L'expérience comporte différentes étapes. Tout d'abord, le laser de photolyse dissocie le précurseur à l'instant t_0 ; c'est la phase de production du radical au sein du réacteur ($\approx 15ns$). Ensuite, le laser à colorant sonde à différents instants de la réaction $t = t_0 + \Delta t_1$ la concentration du radical, Δt_1 correspondant au retard entre l'impulsion laser de photolyse et celle du laser sonde (Figure II.3.). Pour chaque Δt_1 , le signal de fluorescence, proportionnel à la concentration du radical, est recueilli par le photomultiplicateur. Il est ensuite envoyé sur un boxcar, qui est déclenché par une réflexion de l'impulsion du laser à colorant, transformée en impulsion électrique par une photodiode. Le boxcar intègre le signal sur une porte de mesure de largeur t_p , placée un temps Δt_2 après l'impulsion du laser sonde ($\Delta t_2 \ll \Delta t_1$). Ce signal est moyenné sur une vingtaine d'impulsions par l'ordinateur. Ce retard Δt_2 est réglé par l'utilisateur au niveau du boxcar. Le délai entre les deux lasers est contrôlé par un générateur de délais EG&G 9650 relié à l'ordinateur par une connexion IEEE 488.

**Figure II.3.: Chronologie des événements en photolyse laser /
Fluorescence induite par laser**



Le principe de la synchronisation des lasers est décrit Figure II.4.

Les ordres de grandeur typiques des temps sont :

- Δt_1 varie de 200 μs à 200 ms selon la vitesse de la réaction,
- $\Delta t_2 = 0,3 \mu\text{s}$,
- $t_p = 10 \text{ ns}$ ($t_p \ll$ durée de vie de fluorescence du radical).

Durant l'acquisition d'un profil temporel, les paramètres Δt_2 et t_p sont fixes et dépendent de la durée de vie de fluorescence du radical. Les variations de Δt_1 sont contrôlées par l'ordinateur, le nombre de points de mesures (délais) et la valeur maximale du délai ayant été préalablement introduits par l'utilisateur. La cinétique n'est pas mesurée avec des délais consécutifs (croissants par exemple) mais aléatoires, ceci afin de mettre en évidence une éventuelle dérive de signal. Ainsi, le point correspondant au temps de réaction le plus court est mesuré deux fois, au début et à la fin de l'acquisition. Le bruit de fond est lui mesuré trois fois, à différents moments de l'acquisition, en occultant le faisceau de photolyse par un obturateur mécanique. Il est alors moyenné et détermine le niveau de référence (niveau 0) de la courbe $I = f(\text{temps})$ (Figure II.3.).

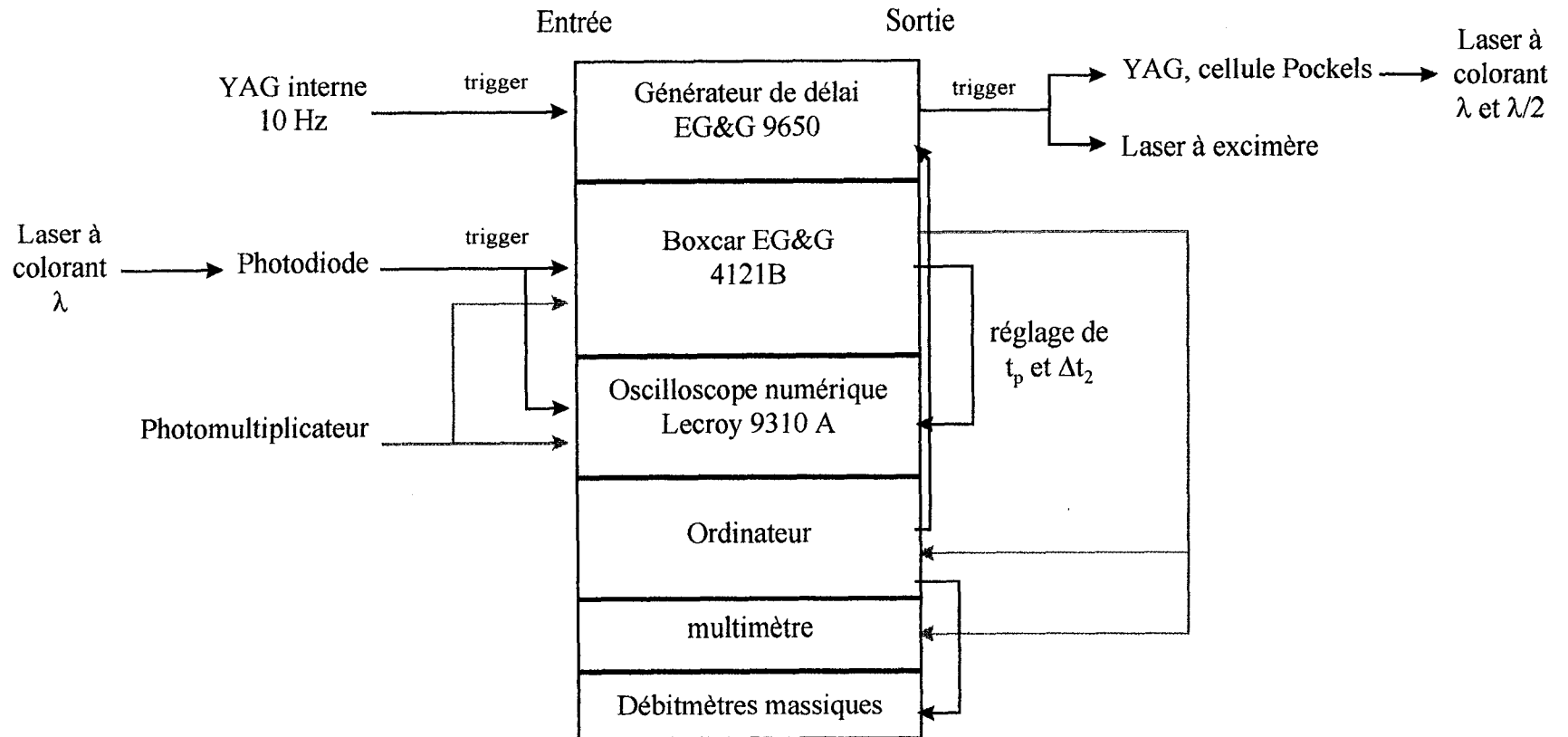
Dans le cadre de ces travaux, le taux de répétition du laser à colorant était de 2 Hz. Comme les flashes, qui "pompe" le barreau de Nd:YAG fonctionnaient à 10 Hz, nous avons synchronisé les deux lasers comme suit : le générateur interne du laser YAG déclenchait à la fois les flashes et le générateur de délai. Ce dernier déclenchait alors après un délai fixe la cellule Pockels du YAG, l'élément qui permet l'effet laser du YAG. Par ce moyen, le générateur de délai contrôlait ainsi le fonctionnement du laser de pompe, et donc l'émission du laser à colorant. Afin d'obtenir par exemple un délai de 20 ms entre les lasers de photolyse et de sonde, l'excimère était déclenché après 480 ms (500-20 ms). Ces 500 ms (délai le plus long), définies par l'utilisateur, correspondaient au temps requis par le générateur de délai pour accepter un nouveau "trigger". Dans ces conditions, l'excimère et le laser à colorant avaient un taux de répétition de 2 Hz. L'avantage de ce mode de déclenchement était que l'on pouvait obtenir des délais supérieurs à 100 ms, le désavantage était un "jitter" considérable ($\approx 50 \mu\text{s}$) entre les deux impulsions.

a.) Mesure d'une constante de vitesse

La réaction étudiée est du type :



Figure II.4.: Schéma de principe de l'électronique de contrôle et d'acquisition



Celle-ci est étudiée sous les conditions de pseudo premier ordre, c'est à dire que la molécule (le réactif) est en excès par rapport au radical ($[R] \ll [A]$), nous pouvons alors considérer que sa concentration est constante dans le temps ($[A] = [A]_0 = \text{cst}$). Par ailleurs, le radical et le réactif (la molécule) sont fortement dilués dans un gaz inerte (Hélium ou Argon).

La consommation de radical est liée à deux phénomènes :

- la réaction chimique :

$$-\frac{d[R]}{dt} = k[R] \times [A]_0$$

- la perte de radicaux en l'absence de réactif, soit par diffusion hors du volume d'observation, soit par une éventuelle réaction avec des impuretés voire avec eux-mêmes :

$$-\frac{d[R]}{dt} = k_d[R]$$

soit, globalement :

$$-\frac{d[R]}{dt} = (k[A]_0 + k_d)[R]$$

Après intégration, la variation de $[R]$ en fonction de t (t : temps réel après l'impulsion laser) est déterminée par :

$$[R] = [R]_0 \exp(-k't)$$

avec

$$k' = k[A]_0 + k_d$$

k' est la constante de pseudo premier ordre, donnée en s^{-1} .

Sa valeur, déterminée pour une concentration de réactif donnée, est l'opposé de la pente de la droite $\ln[R] = f(t)$. La pente est calculée par une régression linéaire pondérée, dans laquelle les points correspondant aux temps les plus courts sont affectés d'un poids plus important.

La courbe $k' = f([A])$ est en principe une droite de pente k et d'origine k_d .

k est la constante bimoléculaire de la réaction, donnée en $\text{cm}^3 \text{molec.}^{-1} \text{s}^{-1}$.

k_d est la constante de diffusion du radical ou des réactions parasites, donnée en s^{-1} . Sa valeur peut être déterminée expérimentalement pour une concentration de réactif nulle. Elle peut ainsi être comparée à la valeur extrapolée à partir de la courbe $k' = f([A])$, et donc fournir un test sur la qualité des mesures.

b.) Dépendance de k avec la température, loi d'Arrhénius

En 1889, Arrhénius détermina de manière empirique que la constante de vitesse k varie souvent avec la température selon:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

- avec T : Température en Kelvin,
 E_a : Energie d'activation de la réaction,
 R : constante des gaz parfaits.
 A : facteur pré-exponentiel

La courbe $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est donc en général, dans une gamme limitée de température, une droite de pente $\left(-\frac{E_a}{R}\right)$.

c.) Courbe de "fall-off"

Pour les réactions de décomposition ou de recombinaison, la constante de vitesse expérimentale k peut dépendre de la pression. La représentation $k = f([M])$ s'appelle la courbe de "fall-off". La molécule M est une molécule quelconque du milieu qui joue le rôle d'un gaz inerte (Hélium ou Argon).

La théorie développée par Lindemann et Hinshelwood (théorie de L-H) conduit à une variation de k suivant l'expression :

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_0[M]} + \frac{1}{k_\infty}$$

- avec k₀ : limite "basse pression" de la réaction,
 k_∞ : limite "haute pression" de la réaction

Cette approche conduit à une courbe théorique de L-H qui se trouve toujours au dessus de la courbe expérimentale (Figure II.5.).

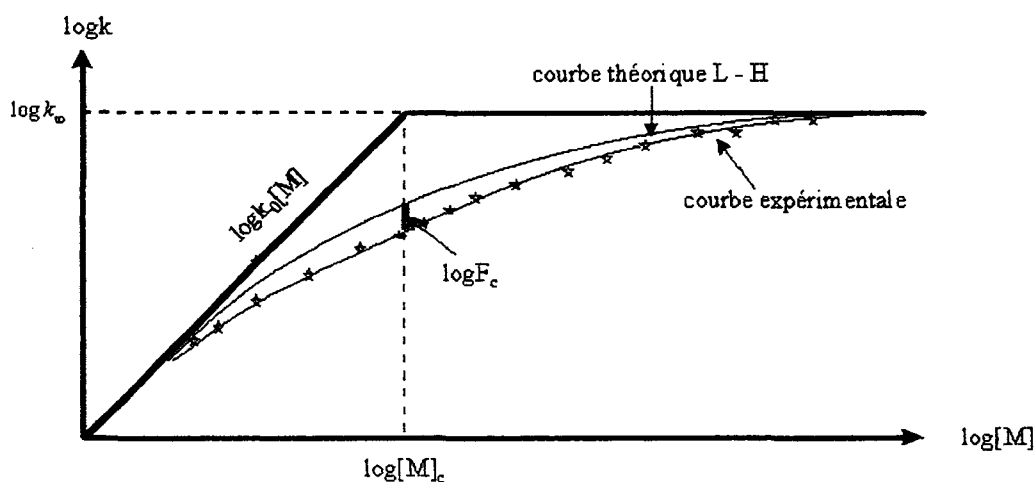


Figure II.5. : Courbe de "fall-off"

On appelle centre de la courbe de “fall-off” la valeur de $[M]$ ($[M]=[M]_c$) pour laquelle $k_0[M] = k_\infty = k_0[M]_c$.

Des théories plus élaborées introduisant un facteur correctif F , présentées notamment par Troe ([TRO79] [TRO83]), permettent d’obtenir un meilleur accord entre théorie et expérience.

Avec le terme correctif, nous avons :

$$k = \frac{k_0[M]}{1 + \frac{k_0}{k_\infty}[M]} F \text{ avec } 0 < F < 1$$

avec
$$\log F = \frac{\log F_c}{1 + \left[\frac{\log(k_0[M]/k_\infty)}{N} \right]^2}$$

où
$$\log F_c < 0 \text{ et } N = 0,75 - 1,27 \log F_c$$

La variation de k en fonction de la pression peut donc être exprimée à partir de trois paramètres : k_0 , k_∞ et F_c :

$$k = \left(\frac{k_0[M]}{1 + \frac{k_0}{k_\infty}[M]} \right) F_c \left(1 / \left[1 + \left[\frac{\log(k_0[M]/k_\infty)}{N} \right]^2 \right] \right)$$

avec
$$N = 0,75 - 1,27 \log F_c$$

Dans le cadre de nos travaux, nous avons été amené à tenir compte des réactions d’abstraction. Par conséquent, on doit ajouter à l’expression précédente la valeur de la constante k_{abst} :

$$k = \left(\frac{k_0[M]}{1 + \frac{k_0}{k_\infty}[M]} \right) F + k_{abst} = \left(\frac{k_0[M]}{1 + \frac{k_0}{k_\infty}[M]} \right) F_c \left(1 / \left[1 + \left[\frac{\log(k_0[M]/k_\infty)}{N} \right]^2 \right] \right) + k_{abst}$$

avec
$$N = 0,75 - 1,27 \log F_c$$

BIBLIOGRAPHIE - Chapitre II

[TRO79] J. Troe, *J. Phys. Chem.* **83**, 114 (1979).

[TRO83] J. Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **87**, 161 (1983).

Chapitre III :

Etude spectroscopique du radical SO

La plupart des radicaux libres interviennent comme intermédiaires dans de nombreuses réactions chimiques. Il est donc nécessaire de mieux les connaître, notamment d'un point de vue spectroscopique, afin de pouvoir les identifier et ainsi élucider les mécanismes réactionnels. En outre, l'effet de la photodissociation sur la structure moléculaire peut être analysé, en comparant la structure du précurseur stable et celle du radical libre résultant [HER50].

Le nouveau dispositif expérimental photolyse laser UV/détection micro-onde développé au LSH pour l'étude des radicaux libres d'intérêt atmosphérique a nécessité diverses mises au point. La recherche d'une molécule permettant de tester les performances du dispositif s'est orientée vers une espèce dont le spectre millimétrique et les processus de synthèse par photolyse laser UV sont partiellement connus : le radical SO. Ce radical présente, en outre, l'avantage de pouvoir être produit soit par photolyse laser, soit par décharge électrique. Il permettra donc de comparer les performances des deux méthodes de production. Nous avons profité de ces tests pour compléter les mesures spectroscopiques de ce radical dans des états vibrationnellement et électroniquement excités, en particuliers dans le domaine submillimétrique.

III.A. Etude bibliographique

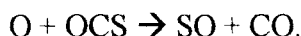
Le monoxyde de soufre SO est constitué de deux atomes du groupe VI ; le soufre S de configuration $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4)$ et l'oxygène O de configuration $(1s^2 2s^2 2p^4)$. La couche externe $3p^4$ du soufre et $2p^4$ de l'oxygène se combinent pour former les orbitales moléculaires de valence. La plus basse configuration électronique de SO qu'il est possible de former est donc en $...7\sigma^2 2\pi^4 3\pi^2$ [SWO79], ce qui conduit à un état fondamental $X^3\Sigma^-$. Les deux premiers états électroniques excités sont $a^1\Delta$ ($T_e = 5879,2 \text{ cm}^{-1}$) et $b^1\Sigma^+$ ($T_e = 10509,97 \text{ cm}^{-1}$) [YAM93].

Les transitions électroniques du type $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$ sont interdites, et seules celles définies par $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ sont possibles (pour les notations cf. *III.B.2.a.3.*) [HER50]. Par conséquent les transitions a-X, b-X et b-a sont interdites et les états $a^1\Delta$ et $b^1\Sigma^+$ ont une durée de vie radiative longue [WIL83]. Ces états sont dits métastables et leurs spectres de rotation-vibration et de rotation pure peuvent être observés. La longue durée de vie de ces états singulets est un phénomène bien connu pour l'oxygène moléculaire, le composé le plus léger du groupe de molécules VI_a-VI_a.

En choisissant SO pour tester le nouveau dispositif de photolyse laser couplée à une détection micro-onde, nous avons préféré une molécule dont l'histoire est intimement liée à celle de la spectroscopie micro-onde.

Le Professeur W. Gordy a été le premier à mentionner la mesure de transitions millimétriques de SO dans un article dédié à CS publié en 1963 [KEW63]. CS n'est pas un radical, mais sa forte réactivité nécessite des techniques de production et de détection similaires à celles employées pour l'étude des radicaux libres. La méthode utilisée par W. Gordy et col. était basée sur une décharge radio-fréquence couplée à une détection dans le domaine millimétrique. L'article sur SO parut un an plus tard [WIN64]. Ce radical était obtenu par décharge radio-fréquence dans du dioxyde de soufre SO₂. Les fréquences de six transitions rotationnelles de l'état électronique fondamental X³Σ⁻, comprises entre 99 et 159 GHz, ont été mesurées. Une première détermination des constantes rotationnelles et de couplage magnétique y était également présentée.

Simultanément mais indépendamment, Powell et Lide [POW64] ont publié les fréquences de cinq autres transitions micro-onde de SO dans l'état électronique fondamental, ainsi que la détermination des constantes moléculaires principales, comparables à celles obtenues par Gordy et col. SO était issu de la réaction d'atomes d'oxygène produits par décharge électrique avec la vapeur de soufre ou avec OCS, suivant la réaction :



Les mesures ont été complétées par Amano et col. [AMA67] qui ont observé des transitions de SO X³Σ⁻ dans les états vibrationnels v= 0 et v= 1.

Tiemann a étudié les isotopomères ³²S¹⁶O, ³⁴S¹⁶O et ³²S¹⁸O [TIE74] et a étendu les mesures au premier état vibrationnellement excité de ³²S¹⁶O, afin de déterminer la dépendance isotopique et vibrationnelle des constantes rotationnelles [TIE82].

En 1970, Saito a mesuré pour la première fois une transition micro-onde d'un état électroniquement excité, à savoir la raie J= 3 ← 2 à 127770,47 MHz du radical SO dans l'état a¹Δ [SAI70].

Quelques années plus tard, Clark et De Lucia [CLA76] ont publié trois nouvelles transitions rotationnelles de l'état excité a¹Δ, et ont complété de manière significative les mesures de l'état fondamental X³Σ⁻ v= 0 jusque N= 8, à la limite du domaine submillimétrique. Quelques fréquences de SO X³Σ⁻ dans l'état vibrationnel v= 1 furent également mesurées.

La première étude approfondie des états vibrationnellement excités de SO X³Σ⁻ a été menée par Bogey et col. [BOG82] dans un plasma de SO₂ produit par décharge radio-fréquence. Les états vibrationnels jusque v= 8 pour ³²S¹⁶O et v= 4 pour ³⁴S¹⁶O ont pu être analysés. Les spectres millimétriques et submillimétriques des trois substitutions isotopiques ³²S¹⁶O, ³⁴S¹⁶O et ³²S¹⁸O dans l'état vibrationnel fondamental ont par ailleurs été étendus.

En 1994, Cazzoli et col. [CAZ94] ont publié la mesure d'une trentaine de transitions rotationnelles de SO (³Σ et ¹Δ) dans le domaine infrarouge lointain entre 680 GHz et 1880

GHz. Cependant, l'écart type sur les fréquences mesurées était de 500 kHz avec le spectromètre laser IRL à bandes latérales utilisé, soit cinq fois plus que celui communément associé aux mesures dans le domaine micro-onde. Par ailleurs, ce travail ne portait que sur les états vibrationnels fondamentaux $v=0$ des états $^3\Sigma^-$ et $^1\Delta$.

Récemment les mesures de fréquences ont été étendues dans le domaine térahertz au laboratoire de G. Winnewisser [KLA94]. La source utilisée pour couvrir le domaine d'étude (880 GHz-1,05 THz) était un carcinotron de fabrication russe de la société ISTOK du même type que celui acquis par notre laboratoire fin 1995. L'objet de ce travail portant sur les états électroniques $X^3\Sigma^-$ et $a^1\Delta$ a été l'étude de la dépendance isotopique et la détermination des paramètres invariants isotopiquement. L'étude des niveaux vibrationnellement excités, qui ne concernait que l'état $X^3\Sigma^-$, était assez limitée: jusque $v=3$ pour $^{32}\text{S}^{16}\text{O}$ et $v=1$ pour $^{34}\text{S}^{16}\text{O}$.

A la différence de l'état excité $a^1\Delta$ pour lequel plusieurs articles ont été publiés, le premier et unique article, à notre connaissance, concernant le spectre rotationnel de l'état $b^1\Sigma^+$ est celui de Yamamoto [YAM93]. Le radical SO était produit dans un plasma de H_2S , O_2 et He créé par décharge électrique. Les états vibrationnels jusque $v=8$ pour $^{32}\text{S}^{16}\text{O}$ et $v=1$ pour $^{34}\text{S}^{16}\text{O}$ ont été analysés entre 84 et 461 GHz et plusieurs coefficients de Dunham ont été déterminés.

Le radical SO a également été produit par photolyse laser UV d'un précurseur tel que le dioxyde de soufre SO_2 ou le chlorure de thionyle Cl_2SO [CHE91].

Plusieurs auteurs ont contribué à l'étude de SO produit par photolyse laser de SO_2 à 193 nm. Hirota et col. ont notamment étudié le spectre de vibration-rotation de SO $X^3\Sigma^-$ par spectroscopie infrarouge à diode laser ([KAN85] [BUT85]). Parallèlement, Kolbe et col. ont détecté dans le domaine millimétrique le spectre d'absorption de SO $X^3\Sigma^-$ dans les états vibrationnels $v=0$, $v=1$ et $v=2$ [KOL85].

L'étude de la photolyse laser UV de Cl_2SO a également suscité quelques travaux. En 1987, Hirota et col. ont produit SO par photolyse de Cl_2SO . Ils ont ainsi pu étudier le spectre submillimétrique entre 300 et 400 GHz dans l'état $a^1\Delta$ et dans des états vibrationnellement excités jusque $v=5$ [END87]. Ils ont également observé le spectre de vibration-rotation dans cet état électronique [KAN88].

L'intérêt de mesures complémentaires dans le domaine submillimétrique a amené Klaus et col. à effectuer une étude spectroscopique du radical SO dans l'état $X^3\Sigma^-$, simultanément à notre travail mais indépendamment. Cette étude, réalisée dans la région 80 GHz-1,1 THz et pour laquelle SO était produit par décharge électrique dans SO_2 , a fait l'objet d'un article [KLA96]. Leurs mesures, réalisées à Cologne (Allemagne) et Nobeyama (Japon), avaient pour objet la détermination de la dépendance isotopique des constantes moléculaires, par la mesure des spectres de rotation des isotopomères rares de SO $X^3\Sigma^-$. Cet article présentait notamment la première détection en laboratoire de ^{36}SO . Par contre, l'étude des

états vibrationnellement excités était limitée à $v=7$ pour ^{32}SO , $v=2$ pour ^{34}SO et $v=1$ pour S^{18}O et ^{33}SO .

Ce travail apparaît donc tout à fait complémentaire de notre étude qui porte sur la mesure du spectre submillimétrique du radical SO dans ses trois premiers états électroniques et dans des niveaux vibrationnellement excités aussi élevés que possible dans la région 350-930 GHz.

III.B. Etude de SO au laboratoire

Les précurseurs chimiques utilisés pour produire SO sont assez nombreux ; les plus connus sont le dioxyde de soufre SO₂ ([WIL83] [KAN85] [BUT85] [KOL85] [CHE91]), le chlorure de thionyle Cl₂SO ([WIL83] [KAW84] [END87] [KAN88] [CHE91] [BAU92] [WAN93]), le sulfoxyde de diméthyle ((CH₃)₂SO) ([CHE91] [CHE93]) et le fluorure de thionyle F₂SO [WEI93].

III.B.1. Choix du précurseur pour la photolyse

Les précurseurs utilisés dans le cadre de ce travail sont le dioxyde de soufre SO₂ et le chlorure de thionyle Cl₂SO.

Le dioxyde de soufre SO₂ n'a été utilisé que pour quelques tests préliminaires pour les raisons exposées ci-après.

Le chlorure de thionyle Cl₂SO (Fluka, pureté supérieure à 99,5%) se présente sous la forme d'un liquide incolore. Le choix de Cl₂SO a été motivé par deux raisons : c'est non seulement un très bon précurseur pour la production de SO, mais également pour celle de ClSO, un radical qui n'a fait l'objet d'aucune étude infrarouge ou micro-onde connue et que nous envisageons donc de rechercher au laboratoire.

a.) SO₂

L'énergie de dissociation de la molécule SO₂ est D₀(OS-O) = 5,65 ± 0,01 eV [OKA78], ce qui correspond à une longueur d'onde seuil de photodissociation d'environ 220 nm.

Son spectre d'absorption UV est caractérisé par [OKA78] :

- une absorption faible dans la gamme 340-390 nm,
- une absorption faible dans la gamme 260-340 nm,
- une absorption forte qui s'étend de 180 à 235 nm.

La section efficace d'absorption de SO₂ est de 1,1.10⁻¹⁷ cm² à 193 nm [KOL85] et de 7,5.10⁻²⁰ cm² à 248 nm [KAW84].

La longueur d'onde de 193 nm correspond donc à une forte absorption. Un photon fournit un excès d'énergie d'environ 6000 cm⁻¹, énergie qui peut être distribuée sur les degrés internes de liberté des photofragments [KAN88]. Cette énergie disponible est très proche de la valeur T_e = 5879,2 cm⁻¹ du premier état électroniquement excité a¹Δ [YAM93].

b.) Cl₂SO

Les différentes études par spectroscopie micro-onde de Cl₂SO ont permis de déterminer la structure de l'état fondamental ([SUZ81] [MUL94] [JOU69]). La molécule Cl₂SO, de forme pyramidale appartient au groupe de symétrie C_s. Elle est présentée Figure III.1.

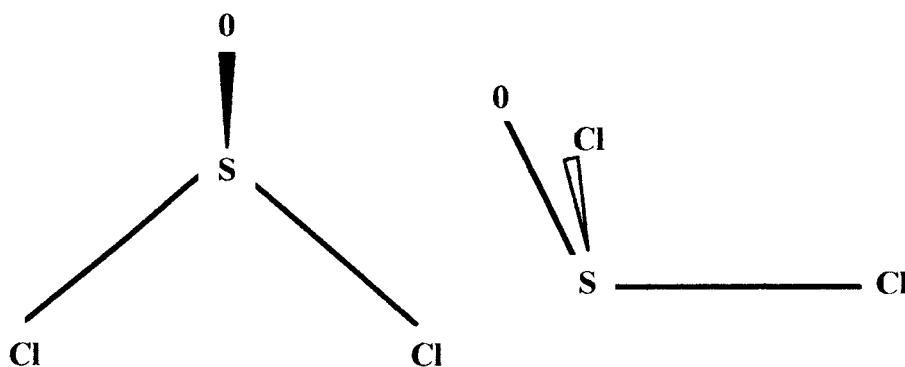
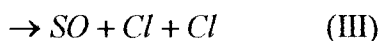
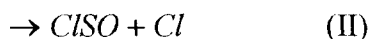
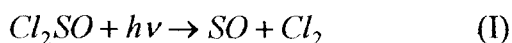


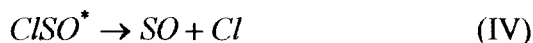
Figure III.1. : Structure du chlorure de thionyle Cl₂SO

Le spectre d'absorption UV de Cl₂SO est caractérisé par une origine vers 300 nm et deux maxima d'absorption à 194 nm ($\sigma = 1,3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$) et 244 nm ($\sigma = 7,1 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$) [UTH78]. A 248 nm, la section efficace d'absorption vaut : $\sigma_{\text{Cl}_2\text{SO}} = 7 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ [KAW84].

Par analogie avec le formaldéhyde H₂CO [BAU92], trois processus réactionnels peuvent être envisagés lors de la photolyse de Cl₂SO :



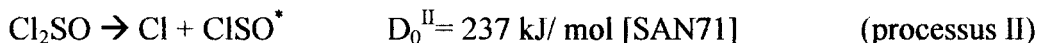
La formation de SO et de deux atomes de chlore dans le processus III peut s'effectuer via un processus séquentiel impliquant la réaction de dissociation primaire (II), suivie par la dissociation des radicaux ClSO s'ils ont une énergie interne suffisante :



La molécule Cl₂SO étant un excellent modèle pour l'étude des processus de photodissociation à trois fragments [WAN93], elle a fait l'objet de nombreux travaux.

Okabe, notamment, a étudié la photochimie de Cl_2SO entre 116 et 135 nm [OKA72]. Selon lui, la photodissociation dans ce domaine suivait plus particulièrement le processus III :
 $\text{Cl}_2\text{SO} \rightarrow \text{SO} + 2\text{Cl}$.

Concernant les processus de photodissociation de Cl_2SO par photolyse éclair dans les domaines UV et VUV, Donovan et col. [DON69] suggèrent que le premier processus est :



où ClSO^* correspond au radical ClSO vibrationnellement excité et D_0^{II} est l'énergie de dissociation du processus II. ClSO peut alors subir la décomposition unimoléculaire pour former $\text{Cl} + \text{SO}$, conformément au processus IV si l'excitation est suffisante, ou se désactiver par collisions.

L'énergie minimale pour la réaction $\text{Cl}_2\text{SO} \rightarrow \text{SO} + 2\text{Cl}$ (processus III) est $4,70 \pm 0,01$ eV soit $D_0^{\text{III}} = 450$ kJ/mol [OKA78]. A 193 nm, l'excès d'énergie fournie par l'absorption d'un photon est donc de 14000 cm^{-1} [KAN88], ce qui est supérieur à la valeur théorique nécessaire pour créer SO dans l'état électronique excité $\text{SO } b^1\Sigma^+$. En produisant SO par photolyse de Cl_2SO à 193 nm, on devrait donc pouvoir étudier ce radical dans les deux premiers états électroniques excités $a^1\Delta$ et $b^1\Sigma^+$.

Le processus I, non étudié par Donovan et col., est envisagé dans le livre de Okabe [OKA78]:
 $\text{Cl}_2\text{SO} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{SO} \quad , D_0^{\text{I}} = 218 \text{ kJ/mol} \quad (\text{processus I})$

Kawasaki et col. ont utilisé la spectroscopie de masse à temps de vol pour examiner le processus de photodissociation laser du chlorure de thionyle Cl_2SO [KAW84]. Ils concluent aux résultats suivants :

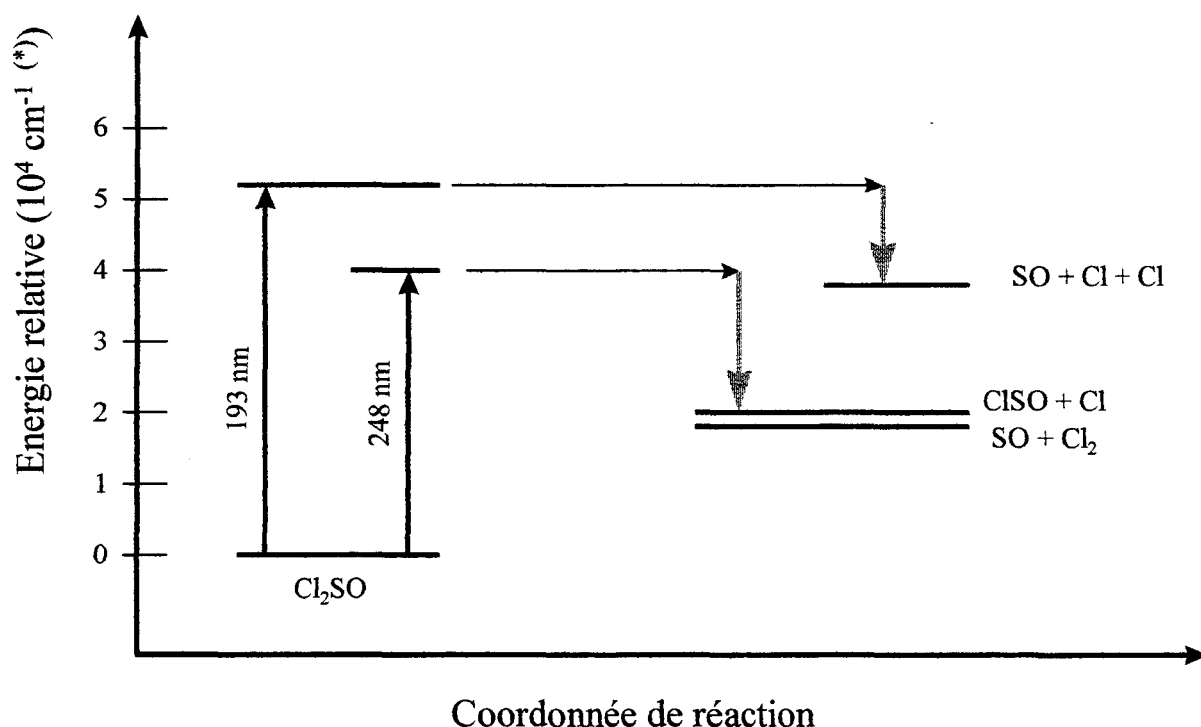
→ à 193 nm, la voie radicalaire (II) est en compétition avec la dissociation à trois corps (III), créant $\text{SO} + \text{Cl} + \text{Cl}$. Après modélisation, ils concluent que la formation de $\text{SO} + \text{Cl} + \text{Cl}$ provient principalement du processus III. Ainsi, le processus séquentiel impliquant la réaction IV est considéré comme mineur.

→ à 248 nm, la photodissociation résulte des mécanismes radicalaire (II) et moléculaire (I), le processus II étant le plus important.

Baum et col. ont étudié la photodissociation de Cl_2SO à 193 nm et 248 nm [BAU92] en utilisant également la spectroscopie de masse à temps de vol. Leurs travaux ont conduit aux rapports de branchements de la photodissociation ultraviolette donnés Table III.1. Un diagramme d'énergie est également présenté Figure III.2., basé sur les résultats de Okabe [OKA78] et de Baum et col. [BAU92].

Cl ₂ SO + hν	D ₀ (kJ / mol)	rendement de production	
		à 248 nm (%)	à 193 nm (%)
→ SO + Cl ₂ (I)	214,6	3,5	3
→ SOCl + Cl (II)	239,7	96,5	17
→ SO + Cl + Cl (III)	454,0		80

Table III.1. : Processus de photodissociation de Cl₂SO [BAU92]



* $1 \text{ cm}^{-1} \leftrightarrow 11,96268 \text{ J.mol}^{-1}$
 $\lambda \text{ (nm)} \leftrightarrow 1.10^7/\lambda \text{ cm}^{-1}$

Figure III.2. : Diagramme schématique de la photodissociation de Cl₂SO

Par photodissociation de Cl₂SO à 248 nm, seuls les processus (I) et (II) ont été observés, avec un rapport de branchement de 28 : 1. Dans le cas de l'élimination moléculaire (I), dont le rendement est 3,5 %, Baum et col. [BAU92] ont trouvé un rapport de branchement de 9 : 1 entre les états $b^1\Sigma^+$ et $X^3\Sigma^-$ de SO. Le processus (III) n'a pu être mis en évidence même s'il est énergétiquement possible.

Baum et col. ont trouvé qu'à 193 nm, moins de 3 % des molécules Cl₂SO photoactivées sont soumises au processus d'élimination moléculaire (I) et 17 % à la rupture d'une seule liaison (II). ClSO peut ensuite subir une dissociation en SO et Cl. Les auteurs ont

également conclu qu'à 193 nm, 80 % des molécules de Cl₂SO photoactivées subissent le processus (III).

Hirota et col., utilisant la photolyse laser de Cl₂SO à 193 nm couplée à un spectromètre infrarouge à diode laser, ont trouvé un rapport de branchement de 1 : 4 pour les voies générant SO dans les états a¹Δ et X³Σ⁻ [KAN88].

III.B.2. Résultats expérimentaux

a.) Etude de SO

L'objet principal de ce travail était de mettre au point au laboratoire la technique de photolyse laser, en comparant, si possible, ses performances avec celle d'une décharge électrique. Ceci a été réalisé par l'étude du spectre submillimétrique du radical SO dans ses trois premiers états électroniques X³Σ⁻, a¹Δ et b¹Σ⁺ et dans des niveaux vibrationnellement excités aussi élevés que possible.

a.1. Conditions expérimentales

- Production de SO par décharge électrique

Le radical SO a été produit par décharge électrique dans un mélange d'Argon et de dioxyde de soufre SO₂. Comme à l'habitude sur ce type d'expérience, la cellule d'absorption et de synthèse a été refroidie afin d'augmenter l'intensité des raies d'absorption observées.

On a constaté que pour des pressions de SO₂ supérieures à 0,01 mbar, on observait un élargissement des raies, celles-ci étant néanmoins plus intenses. Malgré une perte de résolution, pour les raies les plus faibles, des pressions de l'ordre de 0,1 mbar ont été utilisées. Les conditions de décharge électrique étaient de quelques kV en tension pour des courants de quelques dizaines de mA.

- Production de SO par photolyse laser

Le chlorure de thionyle Cl₂SO (pf -105°, pe 79°) se présente sous la forme d'un liquide incolore. Quotidiennement, quelques cm³ de Cl₂SO sont transvasés dans une fiole en verre et maintenus à l'abri de la lumière. La solution est refroidie à l'azote liquide puis pompée à plusieurs reprises avant utilisation. Durant l'acquisition de spectres, le chlorure de thionyle est utilisé à température ambiante. La pression est typiquement de 6.10⁻³ à 1,5.10⁻² mbar, selon l'intensité des raies recherchées.

La dilution dans un gaz inerte (Hélium ou Argon) n'ayant pas d'effet bénéfique sur l'intensité des raies, le précurseur a été utilisé pur.

Par ailleurs, la cellule d'absorption n'a pu être refroidie puisque ceci provoquait la condensation du précurseur Cl_2SO .

Le radical SO a été produit par photolyse laser de Cl_2SO à 193 nm.

a.2. Résultats spectroscopiques

Pour chaque état électronique, toutes les fréquences publiées précédemment ont été introduites dans un programme de détermination des constantes moléculaires par une procédure des moindres carrés : $X^3\Sigma^-$ ([WIN64] [TIE74] [TIE82] [CLA76] [BOG82] [KLA94] [KLA96] [CAZ94]), $a^1\Delta$ ([KLA94] [CLA76] [END87] [CAZ94] [SAI70] [KLA*]) et $b^1\Sigma^+$ [YAM93].

Les prévisions basées sur les constantes moléculaires issues de ce calcul ont permis de trouver rapidement les transitions caractérisées par des faibles valeurs de v (niveau vibrationnel). En raison de la qualité des précédents travaux, les fréquences mesurées de ces raies différaient peu des prévisions. Cependant, la différence entre les valeurs calculée et mesurée augmentait avec v , et pour les états vibrationnels les plus excités, cette première série de prévisions conduisait à des écarts de plusieurs dizaines de MHz. L'identification du spectre était donc délicate en raison du grand nombre de raies observées. Néanmoins, en introduisant systématiquement toute nouvelle transition dans le programme d'ajustement, il a été possible d'identifier les raies jusque $v=11$ pour l'état $b^1\Sigma^+$ (Table III.2.), jusque $v=13$ pour l'état $a^1\Delta$ (Table III.3.) et jusque $v=17$ pour l'état $X^3\Sigma^-$ (Table III.4.) [BOG97].

Pour les mesures des transitions de fréquence inférieure à 800 GHz, le radical SO était produit par photolyse laser de Cl_2SO .

La précision de nos mesures, meilleure que 50 kHz sauf dans le cas de raies mal résolues, est comparable à celle des précédents travaux les plus récents.

Pour l'état électronique fondamental $X^3\Sigma^-$, la production par photolyse laser a permis la détection de transitions jusque $v=8$ (Table III.4.), ce qui est équivalent aux observations de Bogey et col. [BOG82] avec une technique de production par décharge électrique.

Pour l'état $a^1\Delta$, l'excitation vibrationnelle est supérieure à celle obtenue par Hirota et col. [END87] dans les mêmes conditions expérimentales : nous avons été capable d'observer des transitions dans des états vibrationnellement excités jusque $v=10$ (Table III.3.).

Pour le second état électroniquement excité $b^1\Sigma^+$, la technique de production par photolyse laser semble un peu moins efficace que la décharge électrique, avec laquelle des mesures jusque $v=8$ ont été effectuées précédemment [YAM93]. Par photolyse laser, une transition du niveau $v=7$ a été observée (Table III.2.).

TABLE III.2. :

Fréquences rotationnelles observées (MHz) de SO dans l'état $b^1\Sigma^+$ [BOG97]

J'	J''	v	OBS. FREQ.		OBS. - CALC.	J'	J''	v	OBS. FREQ.		OBS. - CALC.
9	8	0	377343,506	a,e	0,000	3			855238,497	c	-0,006
		1	373902,019	a,e	-0,024	4			847176,223	*	-0,465
		2	370457,308	a,d,*	-0,364	5			839100,876	c	0,008
		3	367009,494	a,e	-0,023	6			831008,186	c	-0,006
11	10	0	461133,375	a,e	-0,014	7			822895,523	c	0,014
		1	456926,873	a,e	-0,040	8			814759,331	c	-0,022
		2	452716,825	a	-0,045	9			806595,909	c	-0,013
		3	448502,225	a	0,040	22	21	0	921100,768	c	0,001
		4	444281,700	a	0,040	1			912683,377	c	-0,038
		6	435817,605	a	-0,007	2			904258,718	c	0,050
		7	431570,700	d,*	-0,277	3			895824,317	c	-0,024
20	19	0	837609,661	b	0,001	4			887377,981	c	-0,022
		1	829958,389	c	-0,058	5			878917,024	c	0,074
		2	822300,576	c	0,009	6			870438,146	c	-0,044
		3	814634,055	c	0,015	7			861938,384	c	-0,036
		4	806956,685	c	0,022	8			853414,101	c	0,099
		6	791559,319	c	0,021	10			836274,859	c	-0,039
21	20	0	879364,419	c	0,003	11			827651,110	c	0,016
		1	871330,230	c	0,062						

- a photolyse laser
- b photolyse laser et décharge électrique
- c décharge électrique
- d raie mal résolue
- e également mesurée par Yamamoto et col. [YAM93]
- * poids plus faible dans le programme d'ajustement

TABLE III.3. :

Fréquences rotationnelles observées (MHz) de SO dans l'état $a^1\Delta$ [BOG97]

J'	J''	v	OBS. FREQ.		OBS.- CALC.	J'	J''	v	OBS. FREQ.		OBS.- CALC.
9	8	0	383220,163	a, f	0,027			3	828959,342	b	0,002
		1	379957,802	a, f	0,002			4	821712,637	a	-0,053
		2	376696,988	a, f	0,000			5	814464,134	a	0,061
		3	373437,023	a, f	0,016	21	20	0	893120,434	b, e	-0,058
		5	366916,375	a, f	0,007			1	885506,074	b	0,063
		6	363653,899	a	0,002			2	877894,971	b	0,002
		7	360388,675	a	0,060			3	870285,702	b	-0,013
		8	357119,360	a	0,003			4	862676,386	b	-0,026
		9	353844,833	a	-0,005			5	855065,023	b	0,008
		10	350563,689	a	0,041			7	839826,773	c, d, *	0,126
11	10	0	468318,523	a	0,020			8	832194,394	c	-0,017
		1	464331,103	a	0,037			9	824549,474	c	-0,045
		2	460345,488	a	0,004			10	816888,622	c	-0,023
		3	456360,947	a	0,037			11	809208,201	c	0,048
		4	452376,423	a	0,024			12	801504,079	c	-0,003
		5	448390,906	a	0,007			13	793772,118	c	-0,008
		6	444403,244	a	0,004	22	21	0	935517,416	c	0,047
		8	436416,164	a, d, *	0,026			2	919566,167	c	-0,047
		9	432413,626	a, d, *	-0,069			3	911594,292	c	0,006
19	18	0	808274,540	a	-0,003			4	903622,123	c, d, *	-0,158
		1	801385,743	a	0,017			5	895648,025	c	-0,030
		2	794500,023	a	-0,021			6	887669,259	c	-0,028
		3	787616,049	a	0,039			7	879683,228	c	-0,047
		4	780731,964	a	-0,006			8	871686,989	c	-0,020
20	19	0	850705,895	a	-0,041			9	863677,535	c	0,004
		1	843454,318	b	0,013			10	855651,444	c, d, *	0,187
		2	836205,973	b	0,010						

- a photolyse laser
- b photolyse laser et décharge électrique
- c décharge électrique
- d raie mal résolue
- e également mesurée par Klaus et col. [KLA*]
- f également mesurée par Endo et col. [END87]
- * poids plus faible dans le programme d'ajustement

TABLE III.4. :

Fréquences rotationnelles observées (MHz) de SO dans l'état $X^3\Sigma^-$ [BOG97]

J'	N'	J''	N''	v	OBS. FREQ.		OBS. - CALC.	J'	N'	J''	N''	v	OBS. FREQ.		OBS. - CALC.
9	9	8	8	0	387328,795	a,e	-0,007	13	14	12	13	0	601258,444	a,f	-0,013
				1	384233,524	a	0,007	14	14	13	13	0	602293,015	a,f	-0,017
				2	381146,014	a	0,009					1	597478,066	a,f	0,012
				3	378065,986	a	-0,023					2	592675,156	a,f	0,001
				4	374993,240	a	0,009	15	14	14	13	0	603021,646	a,f	-0,008
				5	371927,192	a,*	-0,130					1	598227,134	a,f	0,023
				6	368867,925	a	0,026					2	593445,430	a,f	0,032
				7	365814,496	a	-0,010					3	588676,168	a	0,007
10	9	9	8	0	389120,932	a,e	-0,048					4	583918,984	a	-0,009
				1	386069,321	a,e	-0,014					7	569714,819	a	0,000
10	10	9	9	0	430339,544	a,e	-0,014	18	19	17	18	0	816495,184	a	0,023
				1	426900,322	a	-0,020					1	809945,972	b	0,008
				2	423469,739	a	-0,021					2	803412,522	b	-0,024
11	10	10	9	0	431808,196	a,e	-0,009					3	796894,330	b	-0,001
				1	428405,894	a	0,054					4	790390,672	b	0,026
				2	425013,342	a	0,010					5	783900,569	a,*	-0,150
10	11	9	10	0	471537,818	a,e	0,029	19	19	18	18	0	816972,328	a	0,024
				1	467710,840	a	0,034					1	810437,559	b	0,043
				2	463891,903	a	0,002					2	803919,104	a	0,008
				3	460080,675	a	0,000					3	797416,517	a	0,014
				4	456276,637	a	-0,026	20	19	19	18	0	817307,360	c	0,021
				5	452479,346	a	0,016	20	19	19	18	2	804277,025	c	0,013
				6	448688,081	a	0,013	20	20	19	19	1	852986,239	c	0,004
11	11	10	10	0	473342,082	a,d,e,*	-0,091	22	21	21	20	0	902986,622	c,f	0,044
				1	469559,041	a	0,019					2	888577,631	c	-0,028
				2	465785,389	a	0,021					3	881400,311	c,f	-0,001
				3	462020,899	a	0,001					4	874240,202	c	0,021
				4	458265,226	a	-0,019					5	867096,490	c	-0,002
				5	454517,986	a	-0,003					6	859968,391	c	0,028
				7	447046,790	a,*	0,110					7	852854,917	c,d,*	0,120
12	11	11	10	0	474559,605	a,e	0,002					9	838666,691	c	-0,041
				1	470807,899	a	0,030					10	831589,614	c	0,020
				2	467066,721	a	0,015					11	824521,743	c	0,017
				3	463335,874	a	0,007					12	817461,429	c	-0,016
				4	459615,060	a	0,006					14	803356,135	c	0,007
				5	455903,948	a	-0,021					15	796306,921	c	0,001
				6	452202,181	a	-0,015					16	789256,944	c	0,003
				7	448509,296	a	-0,019					17	782203,658	c	-0,004
				8	444824,858	a	0,019	21	22	20	21	14	840525,687	c	-0,017
												15	833100,331	c	0,011

- a photolyse laser
- b photolyse laser et décharge électrique
- c décharge électrique
- d raie mal résolue
- e également mesurée par Bogey et col. [BOG82]
- f également mesurée par Klaus et col. [KLA96]
- * poids plus faible dans le programme d'ajustement

On peut nuancer l'ensemble de ces résultats en précisant que le laser ne fonctionnait pas alors de manière optimale en raison de nombreux problèmes techniques. En particulier, l'énergie émise par pulse était faible

Pour les fréquences supérieures à 800 GHz, en raison de la perte de puissance submillimétrique due à l'absorption par les éléments de couplage UV et compte tenu de la faible sensibilité du détecteur (cf. *Chapitre I*), seuls les états vibrationnellement excités les plus bas ont été observés avec le système de photolyse laser UV.

Plusieurs de ces mesures ont été confirmées en produisant le radical SO par décharge électrique dans SO₂. Un accord meilleur que 50 kHz a été obtenu, sauf pour les raies qui étaient mal résolues dans l'un des deux spectres. Les mesures effectuées dans des états vibrationnellement excités élevés ont été réalisées en utilisant la production par décharge électrique (cf. Tables III.2, 3, 4). Finalement, nous avons pu observer des raies dans des états vibrationnellement excités jusque $v=17$ pour l'état $X^3\Sigma^-$, $v=13$ pour l'état $a^1\Delta$ et $v=11$ pour l'état $b^1\Sigma^+$.

a.3. Détermination des constantes rotationnelles

- Classification des états électroniques

Un niveau d'énergie électronique de molécule diatomique se note [HER50] :

$$2S+1|\Lambda|(\pm)$$

où $2S+1$ est la multiplicité de spin avec S le nombre quantique de spin,
 $|\Lambda|$ la projection du moment électronique orbital sur l'axe z (axe interatomique),
 \pm spécifie la parité électronique.

On caractérise la valeur de $|\Lambda|$ par des lettres grecques : Σ pour $|\Lambda|=0$, Π pour $|\Lambda|=1$, Δ pour $|\Lambda|=2$, et ainsi de suite : Φ , Γ , etc ...

La notation de parité électronique correspond au caractère symétrique ou antisymétrique de la fonction d'onde électronique dans une symétrie σ_z par rapport à un plan contenant l'axe internucléaire.

Par ailleurs, les spectroscopistes distinguent les états électroniques par une lettre latine. Ils affectent ainsi la lettre X à l'état fondamental puis, dans l'ordre, les lettres majuscules successives A , B , C , etc ... aux états électroniques de même multiplicité de spin que l'état fondamental, tandis que les lettres minuscules a , b , c , etc ... sont réservées aux états excités de multiplicité différente.

- $b^1\Sigma^+$

Dans l'approximation du rotateur rigide, les niveaux d'énergie de rotation d'un état singulet ($S=0$) d'une molécule diatomique s'exprime sous la forme [HER50] :

$$E_v(J) = B_v [J(J+1) - \Lambda^2]$$

où v est le nombre quantique de vibration et J celui correspondant au moment cinétique total.

Pour un état électronique $^1\Sigma$ défini par $\Lambda=0$ et $S=0$, en tenant compte des interactions rotation-vibration et de l'anharmonicité du potentiel, Dunham [DUN32] a exprimé les niveaux d'énergie de rotation sous la forme suivante en considérant les effets de la distorsion centrifuge :

$$E_v(J) = \sum_{ij} Y_{ij} \left(v + \frac{1}{2} \right)^i [J(J+1)]^j$$

Les constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge sont liées aux coefficients Y_{ij} , appelés coefficients de Dunham, par les relations [BOG82] :

$$B_v = \sum_n Y_{n1} \left(v + \frac{1}{2} \right)^n$$

$$D_v = -\sum_n Y_{n2} \left(v + \frac{1}{2} \right)^n$$

$$H_v = \sum_n Y_{n3} \left(v + \frac{1}{2} \right)^n$$

Les fréquences que nous avons observées pour l'état $b^1\Sigma^+$ et celles mesurées précédemment par Yamamoto [YAM93] ont été ajustées simultanément au développement de Dunham par une méthode de moindres carrés.

Les différentes fréquences mesurées ont été pondérées par le carré de l'inverse de l'incertitude estimée [CAZ94]. Une précision de 50 kHz a été attribuée à la plupart des fréquences mesurées au laboratoire et une de 1 MHz aux raies mal résolues et aux mesures s'écartant de plus de 3σ de la valeur théorique.

11 coefficients de Dunham ont été déterminés par ce calcul d'ajustement, dont trois pour la première fois. Les valeurs sont regroupées Table III.5.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Yamamoto [YAM93], mais l'écart type sur les constantes est bien plus faible, en particulier sur les coefficients Y_{02} et Y_{12} .

L'écart type de l'ajustement, égal à 36 kHz, est très bon comparativement à l'incertitude expérimentale estimée à 50-150 kHz selon l'intensité du signal et la fréquence de la transition.

TABLE III.5. :

Coefficients de Dunham Y_{ij} (MHz) de SO dans l'état $b^1\Sigma^+$

Coefficient de Dunham	Ce travail ^a	Yamamoto ^b
Y_{01}	21064,9785(14) ^c	21064,9784(46)
Y_{11}	-191,0516(18)	-191,0498(57)
$10^2 Y_{21}$	-4,831(82)	-4,96(23)
$10^3 Y_{31}$	-6,43(17)	-5,97(40)
$10^4 Y_{41}$	-1,87(16)	-2,59(23)
$10^6 Y_{51}$	-3,92(56)	
$10^2 Y_{02}$	-3,64243(33)	-3,6422(23)
$10^4 Y_{12}$	-1,307(17)	-1,33(20)
$10^6 Y_{22}$	-3,21(45)	-4,0(26)
$10^7 Y_{32}$	-1,88(34)	
$10^8 Y_{03}$	-1,23(37)	
σ	0,036	

a [BOG97]

b [YAM93]

c Valeur entre parenthèses: 1σ

- $a^1\Delta$

Par extension de l'expression de Dunham des niveaux d'énergie d'un état $^1\Sigma$, on écrira les niveaux d'énergie d'un état $^1\Delta$ ($\Lambda=2, S=0$) sous la forme :

$$E(v, J) = \sum_{ij} Y_{ij} \left(v + \frac{1}{2} \right)^i [J(J+1) - 4]^j$$

Les nouvelles fréquences de l'état $a^1\Delta$ que nous avons mesurées et celles précédemment publiées ([KLA94] [CLA76] [END87] [CAZ94] [SAI70] [KLA*]) ont été incluses dans un calcul global d'ajustement par moindres carrés.

Dans leur premier article sur le spectre dans le domaine térahertz de SO, Winnewisser et col. ont publié deux nouvelles transitions dans le niveau $v=0$ avec une incertitude expérimentale de 150 kHz [KLA94]. Ces mesures ont été répétées depuis avec une plus grande précision [KLA*] et sont en très bon accord avec nos résultats. La transition $J= 24 \leftarrow 23$ qu'ils ont remesurée à 1020253,808 MHz ne s'ajuste pas bien avec nos mesures. Elle a d'ailleurs été exclue non seulement de notre calcul d'ajustement, mais aussi du leur.

Comme pour l'ajustement précédent, le même poids a été appliqué à toutes les raies excepté celles qui sont mal résolues. Ces dernières ont reçu un poids plus faible.

Les 11 coefficients de Dunham obtenus sont donnés Table III.6. et comparés aux valeurs de Endo et col. [END87] et Klaus et col. [KLA94], qui n'avaient déterminé respectivement que 6 et 7 coefficients.

Les valeurs publiées par Klaus et col. étant des paramètres invariants isotopiquement ont été converties [KLA94]. Ces coefficients ne tiennent cependant pas compte des dernières mesures effectuées à Cologne qui devraient améliorer sensiblement leur détermination des constantes.

Tous les coefficients de Dunham ont été déterminés avec une meilleure précision que dans les travaux précédents, excepté Y_{31} pour lequel l'écart type est plus grand que celui de Klaus et col. Ceci est du à la détermination des deux constantes d'ordre plus élevé Y_{41} et Y_{51} nécessaires à l'ajustement des transitions de v élevés que nous avons observées.

TABLE III.6. :
Coefficients de Dunham Y_{ij} (MHz) de SO dans l'état $a^1\Delta$

Coefficient de Dunham	Ce travail ^a	Endo et col. ^b	Klaus et col. ^c
Y_{01}	21386,0582 (19) ^d	21386,074 (11)	21386,0603 (41)
Y_{11}	-181,3450 (19)	-181,366 (14)	-181,368 (49)
$10^2 Y_{21}$	6,704 (73)	7,72 (53)	7,78 (20)
$10^3 Y_{31}$	-4,98 (14)	-7,26 (58)	-7,313 (20)
$10^4 Y_{41}$	-1,51 (12)		
$10^6 Y_{51}$	-3,21 (39)		
$10^2 Y_{02}$	-3,49910 (40)	-3,5057 (83)	-3,4935 (21)
$10^5 Y_{12}$	-7,65 (18)	5,4 (42)	-7,81 (14)
$10^7 Y_{22}$	-8,5 (41)		
$10^7 Y_{32}$	-2,12 (26)		
$10^8 Y_{03}$	-2,15 (40)		-10,9 (21)
σ	0,030		

a [BOG97]

b [END87]

c [KLA94] Valeurs calculées à partir des paramètres isotopiquement indépendants

d Valeur entre parenthèses: 1 σ

- $X^3\Sigma^-$

Cet état électronique est un état triplet défini par $|\Lambda| = 0$ et un spin électronique $S=1$.

Le calcul des niveaux d'énergie pour ce type d'état électronique est plus compliqué. En effet, l'existence d'un spin électronique S non nul nécessite d'ajouter à l'Hamiltonien de rotation H_{rot} des termes additionnels ([TIE82] [CLA76]). Afin d'exprimer l'Hamiltonien effectif le plus simplement possible, il est commode de se placer dans le cas "b" de Hund. Le moment cinétique total \mathbf{J} pour une molécule dans l'état $^3\Sigma$ est $\mathbf{J} = \mathbf{N} + \mathbf{S}$, avec \mathbf{N} le moment orbital total et \mathbf{S} le spin électronique ; $\mathbf{N} = \mathbf{R} + \mathbf{L}$ est la somme du moment cinétique de rotation \mathbf{R} et du moment orbital électronique \mathbf{L} . Les valeurs possibles de J sont donc :

$$J = (N + S), (N + S - 1), \dots, |N - S|.$$

L'Hamiltonien de rotation pure s'écrit :

$$H_{\text{rot}} = B\mathbf{N}^2$$

Le moment magnétique lié au spin \mathbf{S} interagit avec le champ magnétique lié au mouvement de rotation des noyaux. Il faut donc tout d'abord ajouter une contribution H_{SN} , qui caractérise l'interaction spin-rotation et qui peut se mettre sous la forme :

$$H_{\text{SN}} = \gamma\mathbf{N}\mathbf{S}$$

Puisque $S \geq 1$, il y a plusieurs électrons non appariés. Il y a alors interaction entre les moments magnétiques associés aux spins. Cette interaction appelée interaction spin-spin s'écrit globalement sous la forme :

$$H_{\text{SS}} = \frac{2\lambda}{3}(3S_z^2 - S^2)$$

L'Hamiltonien effectif total s'écrit donc comme la somme de trois termes :

$$H = H_{\text{rot}} + H_{\text{SN}} + H_{\text{SS}}$$

En tenant compte des effets de la distorsion centrifuge, l'Hamiltonien effectif de SO dans un niveau vibrationnel v de l'état électronique fondamental $X^3\Sigma^-$ peut s'écrire ([BOG82] [DE S73] [TIE82] [CAZ94] [CLA76] [KAN85]) :

$$H = B_v\mathbf{N}^2 + \frac{2}{3}\lambda_v(3S_z^2 - S^2) + \gamma_v\mathbf{N}\mathbf{S} - D_v\mathbf{N}^4 + \frac{1}{3}D_\lambda[(3S_z^2 - S^2), \mathbf{N}^2]_+ + D_\gamma\mathbf{N}^2\mathbf{N}\mathbf{S} + H_v\mathbf{N}^6$$

où B_v , λ_v et γ_v représentent respectivement les constantes rotationnelles, de couplages spin-spin et spin-rotation dans l'état vibrationnel v . D_v (et H_v), D_λ et D_γ caractérisent les effets de distorsion centrifuge associés à ces constantes.

Ces constantes sont définies par les expressions suivantes [BOG82] :

$$\begin{aligned}
 B_v &= \sum_n Y_{n1} \left(v + \frac{1}{2} \right)^n \\
 D_v &= -\sum_n Y_{n2} \left(v + \frac{1}{2} \right)^n \\
 H_v &= \sum_n Y_{n3} \left(v + \frac{1}{2} \right)^n \\
 X_v &= X_e + \alpha_x \left(v + \frac{1}{2} \right) + \gamma_x \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \delta_x \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \varepsilon_x \left(v + \frac{1}{2} \right)^4 + \dots \\
 &\text{avec } X_v = \lambda_v, \gamma_v, D_\lambda, D_\gamma
 \end{aligned}$$

Les 23 constantes données Table III.7. sont issues d'un ajustement global incluant nos résultats et la plupart des fréquences précédemment publiées ([WIN64] [TIE74] [TIE82] [CLA76] [BOG82] [KLA94] [KLA96] [CAZ94]).

Les dernières mesures de Klaus et col. [KLA96] réalisées à Cologne (Allemagne) et Nobeyama (Japon), que nous avons reçues avant publication ont également été incluses dans le calcul d'ajustement. Elles sont en meilleur accord avec nos mesures que celles publiées deux ans auparavant [KLA94].

Comme les différentes fréquences mesurées ont des précisions diverses, elles ont été pondérées par le carré de l'inverse de l'incertitude estimée [CAZ94]. Une précision de 50 kHz a été attribuée à la plupart des fréquences mesurées au laboratoire. Comme pour les ajustements précédents, une précision de 1 MHz a été attribuée aux raies mal résolues et aux mesures s'écartant de plus de 3σ de la valeur théorique.

Les transitions mesurées par Cazzoli et col. [CAZ94] dans le domaine infrarouge lointain entre 680 et 1880 GHz, avec le spectromètre laser IRL à bandes latérales, ont également été incluses dans le calcul d'ajustement avec une précision estimée à 500 kHz [CAZ94].

La Table III.7. regroupe les différentes constantes moléculaires issues de cet ajustement global. Celles-ci sont comparées aux résultats de Bogey et col. [BOG82] et à ceux très récents de Klaus et col. [KLA96] que nous avons déduits de leurs paramètres invariants isotopiquement. Les résultats de Klaus et col. sont également issus d'un ajustement global qui n'inclut pas nos mesures ni celles de Cazzoli et col.

TABLE III.7. :

Constantes moléculaires expérimentales (MHz) de SO dans l'état $X^3\Sigma^-$

	Ce travail ^a	Bogey et col. ^b	Klaus et col. ^c
Y ₀₁	21609,70280(53) ^d	21609,7067(24)	21609,70081(49)
Y ₁₁	-172,40456(49)	-172,4094(40)	-172,4008(10)
Y ₂₁	0,22460(17)	0,2282(16)	0,22401(66)
10 ³ Y ₃₁	-1,664(28)	-2,57(17)	-1,59(15)
10 ⁵ Y ₄₁	-8,12(18)		
10 ⁶ Y ₅₁	-1,411(42)		
10 ² Y ₀₂	-3,390957(85)	-3,3894(10)	-3,39048(11)
10 ⁵ Y ₁₂	-1,205(47)	0,14 ^e	-2,31(11)
10 ⁷ Y ₂₂	-9,67(62)		
10 ⁹ Y ₀₃	-7,39(27)	-2 ^e	-10,4(12)
10 ⁹ Y ₁₃			7,6(12)
λ_e	157795,93(11)	157795,671(74)	157795,534(68)
α_λ	911,16(26)	911,92(19)	912,26(20)
γ_λ	11,39(11)	10,85(11)	10,74(15)
δ_λ	0,214(16)	0,386(13)	0,345(37)
10 ² ϵ_λ	1,516(68)		0,69(27)
10 ¹ D _{λe}	3,0431(21)	3,053(12)	3,0431(19)
10 ³ $\alpha_{D\lambda}$	4,17(26)	4,3(12)	4,28(34)
10 ⁴ $\gamma_{D\lambda}$	2,97(44)		2,76(69)
γ_e	-167,6434(45)	-167,680(20)	167,6552(35)
α_γ	-1,3274(40)	-1,266(22)	-1,3119(60)
10 ² γ_γ	2,101(64)		1,94(13)
10 ⁴ D _{γe}	-5,331(76)		-5,186(35)
10 ⁵ $\alpha_{D\gamma}$	1,29(36)		
σ	0,020		

a [BOG97]

b [BOG82]

c [KLA96] Valeurs calculées à partir des paramètres isotopiquement indépendants

d Valeur entre parenthèses: 1 σ

e Valeur calculée

L'introduction de ces dernières mesures n'apporte qu'une légère amélioration et ne modifie que très peu les valeurs des constantes. Seule Y_{03} prend la valeur $-1,6 \cdot 10^{-8}$ MHz quand les mesures de Cazzoli et col. sont exclues, soit le double de la valeur donnée Table III.7. Ce coefficient est nécessaire pour ajuster correctement les fréquences élevées, mais cette variation observée indique qu'il doit plutôt être considéré comme une constante d'ajustement que comme un réel paramètre moléculaire.

Nos mesures dans les niveaux vibrationnels élevés ont permis de déterminer 4 nouvelles constantes d'ordre élevé pour l'isotopomère principal $^{32}\text{S}^{16}\text{O}$. L'introduction des résultats de Klaus et col. n'a qu'une légère influence sur ces constantes d'ordre élevé, mais améliore cependant l'écart type des autres.

a.4. Comparaison décharge électrique-photolyse laser

L'un des objets de ce travail était de comparer la technique de photolyse laser UV comme source de production d'espèces réactives à une méthode classique, la décharge électrique.

Nos travaux montrent que la photolyse laser de Cl_2SO à 193 nm peut être comparée favorablement à la décharge électrique dans du dioxyde de soufre SO_2 pour la production et l'étude des états électroniquement et vibrationnellement excités de SO.

Pour les fréquences supérieures à 800 GHz, les pertes de puissance micro-onde dues aux éléments optiques du couplage UV ont diminué la sensibilité du spectromètre en mode photolyse laser. Dans ce cas, la mesure des états excités a donc été réalisée avec la production par décharge électrique.

Par ailleurs, il faut préciser que la comparaison des deux techniques sur le radical SO ne peut être généralisée. En effet, SO est une molécule réactive diatomique facile à créer par décharge électrique dans un plasma contenant du SO_2 . Le spectre global est peu dense et les raies de SO sont facilement identifiables. Par contre, lorsque nous avons recherché le radical SO produit par décharge électrique dans Cl_2SO , la densité spectrale observée a rendu l'identification de son spectre difficile voire impossible.

Ces conditions délicates seront le cas général lorsque nous voudrions produire et identifier des radicaux contenant plus de trois atomes.

La technique de détection en résolution temporelle couplée à la photolyse laser UV a montré son efficacité, notamment parce qu'elle permet de différencier les transitions

recherchées de celles du précurseur, voire de celles d'espèces instables de durées de vie différentes.

Suite à des problèmes techniques, résolus depuis, la puissance de sortie du laser était nettement inférieure aux spécifications. Comme nous limitons la pression dans la cellule à celle correspondant à l'absorption totale du faisceau UV, il est désormais possible d'augmenter la pression avec par conséquent une augmentation de la concentration d'espèces réactives.

On peut également noter que la sensibilité obtenue dans le cas de l'étude de SO produit par décharge électrique dans du SO₂, sans refroidissement à l'azote liquide, est bien plus faible que celle obtenue par photolyse. Les précurseurs que nous prévoyons d'utiliser pour la production de radicaux plus compliqués ne pourront être refroidis de cette manière.

a.5. Compléments : détection en mode "vidéo" et durées de vie

La fréquence de la source (sub)millimétrique étant fixée à un maximum d'absorption, le signal transitoire issu de l'amplificateur à détection synchrone est visualisé sur l'oscilloscope numérique Tektronix TDS 420, déclenché par l'impulsion laser (Figure I.3.). L'allure du profil temporel peut alors être analysée et enregistrée pour éventuellement être traitée ultérieurement. En particulier, la caractéristique principale du signal transitoire, à savoir son temps de décroissance, peut être déterminée.

La Table III.8. regroupe quelques valeurs types de $T_{1/2}$ pour le radical SO obtenu par photolyse de Cl₂SO à 193 nm, $T_{1/2}$ correspondant au temps nécessaire pour que l'amplitude du signal transitoire passe de 100 à 50 % (cf. Figure III.3. ou Figure I.7.).

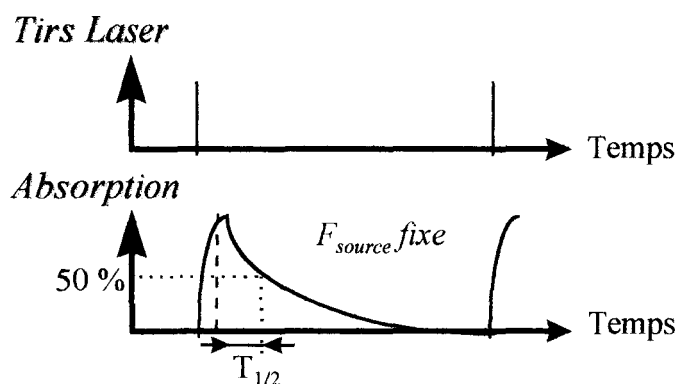


Figure III.3. : Mesure du temps de décroissance $T_{1/2}$

SO		
Photolyse de Cl ₂ SO à 193 nm		
	T _{1/2}	
	v= 0	v= 1
X ³ Σ ⁻	190 ms	270 μs
a ¹ Δ	3 ms	280 μs
b ¹ Σ ⁺	1 ms	250 μs

Table III.8. : Durées de vie typiques de SO (P=10⁻² mbar)

La figure III.4. présente des profils temporels types de SO a¹Δ et b¹Σ⁺ dans l'état fondamental de vibration.

Pour les états v= 1, les valeurs mesurées semblent correspondre à la limite accessible par le système de détection. Cette limitation pourrait dépendre d'une part de la constante de temps de l'amplificateur à détection synchrone et d'autre part du temps de réponse du détecteur InSb (Figure I.3.).

L'amplificateur à détection synchrone utilisé est un modèle EG&G Brookdeal 9503-SC. En mode de fonctionnement normal, la constante de temps est variable entre 200μs et 100 s. L'utilisation d'un mode spécial permet de diviser la constante de temps par un facteur 10, soit de l'utiliser dans la gamme 20 μs à 10 s. Le détecteur InSb QMC Instruments a un temps de réponse d'environ 1 μs.

La figure III.5. présente une série de profils temporels d'états vibrationnellement excités de SO a¹Δ.

Cette figure peut s'interpréter de deux manières : soit ces états vibrationnellement excités ont des temps de décroissance pratiquement identiques, soit la constante de temps globale de la chaîne de détection est en fait voisine de 250 μs.

Cette deuxième solution semble confirmée par la figure III.6. Celle-ci présente en effet la comparaison d'un signal de SO a¹Δ vibrationnellement excité acquis à l'oscilloscope numérique avec et sans ADS. Ce dernier enregistrement, dit "détecté en mode vidéo", correspond au signal directement issu du détecteur InSb. L'amplificateur à détection synchrone n'étant pas utilisé pour cette acquisition, on peut ainsi évaluer son influence sur la mesure de T_{1/2}.

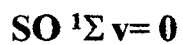
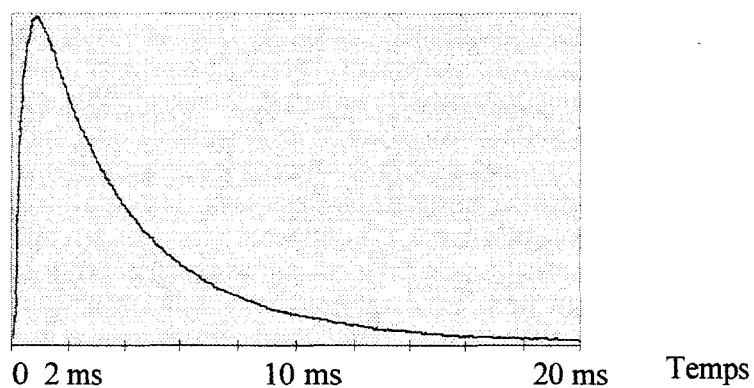
Le temps de décroissance T_{1/2} avec l'ADS est d'environ 260 μs alors qu'en "mode vidéo" sa valeur est seulement de 180 μs. Par ailleurs, le temps de montée est inférieur à 50 μs sans l'ADS alors qu'avec l'amplificateur à détection synchrone il avoisine 200 μs. Il

Figure III.4: Profils temporels dans l'état fondamental de vibration des états électroniquement excités

$$P=10^{-2} \text{ mbar}$$



Laser $\lambda= 193 \text{ nm}$ 50 Hz 70 mJ



Laser $\lambda= 193 \text{ nm}$ 100 Hz 80 mJ

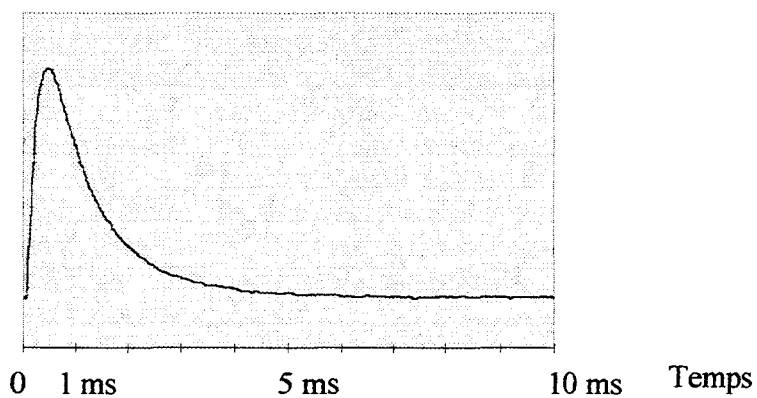


Figure III.5.: Durées de vie des états vibrationnellement excités de SO dans l'état électronique $a^1\Delta$

SO $a^1\Delta$, série J= 10 vers 460 GHz

Laser $\lambda= 193$ nm
50 Hz 90 mJ

$P=10^{-2}$ mbar

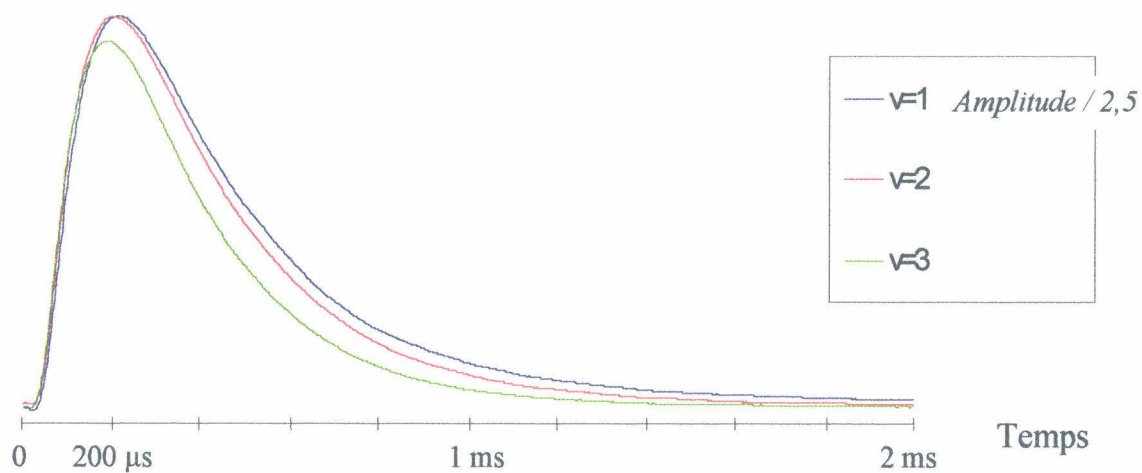
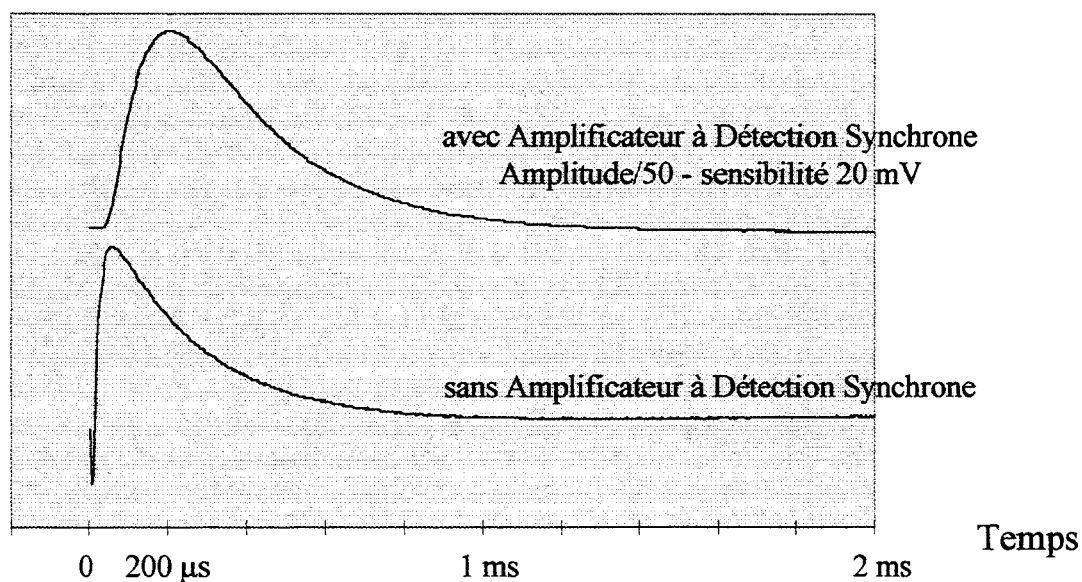


Figure III.6.: Comparaison des signaux détectés avec et sans amplificateur à détection synchrone

SO $^1\Delta v=2$, $f=460345,53$ MHz

**Laser $\lambda=193$ nm
50 Hz 110 mJ**

Nombre d'accumulations: 150



semble donc qu'effectivement la constante de temps de la chaîne de détection soit de l'ordre de 200 à 250 μ s.

Le rapport signal/ bruit est meilleur dans le cas d'une détection avec l'ADS. En outre, la mesure en "mode vidéo" du temps de décroissance $T_{1/2}$ d'états vibrationnellement excités paraît difficile, dès lors que l'intensité des transitions devient faible.

La future acquisition d'un amplificateur à détection synchrone plus rapide devrait améliorer nos mesures de profils temporels.

Des mesures similaires ont été effectuées sur SO $a^1\Delta v=0$. Les valeurs de $T_{1/2}$ obtenues sont identiques pour les deux types d'acquisition, à savoir 2,7 ms.

A la vue des différents résultats, la fiabilité du système pour les mesures de $T_{1/2}$ semblent donc correctes pour $T_{1/2}$ supérieur à 500 μ s. Par contre, pour les valeurs proches de 300 μ s, le profil temporel détecté correspond à la constante de temps de la chaîne de détection et non à la durée de vie du radical.

b.) Travaux annexes : recherche de ClSO

b.1. Intérêts et travaux antérieurs

Après avoir testé l'ensemble du dispositif de photolyse laser sur SO, nous avons entrepris la recherche du radical ClSO qui est produit majoritairement lorsqu'on photolyse Cl_2SO à 248 nm (Table III.1.).

Nishikida et col. [NIS74] ont identifié ClSO par spectroscopie ESR ("Electron Spin Resonance"). Le radical était produit par irradiation γ de Cl_2SO à basse température (77 K).

Par ailleurs, Radford et col. [RAD83] ont étudié le spectre des radicaux FSO et ClSO dans le domaine infrarouge lointain par LMR ("Laser Magnetic Resonance"). Le spectre LMR de FSO a été étudié en détail, notamment par confrontation avec les mesures micro-ondes de Endo et col. [END81]. Par contre, le spectre de ClSO était trop compliqué et les quelques transitions observées n'ont pu être attribuées. Cependant, sur la base de quelques tests chimiques, Radford et col. ont identifié avec certitude le spectre de ce radical. Ils ont ainsi pu l'observer par décharge électrique dans les différents plasmas (SCl_2 , O_2), (O_2 , CS_2 , Cl_2), (Cl_2 , SO_2) et ($SOCl_2$, O_2). Radford et col. ont vérifié que le spectre observé n'était pas celui de ClO.

Ces travaux ont incité Saito et col. à mener des investigations dans le domaine micro-onde, travaux qui auraient abouti à l'identification de quelques transitions ([RAD83] [HIR83] [SAI81]). Cependant, aucun résultat n'a été publié à ce jour.

Sur notre demande, Csaszar [CSA*] a réalisé un calcul “ab initio” de structure au niveau SCF. Le résultat est présenté figure III.7.

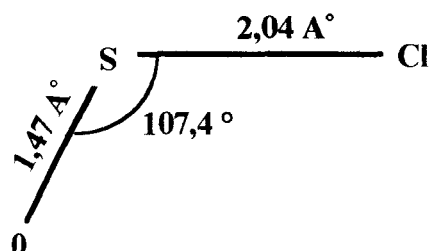


Figure III.7. : Structure théorique de ClSO [CSA*]

A cette structure théorique correspondent les constantes rotationnelles suivantes :

$$A = 30,770 \text{ GHz}$$

$$B = 4,686 \text{ GHz}$$

$$C = 4,067 \text{ GHz}$$

D'un point de vue théorique, ClSO appartient au groupe de symétrie C_s , ce qui ne donne lieu à aucune statistique de spin.

Cette molécule possède un moment dipolaire μ situé dans le plan de la molécule, mais dont la direction n'est confondue avec aucun de ses axes principaux d'inertie. Il se décompose donc en deux composantes μ_a et μ_b engendrant deux spectres caractéristiques.

L'étude de Csaszar [CSA*] prévoit la valeur du moment dipolaire suivante :

$$\mu_a = 1,32 \text{ D}, \mu_b = 1,25 \text{ D} \text{ soit } \mu_{\text{total}} = 1,82 \text{ D}$$

Les valeurs μ_a et μ_b sont relativement importantes et très proches. Ainsi, le rapport d'intensité des deux spectres est approximativement égale à $(\mu_a/\mu_b)^2$, soit environ 1,1. L'identification du spectre expérimental sera donc très difficile en raison de la superposition des deux spectres d'intensités comparables.

La comparaison avec le radical analogue FSO est très révélateur à ce sujet. Celui-ci est caractérisé par les composantes du moment dipolaire suivantes : $\mu_a = 0,37 \text{ D}$ et $\mu_b = 1,62 \text{ D}$ [END81]. Les transitions de type μ_b sont donc environ 20 fois plus intenses que celle de type μ_a . On comprend ainsi pourquoi, à la différence de ClSO, FSO a pu être étudié plus aisément par spectroscopie micro-onde [END81] et LMR [RAD83].

De plus, comme pour FSO, ClSO est caractérisé par la présence d'un nombre impair d'électrons. En outre, l'atome de chlore possède un spin nucléaire non nul. Ceci induit des structures fine et hyperfine qui compliquent le spectre haute résolution. Ces interactions

séparent les transitions supposées faibles du radical en composantes d'intensités encore plus faibles, ce qui rend la détection spectroscopique plus difficile.

b.2. Conditions expérimentales et acquisition de spectres

Outre le manque de données expérimentales sur ClSO, l'un des handicaps pour notre méthode de détection "résolue dans le temps" est la méconnaissance de la durée de vie du radical. La première étape de la recherche a donc résulté d'un choix arbitraire : le système de détection en résolution temporelle a été optimisé sur $SO\ X^3\Sigma^- v=1$ avec une cadence du laser à excimères de 100 Hz (énergie de 300-350 mJ), ce qui compte tenu des différents tests réalisés sur SO s'avère un bon compromis pour les états à durée de vie courte ($T_{1/2}$ inférieur à quelques millisecondes).

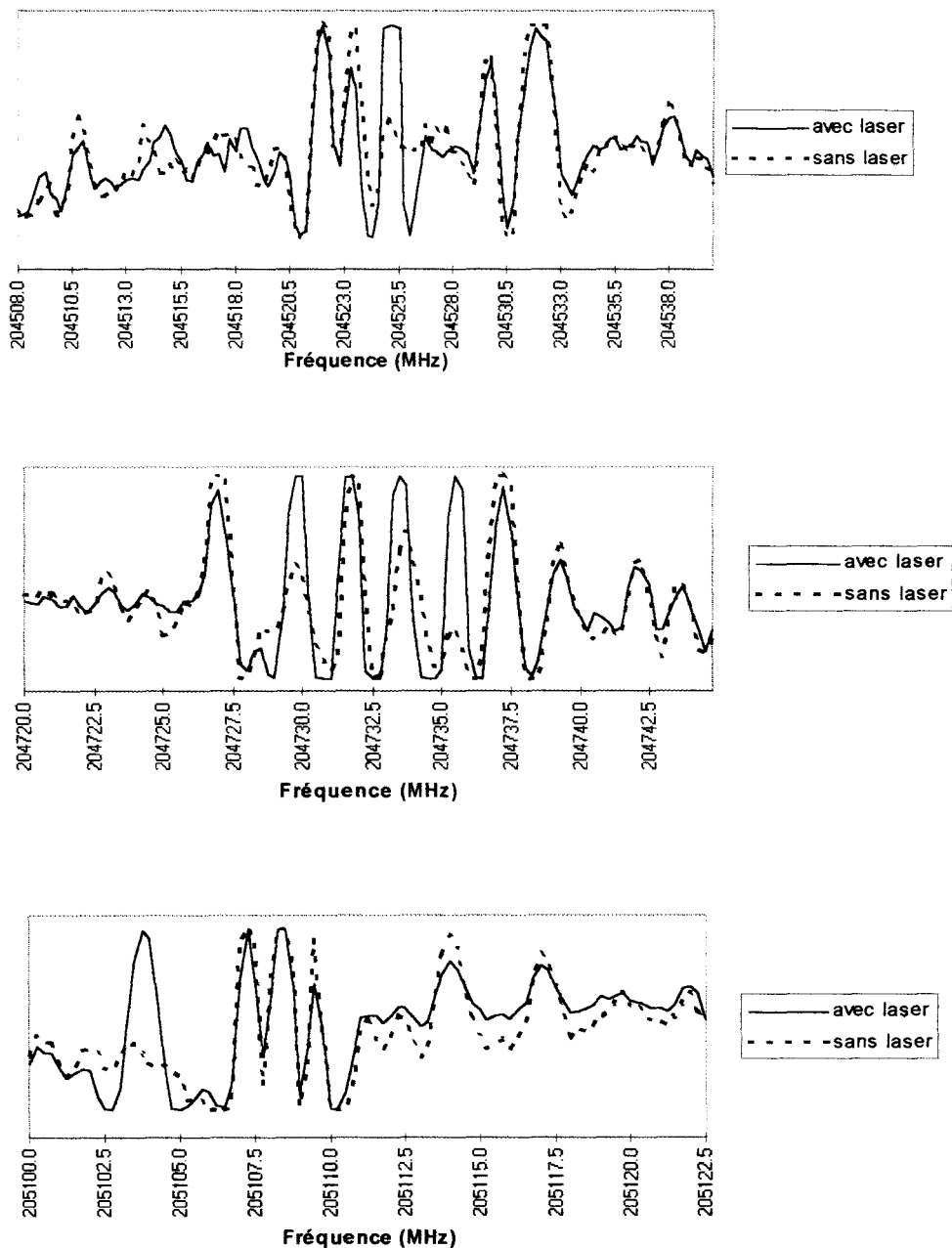
Un balayage systématique de la gamme 204-205 GHz a été entrepris. Le choix du klystron comme source micro-onde pour le balayage résulte de différents facteurs. D'une part, il correspond à une région de forte sensibilité du détecteur InSb (cf. *I.B.I.c.*). D'autre part, les pertes de puissance liées au couplage UV sont plus faibles dans ce domaine spectral (cf. *I.B.2.b.2.*).

L'étude du spectre obtenu, relativement bruyant, n'a permis d'identifier que des transitions du radical SO et du précurseur Cl_2SO (raies en opposition de phase).

Devant cet échec, nous avons alors supposé que la durée de vie de ClSO pouvait être relativement importante (quelques centaines de millisecondes), et donc que les portes et le taux de répétition élevé du laser étaient inadaptés. L'idée fut donc d'entreprendre un balayage dans la même région spectrale en détection "moyennée" (cf. *I.C.I.*), une première fois avec le laser de photolyse et une seconde fois sans. En effet, les travaux sur SO ont montré que ce type de détection permet d'observer les transitions des états $X^3\Sigma^- v=0$ (durée de demi-vie de 190 ms) dans de bonnes conditions, si le taux de répétition du laser est suffisamment élevé. Cette technique permet de plus un gain de temps considérable comparativement à la détection "temporelle".

L'acquisition du spectre a été réalisée avec une fréquence laser de 100 Hz et une énergie par pulse de plus de 300 mJ, la pression dans la cellule P_{Cl_2SO} étant voisine de 10^{-2} mbar. La comparaison des enregistrements avec et sans laser (Figure III.8.) a conduit à l'obtention d'une importante série de raies d'espèces produites par le laser dans la gamme

Figure III.8.: Comparaison des spectres acquis avec et sans laser de photolyse dans différents domaines de fréquences



203-208 GHz. Celles-ci ont alors été répertoriées par intensité, et les plus intenses ont fait l'objet de différents tests.

b.3. Analyse des résultats et perspectives

- étude préliminaire du spectre

Par cette méthode dite “moyennée”, seules les espèces à durée de vie longue (quelques centaines de millisecondes) sont visibles.

Ainsi, parmi les raies intenses, la transition $4,5-3,4$ à 206176 MHz de $SO X^3\Sigma^- v=0$ [CLA76] a été observée. Par contre, la raie $v=1$ à 204319,1 MHz de la même série [BOG82], facilement observée en résolution temporelle, n'est pas visible par cette méthode “moyennée”.

Par ailleurs, les transitions $7_{4,4}-8_{3,5}$ à 204384,3 MHz et $33_{9,25}-34_{8,26}$ à 207421,4 MHz de l'état électronique fondamental de la molécule SO_2 ont pu être observées [SAT81]. L'intensité de ces raies (150 à 200 u. a.) était voisine de celle des transitions les plus intenses du spectre des espèces inconnues (figure III.9.).

Néanmoins, malgré l'identification de quelques raies intenses, le spectre observé restait d'une extrême complexité. Le test suivant a consisté à appliquer un champ magnétique **B** afin de mettre en évidence une éventuelle interaction avec les molécules produites par le laser. $SO^3\Sigma$ et $CISO$ sont des espèces paramagnétiques : l'application d'un champ magnétique doit modifier le spectre par effet Zeeman ([WIN64] [RAD83]). Celui-ci se caractérise par une levée de dégénérescence et l'apparition de composantes Zeeman d'intensités plus faibles.

Un solénoïde entourant la cellule d'absorption permet d'appliquer un champ magnétique **B**. Il est constitué par un enroulement de 6 couches de fil émaillé de 1,4 mm de diamètre sur une longueur de 2 m. L'intensité du champ peut atteindre 200 gauss.

Ce test, appliqué à toutes les transitions intenses, a permis de simplifier légèrement le spectre expérimental.

Les transitions, non identifiées et présentant un effet Zeeman, sont regroupées table III.9. et leur spectre est présenté figure III.9.

Table III.9.: Fréquences de transitions (MHz) des espèces paramagnétiques inconnues

Fréquence (MHz)	Intensité (u.a.)	Fréquence (MHz)	Intensité (u.a.)	Fréquence (MHz)	Intensité (u.a.)
203402,7	40	204902,5	80	206701,6	31
203407,1	20	204917,3	40	206708,8	40
203410,8	20	204918,8	24	206711,2	20
203424,4	14	204948,1	24	206716,0	30
203426,0	17	205104,0	40	206717,9	31
203563,0	14	205194,6	40	206719,3	32
203604,4	40	205196,7	40	206720,8	35
203606,8	40	205197,9	40	206733,9	17
203614,3	11	205222,0	20	206738,8	17
203618,4	24	205337,6	24	206751,9	17
203713,8	32	205347,3	20	206764,3	17
203879,0	45	205351,8	20	206776,1	22
204031,0	22	205388,1	20	206781,0	25
204034,7	24	205402,7	26	206816,1	45
204038,6	28	205408,6	32	206836,7	17
204042,7	22	205413,7	24	206838,0	30
204196,7	24	205418,2	32	207051,9	20
204199,6	24	205437,2	28	207053,3	17
204203,3	28	205457,5	20	207054,7	11
204207,3	32	205473,1	16	207080,5	22
204238,5	14	205474,8	16	207082,1	22
204276,3	16	205497,8	16	207083,7	22
204280,9	23	205649,6	19	207260,6	20
204283,3	22	205777,1	19	207261,8	28
204290,8	14	205832,1	19	207265,3	22
204293,6	19	205985,7	24	207265,3	17
204330,0	24	205992,5	24	207268,3	54
204402,7	42	206001,6	24	207270,9	40
204423,5	45	206041,0	24	207335,8	50
204558,4	40	206102,4	24	207355,1	50
204560,5	40	206238,2	12	207357,1	20
204580,9	32	206285,6	12	207359,9	18
204587,0	24	206351,4	30	207754,3	27
204591,9	40	206495,8	28	207759,7	27
204730,1	24	206499,8	28	207764,6	32
204733,8	16	206503,4	22	207921,4	32
204735,8	40	206506,3	20	208177,9	20
204848,6	100	206553,8	14	208242,4	32
204861,4	80	206566,1	74	208243,8	32
204882,3	137	206570,3	60		

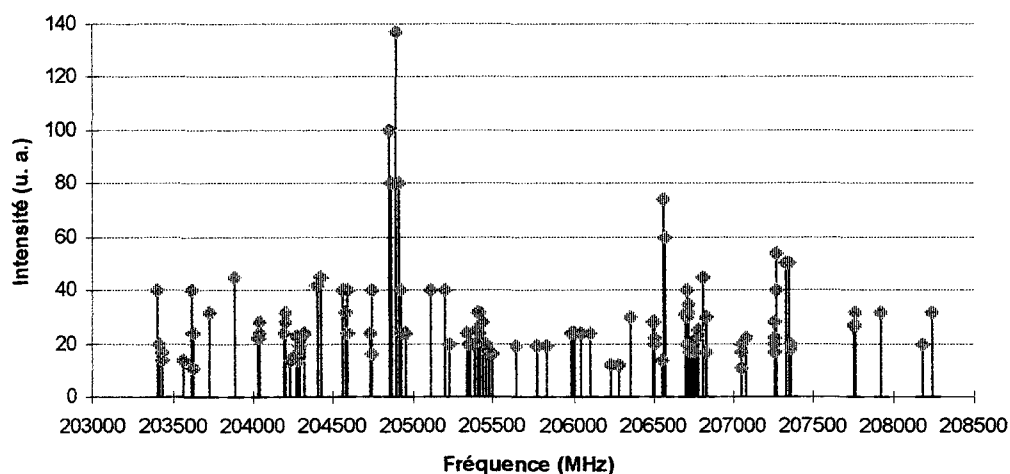


Figure III.9. : Spectre expérimental des espèces paramagnétiques inconnues

Les radicaux libres les plus simples contenant un atome de chlore et de l'oxygène et/ou du soufre sont : ClO, ClS, ClO₂, ClSO et ClS₂ [FUJ94]. ClSO étant l'objet de notre étude, nous nous sommes donc intéressés aux autres espèces paramagnétiques, ClO, ClS, ClO₂ et ClS₂, qui pouvaient éventuellement être produites dans la cellule d'absorption.

- Recherche de ClO₂ (et ClO)

Sur la base des travaux de Tanoura et col. [TAN82], nous avons réalisé des prévisions de fréquences pour le dioxyde de chlore ClO₂ dans notre gamme d'étude. ClO₂ est une molécule triatomique relativement stable qui possède un nombre impair d'électrons, son spectre complexe présente donc une structure fine et hyperfine. Cependant, aucune transition prévue n'a pu être observée.

Parallèlement, la recherche d'éventuelles transitions de ClO a été effectuée, en particuliers la transition $J= 11/2 - 9/2$ autour de 204350 MHz de l'état fondamental $^2\Pi_{3/2}$ [COH84]. Aucune raie n'a pu être observée, que ce soit par détection "moyennée" ou "temporelle".

On notera qu'il n'est pas surprenant que ces deux molécules ne soient pas produites directement dans la cellule par photolyse laser UV de Cl₂SO à 248 nm, l'atome d'oxygène étant lié au soufre et non au chlore. Néanmoins, elles auraient pu l'être par réaction des atomes de chlore avec Cl₂SO.

Ces espèces, notamment ClO, peuvent en revanche être facilement formées par recombinaison lorsqu'on utilise une technique de décharge électrique dans un plasma.

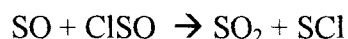
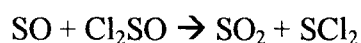
Cette double recherche n'a été réalisée ici que pour tester les processus de formation et de destruction des espèces réactives au sein de la cellule de synthèse dans le cas de la photolyse laser.

- Recherche de ClS₂

Le spectre de rotation du radical libre ClS₂ a été observé dans le domaine millimétrique et submillimétrique par Hirota et col. [FUJ94]. ClS₂ était produit par décharge électrique dans un plasma de S₂Cl₂ ou SCl₂. ClS₂ est non-linéaire ($\theta(\text{SSCl}) = 110.3^\circ$) et se caractérise par deux spectres de type μ_a et μ_b [FUJ94]. Les transitions mesurées par Hirota et col., notamment les séries $39_{2,37}-38_{2,36}$, $38_{3,35}-37_{3,34}$ et $38_{4,34}-37_{4,33}$, n'ont pu être identifiées dans nos spectres.

- Analyse de la formation de SO₂ (et SCl)

Parallèlement à ces différentes recherches, nous nous sommes intéressés à la formation de SO₂ au sein de la cellule. Donovan et col., dans un article consacré à l'étude spectroscopique et cinétique du radical SO et à la photolyse de Cl₂SO [DON69], proposent les réactions suivantes :



A partir des résultats de Merke et col. [MER92], nous avons réalisé une prévision de fréquences pour la molécule non-linéaire SCl₂. Les transitions prévues n'ont pu être observées. Cependant, leurs travaux ayant été réalisés dans la gamme 5-38 GHz, l'extrapolation des fréquences dans la gamme d'étude 203-208 GHz est probablement imprécise. Néanmoins, la gamme de fréquence explorée nous laisse penser que si la molécule SCl₂ est présente, ses transitions sont très faibles.

La recherche du radical paramagnétique SCl n'a pu être réalisée puisque celui-ci n'a jamais fait l'objet d'une étude en spectroscopie micro-onde. Seuls quelques articles sur le spectre infrarouge de l'état X²Π_{3/2}, produit par photolyse laser UV [TIE89] ou par décharge électrique [YAM86] dans S₂Cl₂ ou SCl₂, sont parus à ce jour.

Dans leur article de 1969, Donovan et col [DON69] envisage également pour la formation de SO₂, la réaction suivante, parallèlement à celles présentées précédemment :



qui conduit au processus :



Les travaux de Lindenmayer et col. [LIN86] et de Hoefft et col. [HOE74] nous ont permis de réaliser des prévisions de fréquences pour la molécule S₂O.

Les spectres de type μ_a et μ_b de l'état vibrationnel fondamental de cette molécule de type toupie asymétrique et non-paramagnétique ont pu être observés. Les intensités des raies les plus fortes, comme par exemple les transitions $22_{0,22}-21_{0,21}$ à 203307,8 MHz (μ_a) et $23_{0,23}-22_{1,22}$ à 207097,1 MHz (μ_b), sont voisines de 100-150 u. a. (cf. Figure III.9. et Table III.9.), ce qui est équivalent aux raies de SO₂ observées.

Par contre, les états vibrationnels excités n'ont pu être identifiés.

- Conclusions et perspectives

En conclusion, les transitions de molécules paramagnétiques présentées figure 24 pourraient être la signature spectrale du radical CISO puisque les contributions spectroscopiques des autres espèces envisageables, excepté peut-être SCl, ont été soustraites. De plus, le temps de décroissance $T_{1/2}$ fut mesuré systématiquement pour les raies les plus intenses. Il semble que cette valeur caractéristique de la durée de vie de l'espèce au sein de la cellule soit la même pour toutes les transitions testées, à savoir un $T_{1/2}$ voisin de 160-180 ms (Figure III.10). Le spectre de raies intenses pourrait donc caractériser une seule et unique espèce radicalaire.

Par contre, l'identification et l'attribution des transitions est pour l'instant impossible en raison de l'extrême complexité du spectre observé. Des travaux complémentaires tels qu'une extension en fréquence du spectre et des calculs "ab initio" plus complets seraient nécessaires. Il serait alors probablement plus facile d'identifier les composantes μ_a et μ_b du spectre et de rendre compte de l'interaction spin-rotation, de la structure hyperfine, etc ... Cependant, ce travail demanderait de nombreux mois de recherche et est donc trop important pour être entrepris dans le cadre de cette thèse.

Néanmoins, cette étude délicate nous a permis d'appréhender les différents processus de photodissociation et de recombinaisons au sein de la cellule. Ceci constitue assurément un atout important pour les futurs travaux.

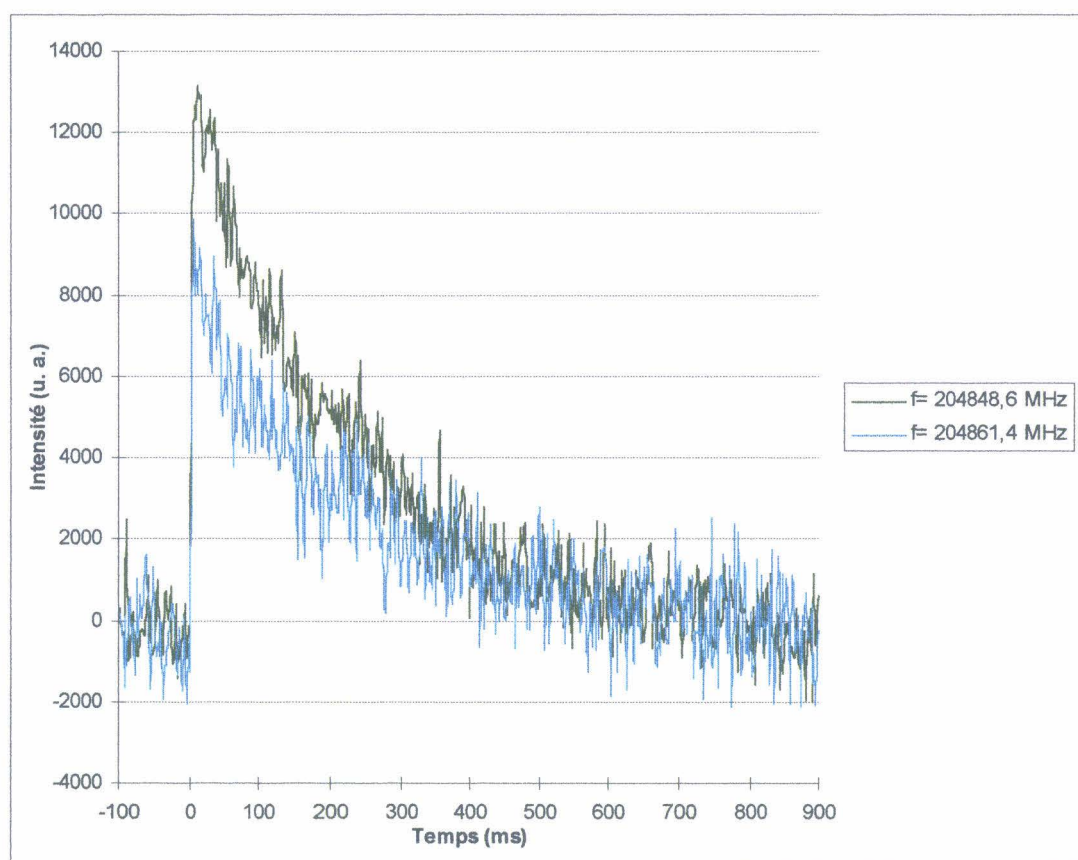


Figure III.10 : Signaux d'absorptions transitoires caractérisant les espèces paramagnétiques inconnues

III.C. Conclusion

La mise au point au Laboratoire de Spectroscopie Hertziennne d'un dispositif de photolyse laser couplé à une détection micro-onde a été un succès. L'étude du spectre submillimétrique du radical SO dans ses trois premiers états électroniques $X^3\Sigma^-$, $a^1\Delta$ et $b^1\Sigma^+$ et dans des niveaux vibrationnellement excités aussi élevés que possible a montré le fort potentiel de notre système. La confrontation de ces résultats avec ceux obtenus par la méthode classique de production par décharge électrique a précisé les avantages de la détection "temporelle" en termes d'analyse de spectres.

Les résultats spectroscopiques obtenus sur SO ont conduit à l'amélioration de la détermination des constantes moléculaires de ces trois premiers états électroniques, voire à une première détermination de certaines d'entre elles.

La recherche du radical CISO a conduit à l'obtention d'un spectre expérimental dense difficile à analyser. Même s'il semble caractériser ce radical, nous n'avons pu attribuer les transitions. L'identification de CISO nécessiterait :

- ◇ un travail expérimental complémentaire important d'extension en fréquence du spectre mesuré,
- ◇ une étude théorique considérable, nécessitant des calculs "ab initio" non seulement de la structure, mais aussi sur l'interaction spin-rotation.

BIBLIOGRAPHIE - Chapitre III

- [AMA67] T. Amano, E. Hirota et Y. Morino, *J. Phys. Soc. Jpn.* **22**, 399 (1967).
- [BAU92] G. Baum, C. S. Effenhauser, P. Felder et J. R. Huber, *J. Phys. Chem.* **96**, 756 (1992).
- [BOG82] M. Bogey, C. Demuynck et J. L. Destombes, *Chem. Phys.* **66**, 99 (1982).
- [BOG97] M. Bogey, S. Civis, B. Delcroix, C. Demuynck, A. F. Krupnov, J. Quiger, M. Yu. Tretyakov et A. Walters, *J. Mol. Spectrosc.* **182**, 85 (1997).
- [BUT85] H. Kanamori, J. E. Butler, K. Kawaguchi, C. Yamada et E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **83**, 611 (1985).
- [CAZ94] G. Cazzoli, L. Cludi, G. Gotti, C. Degli Esposti et L. Dore, *J. Mol. Spectrosc.* **167**, 468 (1994).
- [CHE91] X. Chen, F. Asmar, H. Wang et B. R. Weiner, *J. Phys. Chem.* **95**, 6415 (1991).
- [CHE93] X. Chen, H. Wang, B. R. Weiner, M. Hawley et H. H. Nelson, *J. Phys. Chem.* **97**, 12269 (1993).
- [CLA76] W. W. Clark et F. C. De Lucia, *J. Mol. Spectrosc.* **60**, 332 (1976).
- [COH84] E. A. Cohen, H. M. Pickett et M. Geller, *J. Mol. Spectrosc.* **106**, 430 (1984).
- [CSA*] A. G. Csaszar, communication privée, 1996.
- [DE S73] D. De Santis, A. Lurio, T. A. Miller et R. S. Freund, *J. Chem. Phys.* **58**, 4625 (1973).
- [DON69] R. J. Donovan, D. Husain et P. T. Jackson, *Trans. Faraday Soc.* **65**, 2930 (1969).
- [DUN32] J. L. Dunham, *Phys. Rev.* **41**, 721 (1932).
- [END81] Y. Endo, S. Saito et E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **74**, 1568 (1981).
- [END87] Y. Endo, H. Kanamori et E. Hirota, *Chem. Phys. Lett.* **141**, 129 (1987).
- [FUJ94] M. Fujitake et E. Hirota, *Can. J. Phys.* **72**, 1043 (1994).
- [HER50] G. Herzberg, J. W. T. Spinks, « Molecular Spectra and Molecular Structure, Volume I, Spectra of Diatomic Molecules », Second Edition, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1950.

- [HIR83] E. Hirota, *J. Phys. Chem.* **87**, 3375 (1983).
- [HOE74] E. Tiemann, J. Hoefft, F. J. Lovas et D. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **60**, 5000 (1974).
- [JOU69] G. Journel, Thèse de Doctorat, Université de Lille, 1969.
- [KAN85] H. Kanamori, J. E. Butler, K. Kawaguchi, C. Yamada et E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **113**, 262 (1985).
- [KAN88] H. Kanamori, E. Tiemann et E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **89**, 621 (1988).
- [KAW84] M. Kawasaki, K. Kasatani, H. Sato, H. Shinohara, N. Nishi, H. Ohtoshi et I. Tanaka, *Chem. Phys.* **91**, 285 (1984).
- [KEW63] R. Kewley, K. V. L. N. Sastry, M. Winnewisser et W. Gordy, *J. Chem. Phys.* **39**, 2856 (1963).
- [KLA94] Th. Klaus, S. P. Belov, A. H. Saleck, G. Winnewisser et E. Herbst, *J. Mol. Spectrosc.* **168**, 235 (1994).
- [KLA96] Th. Klaus, A. H. Saleck, S. P. Belov, G. Winnewisser, Y. Hirahara, M. Hayashi, E. Kagi et K. Kawaguchi, *J. Mol. Spectrosc.* **180**, 197 (1996).
- [KLA*] Th. Klaus et G. Winnewisser, communication privée, 1996.
- [KOL85] W. F. Kolbe et B. Leskovar, *Rev. Sci. Instrum.* **56**, 1577 (1985).
- [LIN86] J. Lindenmayer, H. D. Rudolph et H. Jones, *J. Mol. Spectrosc.* **119**, 56 (1986).
- [MER92] I. Merke et H. Dreizler, *Z. Naturforsch. A.* **47**, 1141 (1992).
- [MUL94] H. S. P. Müller et M. C. L. Gerry, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90**, 3473 (1994).
- [NIS74] K. Nishikida et F. Williams, *J. Magn. Reson.* **14**, 348 (1974).
- [OKA72] H. Okabe, *J. Chem. Phys.* **56**, 3378 (1972).
- [OKA78] H. Okabe, « Photochemistry of small molecules », Wiley - Interscience, New York, 1978.
- [POW64] F. X. Powell et D. R. Lide, *J. Chem. Phys.* **41**, 1413 (1964).
- [RAD83] H. E. Radford, F. D. Wayne et J. M. Brown, *J. Mol. Spectrosc.* **99**, 209 (1983).
- [SAI70] S. Saito, *J. Chem. Phys.* **53**, 2544 (1970).

- [SAI81] Y. Endo, S. Saito et E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **75**, 4379 (1981).
- [SAN71] R. T. Sanderson, « Chemical bonds and bond energies », Academic Press, New York, 1971.
- [SAT81] J. P. Sattler, T. L. Worchesky et W. J. Lafferty, *J. Mol. Spectrosc.* **88**, 364 (1981).
- [SUZ81] S. Suzuki, M. Yamaguchi, M. Onda, T. Sakaizumi, O. Ohashi et I. Yamaguchi, *J. Mol. Struct.* **73**, 41 (1981).
- [SWO79] W. Swope, Y. P. Lee et H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **71**, 3761 (1979).
- [TAN82] M. Tanoura, K. Chiba, K. Tanaka et T. Tanaka, *J. Mol. Spectrosc.* **95**, 157 (1982).
- [TIE74] E. Tiemann, *J. Mol. Spectrosc.* **51**, 316 (1974).
- [TIE82] E. Tiemann, *J. Mol. Spectrosc.* **91**, 60 (1982).
- [TIE89] E. Tiemann, H. Kanamori et E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **137**, 278 (1989).
- [UTH78] A. P. Uthman, P. J. Demlein, T. D. Allston, M. C. Withiam, M. J. McClements et G. A. Takacs, *J. Phys. Chem.* **82**, 2252 (1978).
- [WAN93] H. Wang, X. Chen et B. R. Weiner, *J. Phys. Chem.* **97**, 12260 (1993).
- [WEI93] H. Wang, X. Chen et B. R. Weiner, *Chem. Phys. Lett.* **216**, 537 (1993).
- [WIL83] J. Wildt, E. H. Fink, R. Winter et F. Zabel, *Chem. Phys.* **80**, 167 (1983).
- [WIN64] M. Winnewisser, K. V. L. N. Sastry, R. L. Cook et W. Gordy, *J. Chem. Phys.* **41**, 1687 (1964).
- [YAM86] C. Yamada, J. E. Butler, K. Kawaguchi, H. Kanamori et E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **116**, 108 (1986).
- [YAM93] S. Yamamoto, *Chem. Phys. Lett.* **212**, 113 (1993).

Chapitre IV :

Etudes spectroscopique et cinétique du
méthoxy CH_3O

La plupart des réactions homogènes d'intérêt atmosphérique (autres que photochimiques) sont du type radical + molécule ou radical + radical. La mesure de leurs constantes de vitesse et la détermination des produits de leurs réactions sont déterminantes en chimie atmosphérique. Par ailleurs, l'observation des radicaux mis en jeu dans ces réactions élémentaires implique que ces espèces aient été préalablement étudiées d'un point de vue spectroscopique.

Le matériel mis en commun dans le cadre du CERLA (Centre Etudes et Recherches Lasers et Application) nous a permis de développer plusieurs voies de recherches liées à l'étude du radical méthoxy CH₃O :

- Spectroscopie micro-onde de ce radical,
- Etude cinétique de quelques réactions de ce radical.

IV.A. Présentation des radicaux alcoxy

IV.A.1. Les radicaux alcoxy

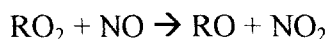
a.) Formation des radicaux alcoxy

Les radicaux alcoxy (RO) sont des intermédiaires importants dans la chimie de l'atmosphère, en particuliers dans les processus d'oxydation des hydrocarbures.

Il est ainsi bien établi que la dégradation troposphérique des hydrocarbures et autres composés organiques volatiles (COV) résulte de mécanismes complexes impliquant les radicaux organiques peroxy (RO₂). Les réactions de formation mises en jeu sont du type ([PLA90] [ZEL87]) :

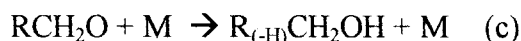
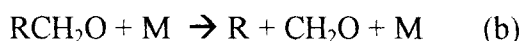


Ce radical peroxy RO₂ peut alors réagir soit avec NO soit avec lui-même ou d'autres radicaux peroxy selon les processus bien connus suivants ([POL77] [ZEL87] [PLA90]) :



b.) Dégradation des radicaux alcoxy

Les radicaux alcoxy peuvent réagir de trois manières : (a) soit par réaction avec O₂, (b) soit par décomposition unimoléculaire, (c) soit par isomérisation ([ATK97]) :



Les radicaux alcoxy en C₁ et C₂ réagissent principalement avec O₂ tandis que les alcoxy d'ordre supérieur (C₅, C₆, etc. ...) subissent une décomposition unimoléculaire ou une isomérisation.

IV.A.2. Le radical méthoxy CH₃O

a.) Présentation

Le principal intérêt de CH₃O est lié à sa présence dans le milieu atmosphérique, et son étude théorique et spectroscopique est également particulièrement intéressante, notamment parce que le méthoxy est l'un des radicaux polyatomiques les plus simples.

Le radical méthoxy est présent dans les hautes et basses couches de l'atmosphère [WIE73].

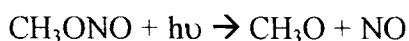
Dans l'atmosphère, CH₃O est un intermédiaire dans les processus d'oxydation photochimique des hydrocarbures supérieurs, et peut jouer un rôle important dans la conversion de NO en NO₂ dans les atmosphères polluées [HEI69].

En raison de l'importance de CH₃O dans la chimie de l'atmosphère, de nombreuses investigations des constantes de vitesses de réactions de ce radical avec d'autres gaz atmosphériques tels que O₂ ([GUT82] [OLD87]), CO [WAN87], NO ([SAN80] [ZEL87] [CAU90] [FRO90] [OHM93] [DOB94]) et NO₂ [CAU85] furent entreprises.

b.) Production de CH₃O

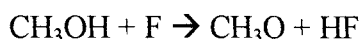
Les différentes techniques de production du méthoxy CH₃O trouvées dans la littérature sont :

⇒ la photolyse UV du nitrite de méthyle CH₃ONO ([SAN80] [OLD87] [FRO90] [OHM93]), qui a un rendement quantique proche de 1 :



⇒ la photolyse du méthanol CH₃OH à 193 nm ([OLD87] [WAN87])

⇒ la réaction F + CH₃OH ([INO79] [END84] [DOB94]) :



Toutefois, cette réaction est accompagnée de la réaction de formation du radical hydroxyméthyle CH₂OH.

⇒ la réaction F + CH₄, avec conversion de CH₃ en CH₃O par oxydation avec NO₂ en excès [DOB94]



⇒ la réaction F + CH₃ONO ([DOB94] [BIG97]), qui est apparemment très sélective :



Les trois dernières techniques sont utilisées principalement dans les tubes à écoulement.

Deux méthodes sont donc envisageables avec nos dispositifs de photolyse laser UV, détection micro-onde ou fluorescence induite par laser.

Le précurseur CH₃ONO présente deux inconvénients :

→ D'une part, compte tenu de sa dégradabilité, ce produit n'est pas commercialisé et nécessite donc d'être synthétisé. Cependant, les méthodes de production sont bien connues ([TAR52] [GRA52] [BAU85]).

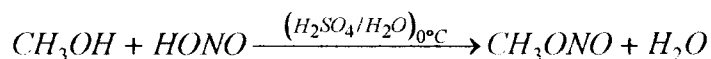
→ Par ailleurs, il se décompose à haute température. Wantuck et col. [WAN87] [OLD87] ont estimé la température maximale d'utilisation du précurseur dans leurs conditions expérimentales à 573 K. Le méthanol, quant à lui, est stable à des températures pouvant atteindre 1000 K. Ainsi, dans le cadre d'une étude de la réaction CH₃O + CO dans le domaine de température 473-973 K, Wantuck et col. ont utilisé le méthanol comme précurseur [WAN87]. Cependant, Wantuck et col. [OLD87] ont indiqué que CH₃ONO est nettement plus efficace comme source de CH₃O que le méthanol. Ils ont par ailleurs confirmé le bon accord des mesures réalisées avec CH₃ONO et CH₃OH à des températures de 473 et 573 K.

Notre étude devant à priori être réalisée pour des températures inférieures à 573 K, le choix du nitrite de méthyle comme précurseur de CH₃O est apparu évident.

IV.B. Synthèse et caractérisation du précurseur CH₃ONO

IV.B.1. Synthèse du nitrite de méthyle CH₃ONO

Le nitrite de méthyle a été préparé par la méthode classique abondamment décrite ([TAR52] [GRA52] [GOW56] [BRO58] [WIE73] [AVE78] [BAU85]) à partir du méthanol et de l'acide nitreux (HONO) à froid en milieu aqueux sulfurique, l'acide nitreux étant obtenu in situ par action de l'acide sulfurique (H₂SO₄) sur du nitrite de potassium (NaNO₂).



Le nitrite de méthyle est le seul nitrite gazeux à la température de réaction.

En 1936, Thompson et col. [THO36] ont déterminé la pression de vapeur de CH₃ONO entre environ 210 et 280 K, et proposé l'équation suivante :

$$\log_{10}p = -1098/T + 7,19$$

avec p en mm de mercure et T en Kelvin. Sa valeur est de 32 mm Hg à 193 K et la valeur du point d'ébullition est -18 °C.

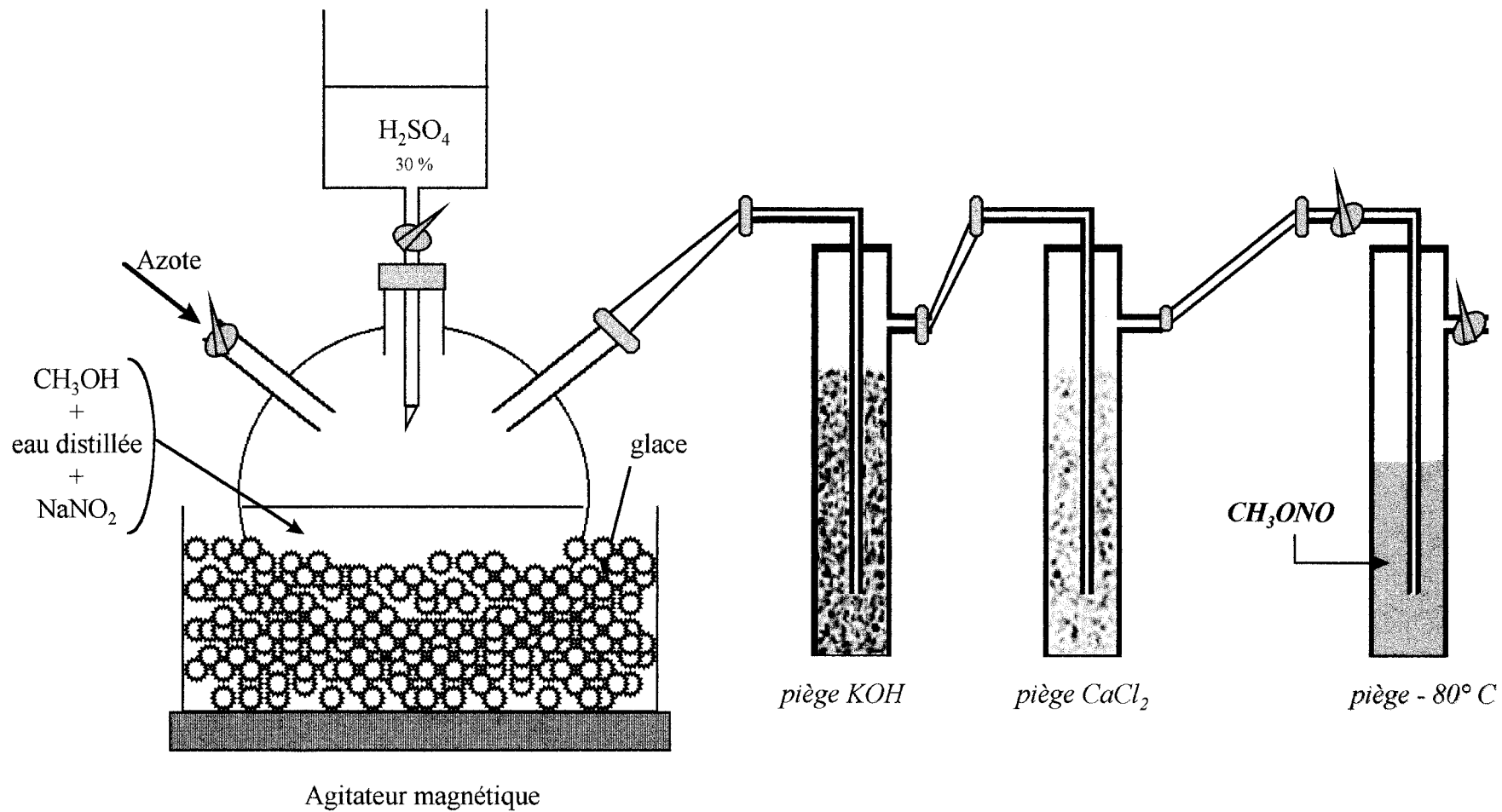
La grande volatilité de CH₃ONO demande une procédure de synthèse particulière ; le dispositif est présenté figure IV.1. De l'acide sulfurique H₂SO₄ à environ 30 % est introduit goutte à goutte dans un ballon en verre contenant une solution saturée de NaNO₂ (72,5 g) dans un mélange CH₃OH (45 cm³) / H₂O_{distillée} (45 cm³) refroidie à 0 °C (ballon déposé dans de la glace).

Le nitrite de méthyle gazeux produit est transporté par un courant d'azote (25 cm³/s) à travers un premier piège KOH, pour les éventuels acides, puis un second piège CaCl₂ pour l'eau, avant condensation à environ -80 °C dans un réservoir en verre. Ce réservoir de stockage peut être fermé par des robinets en téflon. Le nitrite de méthyle est un liquide de couleur jaune vitreux.

Typiquement, pour 150 cm³ d'H₂SO₄ à 30 %, la quantité de CH₃ONO obtenue était voisine de 15 cm³.

Le produit était finalement dégazé sous vide à la température de -80 °C avant utilisation.

Figure IV.1.: Synthèse de CH_3ONO



IV.B.2. Caractérisation spectroscopique du nitrite de méthyle CH₃ONO

Nous avons réalisé une série de tests spectroscopiques afin de confirmer la nature du produit synthétisé et de mettre en évidence d'éventuelles impuretés.

a.) Spectre UV

Le spectre UV du nitrite a été enregistré sur le spectrophotomètre Varian-Cary n°1 du Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR). Il a été obtenu en utilisant le cyclohexane comme solvant, afin de pouvoir comparer notre enregistrement avec celui de Avez [AVE78].

Un spectre expérimental typique est reproduit sur la figure IV.2. ; nous avons vérifié qu'il correspond à celui présenté par Avez.

La table IV.1. regroupe les positions des transitions ainsi que les coefficients d'extinction moléculaire des maxima apparents déterminés par Avez [AVE78].

Positions et ϵ des maxima apparents (λ en nm et ϵ en $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)															
$\pi \rightarrow \pi^*$		$n \rightarrow \pi^*$													
		0-0		0-1		0-2		0-3		0-4		0-5		0-6	
λ	ϵ_{max}	λ	ϵ_{max}	λ	ϵ_{max}	λ	ϵ_{max}	λ	ϵ_{max}	λ	ϵ_{max}	λ	ϵ_{max}	λ	ϵ_{max}
222,5	1050	385,0	15	364,5	51	351,7	81	340	87	329,6	63	320,0	40	311,4	25

Table IV.1. : Spectre UV de CH₃ONO dans le cyclohexane [AVE78]

b.) Spectre infrarouge

Tous les nitrites sont caractérisés par de très fortes bandes d'absorption dans les trois régions 600, 800 et 1650 cm^{-1} [TAR52]. Ces bandes sont attribuées à la fréquence fondamentale du groupe -O-N=O, et plus précisément aux fréquences de pliage de -O-N=O et d'élongations de N-O et N=O.

Le spectre infrarouge de CH₃ONO en phase gazeuse a été enregistré sur un spectromètre "Perkin-Elmer 1310 Infrared Spectrophotometer" du LC3.

Un spectre expérimental typique, présenté figure IV.3., a été analysé à partir des données de Tartre [TAR52] regroupées Table IV.2. et il se révèle conforme à celles-ci.

Figure IV.2.: Spectre UV de CH_3ONO dans le cyclohexane

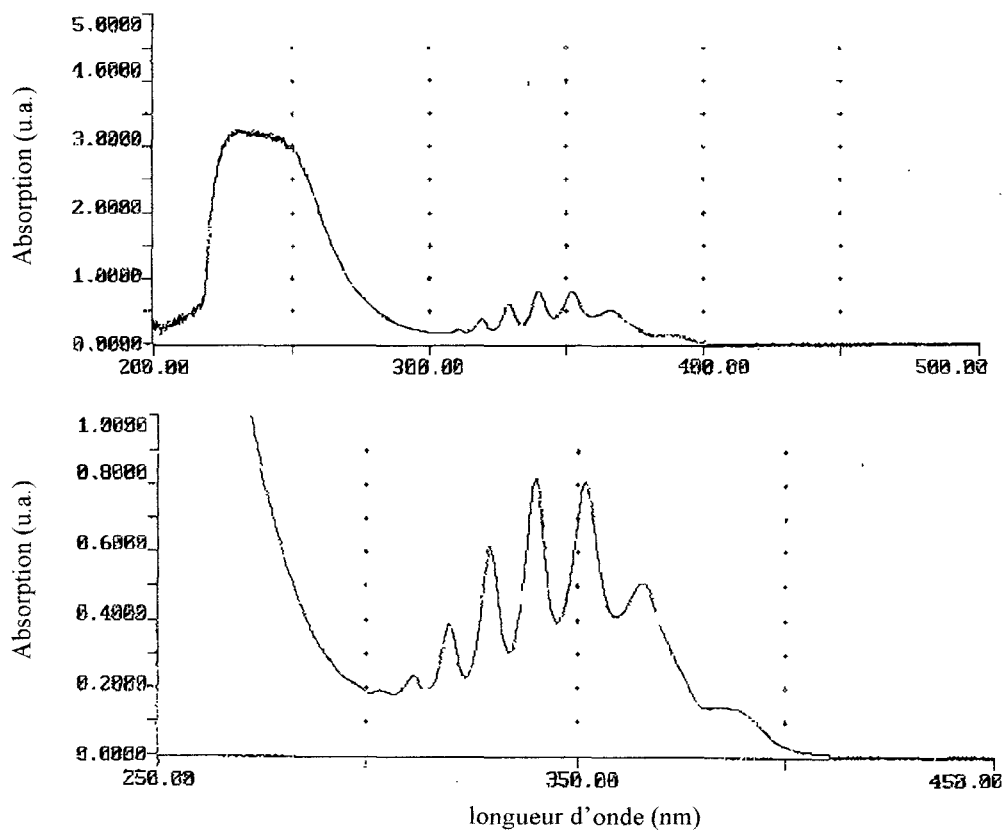
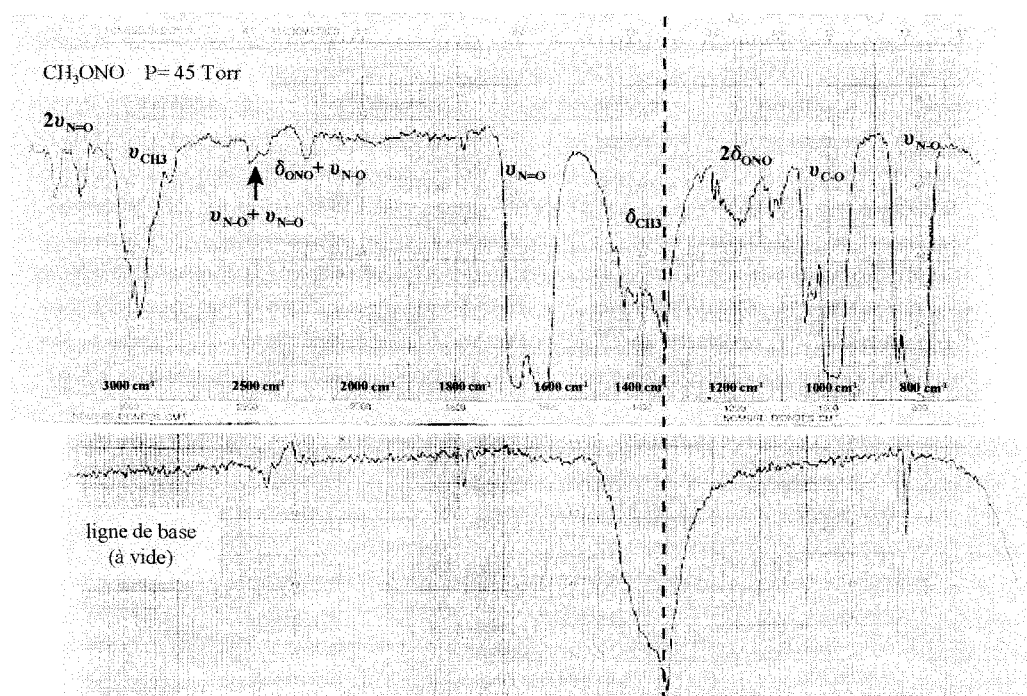


Figure IV.3.: Spectre infrarouge de CH_3ONO



Fréquences fondamentales du nitrite de méthyle		
vibration	fréquences (cm ⁻¹)	
	cis	trans
δ_{ONO}	617	565
δ_{CH_3}	1445	1375
$\nu_{\text{N-O}}$	844	814
$\nu_{\text{C-O}}$	993	1045
$\nu_{\text{N=O}}$	1625	1681
bandes harmoniques et de combinaisons du nitrite de méthyle		
2 δ_{ONO}	1234	1130
2 $\nu_{\text{C-O}}$	1986	2090
$\delta_{\text{ONO}} + \nu_{\text{N=O}}$	2245	
$\nu_{\text{N-O}} + \nu_{\text{N=O}}$	2469	2494
2 $\nu_{\text{N=O}}$	3250	3360

Table IV.2. : Spectre infrarouge de CH₃ONO [TAR52]

c.) Spectre de chromatographie phase gazeuse

L'enregistrement réalisé au L.C.3 sur un dispositif "Hewlett Packard 5890 series II Gas chromatograph" est présenté figure IV.4. Il indique clairement la présence de CH₃ONO comme constituant principal. Cependant, la présence d'impuretés sous forme de méthanol CH₃OH est également mise en évidence.

Les traces de méthanol présent dans CH₃ONO n'ont pas été quantifiées, cependant, comme c'est une molécule stable et peu réactive qui n'absorbe ni à 248 nm, ni à 351 nm, elle ne peut interférer pas avec les mesures cinétiques.

IV.B.3. Photodissociation du nitrite de méthyle CH₃ONO

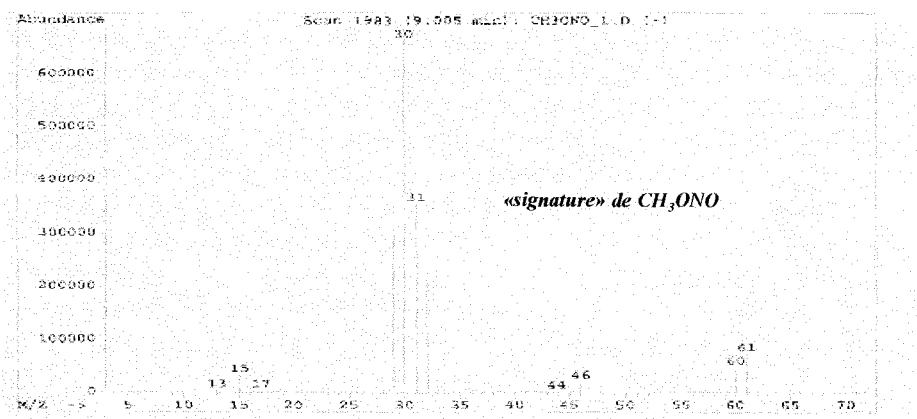
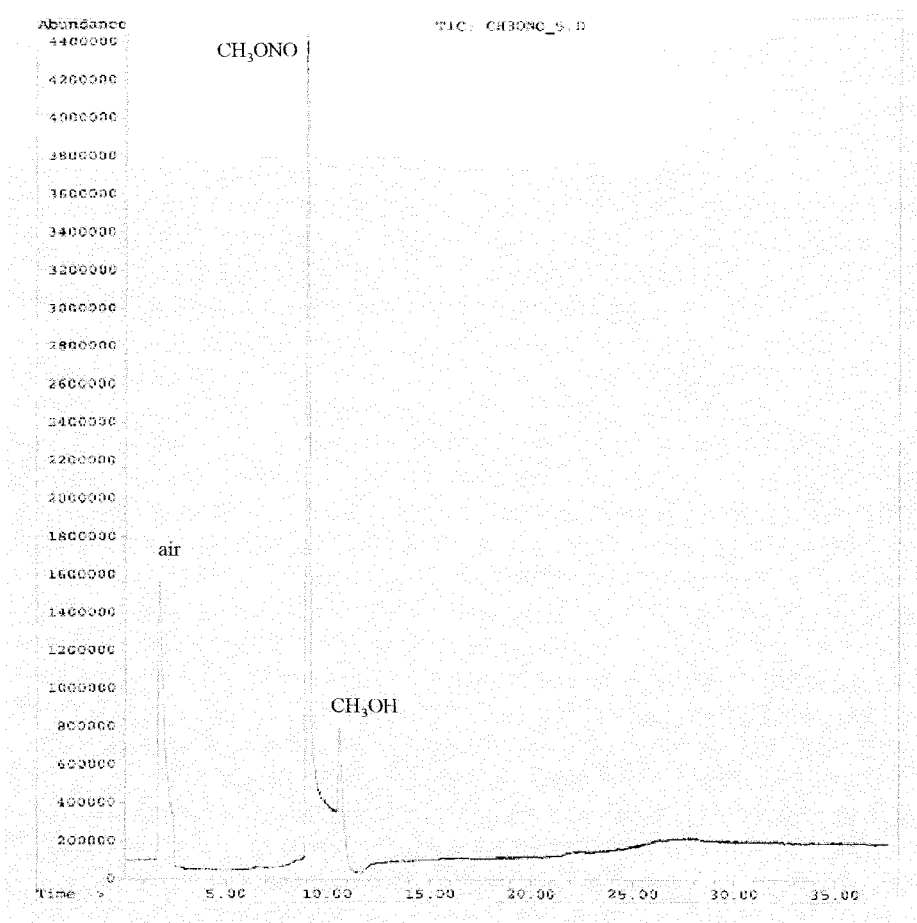
La photodissociation du nitrite de méthyle CH₃ONO a fait l'objet de très nombreuses études à la fois théoriques [Réfs-a] et expérimentales [Réfs-b].

En particulier, Keller et col. [KEL86] ont étudié la photodissociation de CH₃ONO à 248 et 350 nm par une technique de jet moléculaire. Ils ont ainsi analysé le spectre de temps de vol des photofragments de la réaction $\text{CH}_3\text{ONO} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$. Ils ont précisé en

outre qu'aucune autre voie de dissociation thermique ou photochimique n'avait pu être identifiée.

Selon Batt et col. [BAT74], l'énergie de dissociation de la liaison CH₃O - NO vaut $D_0^0 = 14599 \pm 323 \text{ cm}^{-1}$.

Figure IV.4.: Spectre de chromatographie phase gazeuse de CH_3ONO

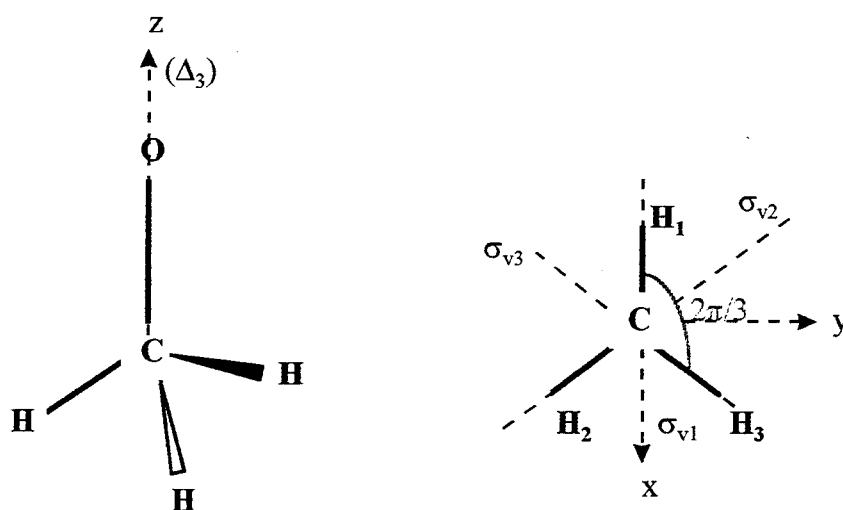


IV.C. Etude cinétique de CH_3O

IV.C.1. Structure du radical CH_3O

Le méthoxy CH_3O a fait l'objet d'investigations à la fois théoriques et expérimentales.

Les calculs "ab initio" menés ont permis de déterminer sa géométrie à l'équilibre et la valeur du moment dipolaire (Figure IV.5.) [YAR74] [OHK77].



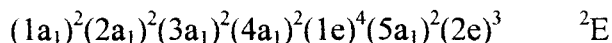
Structure de CH_3O (Å et °) - état fondamental				
	[YAR74]	[OHK77]		
		MINDO/2'	INDO	CNDO/2
$r(\text{C-O})$	1,44	1,305	1,36	1,35
$r(\text{C-H})$	1,08	1,08	1,12	1,09
$\angle\text{OCH}$	109	114,8	109,5	109,5
μ (D)		1,65	1,78	1,84

Figure IV.5. : Structure du méthoxy CH_3O

CH_3O est une toupie symétrique allongée. Ses éléments de symétrie sont $\{I, C_3, C_3^2, \sigma_{v1}, \sigma_{v2}, \sigma_{v3}\}$; c'est à dire respectivement l'identité, les rotations d'un angle $2\pi/3$ et $4\pi/3$ autour de Oz (axe Δ_3), et les plans de symétrie verticaux contenant l'axe Oz et l'un des atomes H (cf. figure 30). Le méthoxy appartient donc au groupe de symétrie \mathcal{C}_{3v} .

H. Yarkony et col. [YAR74] ont calculé la structure électronique de l'état fondamental et du premier état excité de CH_3O .

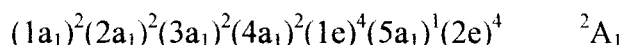
Ainsi, l'état fondamental est défini par :



où a_1 et e caractérisent respectivement les représentations irréductibles A_1 et E engendrées par la fonction d'onde de l'électron correspondant.

CH₃O possède un nombre impair (17) d'électrons. Tous les niveaux de symétrie A_1 sont complets (2 électrons chacun), de même que (1e) qui comporte 4 électrons. Par contre, le niveau (2e) ne comporte que trois électrons ; deux sont appariés, le troisième est seul. L'état fondamental a donc pour symétrie E . Il est noté 2E , l'exposant 2 caractérisant la multiplicité de spin électronique (2S+1) avec $S=1/2$.

Par contre, pour le premier état excité de CH₃O, 1 électron passant du niveau $5a_1$ au niveau $2e$, on obtient :



Le seul électron non apparié appartient à un niveau de symétrie A_1 , le premier état excité est donc noté 2A_1 .

L'état fondamental de CH₃O sera donc noté \tilde{X}^2E et le premier état électronique excité \tilde{A}^2A_1 (cf. III.B.2.a.3.).

En outre, on peut noter que la transition électronique $\tilde{A}^2A_1 - \tilde{X}^2E$ de CH₃O est qualitativement analogue à la transition $A^2\Sigma - X^2\Pi$ de OH ([FOS88] [WEN79]). Les notations propres aux molécules diatomiques ont été présentées au paragraphe B.2.a.3. du Chapitre III.

IV.C.2. Détection du radical CH₃O

a.) Spectre d'excitation de CH₃O

Le spectre d'excitation de fluorescence de CH₃O a fait l'objet de plusieurs travaux expérimentaux ([INO80] [SAN80] [FOS88]).

Sanders et col. [SAN80] ont enregistré le spectre d'excitation de fluorescence induite par laser de CH₃O entre 32600 cm⁻¹ et 33900 cm⁻¹. La bande à 32900 cm⁻¹ (304,0 nm) était environ 40 % plus faible que celle à 33500 cm⁻¹ (298,5 nm) (Figure IV.6.).

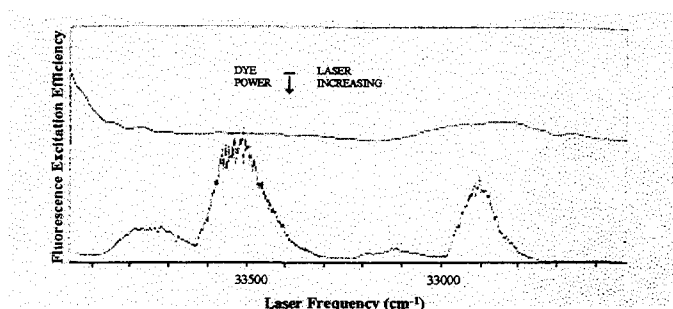


Figure IV.6. : Spectre d'excitation de fluorescence de CH₃O [SAN80]

Quelques années plus tard, Foster et col. ont enregistré le spectre d'excitation de CH₃O entre 30000 et 37000 cm⁻¹ [FOS88]. Les transitions les plus fortes, d'intensités comparables, sont :

$$A^2A_1 \nu'_3 = 3 \leftarrow X^2E \nu''_3 = 0 \text{ notée } 3_0^3 \text{ et située à } 33582 \text{ cm}^{-1} (297,7 \text{ nm})$$

$$A^2A_1 \nu'_3 = 4 \leftarrow X^2E \nu''_3 = 0 \text{ notée } 3_0^4 \text{ et située à } 34209 \text{ cm}^{-1} (292,3 \text{ nm})$$

$$A^2A_1 \nu'_3 = 2 \leftarrow X^2E \nu''_3 = 0 \text{ notée } 3_0^2 \text{ et située à } 32937 \text{ cm}^{-1} (303,6 \text{ nm})$$

Inoue et col. [INO80] avaient précédemment étudié le spectre de CH₃O entre 31000 et 36000 cm⁻¹. Les bandes 3₀², 3₀³ et 3₀⁴, d'amplitudes voisines, sont situées respectivement à 32876 cm⁻¹ (304,2 nm), 33517 cm⁻¹ (298,4 nm) et 34152 cm⁻¹ (292,8 nm).

Ces résultats sont un peu différents de ceux de Foster et col. [FOS88]. La raison en est simple ; Foster et col. ont utilisé un jet supersonique à basse température, alors que Inoue et col. ont employé un tube à écoulement et enregistré le spectre "chaud", donc plus difficile à interpréter et à attribuer.

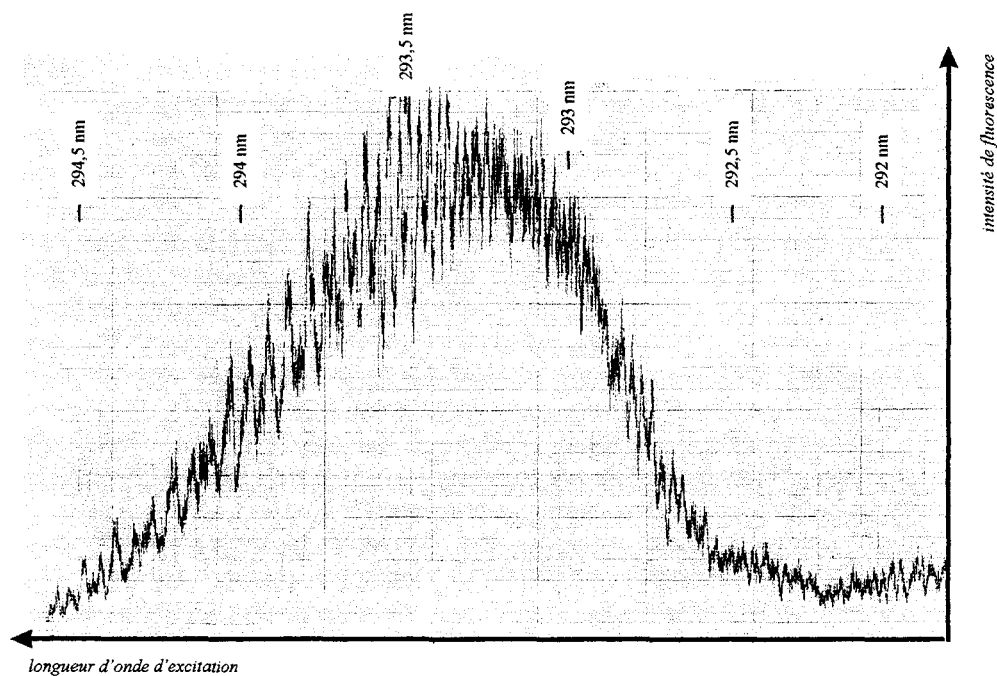
La plupart des auteurs ont utilisé comme fréquence d'excitation de fluorescence la bande $A^2A_1 \nu'_3 = 4 \leftarrow X^2E \nu''_3 = 0$ (transition 3₀⁴) à 292,8 nm de CH₃O ([WAN87] [OLD87] [WAN88] [OHM93] [DOB94]).

Les bandes 3₀², 3₀³ et 3₀⁴ décrites précédemment ayant approximativement la même intensité, nous avons choisi d'entreprendre nos travaux dans la condition la plus usuelle, l'excitation à 292,8 nm.

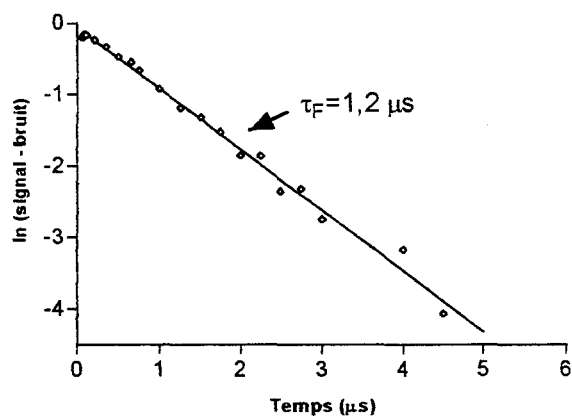
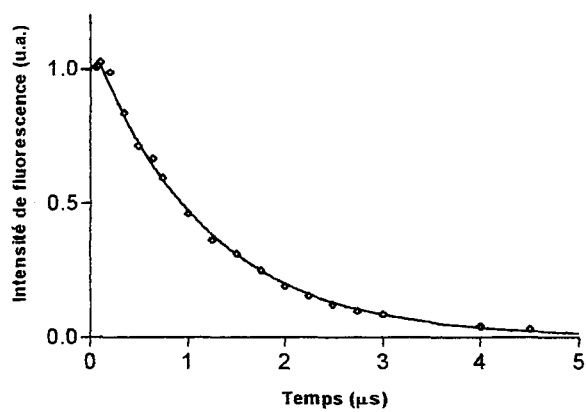
Le spectre d'excitation de fluorescence de CH₃O au voisinage de la bande 3₀⁴ (cf. b.) enregistré au laboratoire est présenté figure IV.7. En accord avec la littérature [SAN80], nous avons détecté une large bande aux environs de 293 nm.

Figure IV.7.: Spectre d'excitation et durée de vie de fluorescence de CH_3O

P= 200 Torr, T= 20 °C
M= He



$\lambda_{\text{exci}} = 292,8 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{emis}} \geq 305 \text{ nm}$



b.) Spectre de fluorescence de CH₃O

Le spectre de fluorescence de CH₃O a fait l'objet de multiples travaux à différentes fréquences d'excitation ([OHB77] [INO79] [INO80] [FOS88]).

En particuliers, Inoue et col. [INO79] ont étudié le spectre de fluorescence induite par laser de CH₃O excité à 292,6 nm. Le spectre de fluorescence correspondant s'étend de 300 à 400 nm, les transitions les plus intenses sont comprises entre 300 et 340 nm (Figure IV.8.).

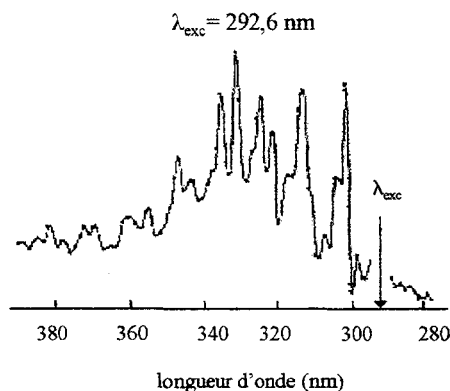


Figure IV.8. : Spectre d'émission de fluorescence de CH₃O, λ_{exc}=292,6 nm [INO79]

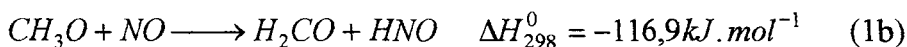
Outre le spectre d'excitation, la durée de vie de fluorescence τ_F permet de s'assurer de l'identité du radical étudié. Nous avons mesuré à 200 Torr (M=He) une valeur τ_F=1,2 μs, en accord raisonnable avec les données de la littérature ([OHB77] [INO79]).

La collection de la fluorescence est réalisée à λ ≥ 305 nm, à travers un filtre.

IV.C.3. Etude de la réaction CH₃O + NO

a.) Discussion préliminaire et étude bibliographique

La réaction CH₃O + NO constitue un excellent modèle d'étude pour les réactions multivoies. Il peut à priori y avoir quatre chemins réactionnels différents [FRO90] :

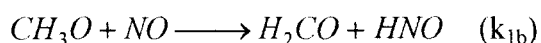
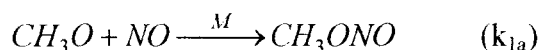


La réaction (1d) est endothermique et ne peut donc pas jouer un rôle important dans la gamme de température couverte par nos expériences.

La réaction (1c) est apparemment plus exothermique que la réaction (1a), cependant elle nécessiterait un réarrangement important d'un adduit $CH_3O.NO$ [FRO90].

Zellner [ZEL87] a examiné la formation de CH_3ONO , par absorption laser résolue dans le temps à 257 nm. Il en a déduit que la production de CH_3NO_2 est insignifiante ; la réaction (1c) est donc négligeable.

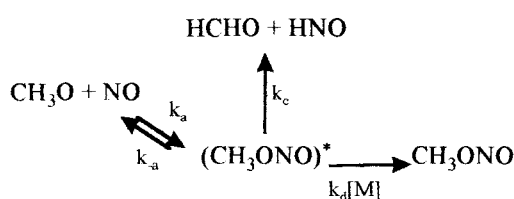
Par conséquent, nous pouvons admettre que seuls les processus (1a) et (1b) peuvent intervenir :



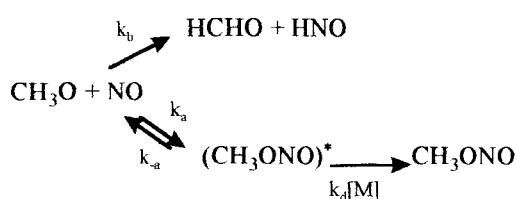
D'ailleurs, les composés CH_3ONO [CAU90] et H_2CO [DOB94] et HNO [SAN80] ont été détectés comme produits de la réaction.

La réaction ($CH_3O + NO \rightarrow$ Produits) présente donc deux voies différentes : la formation de nitrite de méthyle (voie d'association) et la formation de formaldéhyde et de HNO (voie de disproportionation).

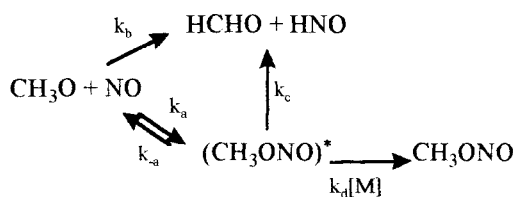
Les rendements relatifs de ces deux voies dépendent a priori de la température et de la pression. En outre, ces deux chemins réactionnels peuvent intervenir via un intermédiaire commun (mécanisme I), ou alors via des voies indépendantes (mécanisme II), ou alors par une combinaison des deux mécanismes (mécanisme III) selon les schémas présentés ci-après [DOB94] :



Mécanisme I



Mécanisme II



Mécanisme III

La constante de vitesse totale $k_1 = k_{1a} + k_{1b}$ a déjà fait l'objet de diverses déterminations ([SAN80] [ZEL87] [CAU90] [FRO90] [OHM93] [DOB94]). Parfois, cette étude est associée au rendement de l'une des voies réactionnelles : CH₃ONO [CAU90] ou HCHO [DOB94].

Cependant, le mécanisme réactionnel détaillé n'est toujours pas connu. De plus, étonnamment, il existe une forte contradiction dans la détermination de $k_{1\infty}$, la valeur limite de k_1 dans le domaine "haute pression" de la réaction (cf. *Chapitre III*). En effet, elle varie de $1,4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [ZEL87] à $4,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [OHM93] à 298 K.

b.) Travaux antérieurs

La première étude cinétique a été accomplie par Sanders et col. [SAN80] par la technique de photolyse laser/ Fluorescence induite par laser. Le radical était produit par photolyse de CH₃ONO à 266 nm. La valeur de k_1 déterminée à température ambiante était $k_1 = (2,08 \pm 0,12) 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 15 ± 5 Torr, SF₆ étant utilisé comme gaz tampon. Ce dernier est employé intentionnellement pour accroître la relaxation vibrationnelle des états vibrationnellement excités de CH₃O (X). En outre, la formation de HNO a été mise en évidence dans cette réaction CH₃O + NO

Egalement par la technique de PL/ FIL, Zellner a déterminé la variation de k_1 en fonction de la pression totale [ZEL87]. Il a utilisé l'hélium comme troisième corps dans la gamme 3,75-375 Torr. Par extrapolation, à l'aide du formalisme de Troe, il a déduit :

- la valeur limite à "haute pression" $k_{1\infty} = 1,4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- la valeur limite à "basse pression" $k_1^0 = 3,10^{-28} \text{ cm}^6 \text{ molécule}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Toujours par la même technique, Frost et Smith [FRO90] ont à nouveau examiné la dépendance en pression de k_1 dans le domaine 3-125 Torr en variant les conditions expérimentales :

- quatre températures distinctes ont fait l'objet de mesures : 296, 370, 452 et 573 K
- deux gaz ont été employés comme troisième corps : Ar et CF₄

Sur la base d'un mécanisme réactionnel de type Lindemann-Hinshelwood, les auteurs ont conclu à la présence d'un complexe de transition commun aux deux voies réactionnelles CH₃ONO et H₂CO + HNO (mécanisme I). Par une procédure d'ajustement assez complexe, ils ont déterminé les paramètres suivants :

$$k_{1\infty} = 3,6 \left(\frac{T}{298} \right)^{-0,6} \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}, \text{ soit à } 298 \text{ K } k_{1\infty} = 3,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{1a,Ar}^0 = 1,35 \left(\frac{T}{298} \right)^{-3,8} \cdot 10^{-29} \text{ cm}^6 \text{ molécule}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{1b} = 5,8 \left(\frac{T}{298} \right)^{-0,6} \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

McCaulley et col. [CAU90] ont étudié la réaction CH₃O + NO au sein d'un tube à écoulement. Les dépendances en température (220-473 K) et en pression (0,75-5,0 Torr) ont été déterminées dans l'hélium et l'argon. Par ailleurs, ils ont mesuré le rendement de la formation de CH₃ONO dans la réaction CH₃O + NO à 297 K (0,5 et 1,0 Torr) et 223 K (1,0 Torr) par spectrométrie de masse. Ils ont ainsi déduit que la voie de disproportionation (CH₃O + NO → HCHO + HNO) est la voie principale à basse pression. Par une approche théorique du type Lindemann-Hinshelwood, et en supposant que les deux chemins réactionnels sont indépendants, ils ont calculé les constantes de vitesse de disproportionation et de recombinaison à basse pression :

$$k_{1b} = (1,3 \pm 0,4) 10^{-12} \exp[(250 \pm 100) / T] \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{1a}^0 = (1,8 \pm 1,3) 10^{-29} \left(\frac{T}{300} \right)^{-(3,2 \pm 0,5)} \text{ cm}^6 \text{ molécule}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Cependant, ces dernières résultaient d'un calcul tenant compte de la valeur de k_{∞} déterminée par Zellner [ZEL87], qui est très inférieure aux autres déterminations, ce qui peut donner certains doutes sur leur validité.

La contradiction des mesures de Frost et col. [FRO90] et de Zellner [ZEL87] se situe au niveau des résultats expérimentaux et non pas de la méthode d'analyse et d'estimation de $k_{1\infty}$, Ohmori et col. ont décidé de compléter les mesures de constantes de vitesse k_1 dans la région du "fall-off" [OHM93]. Ils ont entrepris ainsi une étude systématique de la dépendance en pression à température ambiante avec différents gaz tampons : gamme 7-100 Torr avec He, 10-70 Torr avec N₂, 15-50 Torr avec CF₄ et 10-50 Torr avec SF₆. Considérant, comme Frost et col., que la réaction (1b) est un processus d'addition-élimination et non une abstraction directe, ils ont extrapolé la valeur à température ambiante ($k_{1\infty} = (4,5 \pm 1,5) 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) par la théorie simplifiée de Lindemann-Hinshelwood. Ce résultat est en assez bon accord avec ceux de Frost et col.

Les mesures disponibles de dépendance en pression de la constante totale k_1 n'étant pas suffisantes pour distinguer les trois différents mécanismes, Dobé et col. [DOB94] ont entrepris l'étude cinétique de la réaction CH₃O + NO, non seulement du point de vue de la consommation de CH₃O, mais également de la formation de HCHO. La détermination du

rapport de branchement de la formation de HCHO en fonction de la température peut également permettre de déterminer le mécanisme réactionnel.

Leur travail a été réalisé à température ambiante dans le domaine de pression 0,72-8,5 Torr dans l'hélium. Le dispositif expérimental consistait en un tube à écoulement rapide couplé à une détection par fluorescence induite par laser. Le radical CH₃O était produit par réaction de CH₃ONO avec F, ou par réaction de F avec CH₄ et conversion de CH₃ en CH₃O par oxydation avec NO₂ en excès. Leur analyse leur a permis de tirer les conclusions suivantes :

- les différences entre les valeurs des rapports de branchement attendues pour chacun des trois mécanismes n'excèdent pas l'erreur expérimentale,
- les valeurs obtenues dans la gamme de pression 1-8 Torr ne permettent ni de prouver, ni de réfuter l'un des trois mécanismes,
- l'étude de la réaction dans une gamme plus large de pression est indispensable à la compréhension du mécanisme.

En combinant leurs mesures avec celles de Frost et col. [FRO90], Dobé et col. ont déterminé les paramètres suivants :

$$k_1^\infty = (2,45 \pm 0,31)10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{1a}^0 = (1,69 \pm 0,69)10^{-29} \text{ cm}^6 \text{ molécule}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{1b} = (3,15 \pm 0,92)10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

L'ensemble des résultats expérimentaux de la littérature est présenté figure IV.9. sous la forme $\log k = f(\log[\text{He}])$ (cf. Chapitre II). Le désaccord des mesures de Zellner [ZEL87] avec celles de l'ensemble de la littérature ([CAU90] [FRO90] [OHM93] [DOB94]) y apparaît de manière très significative.

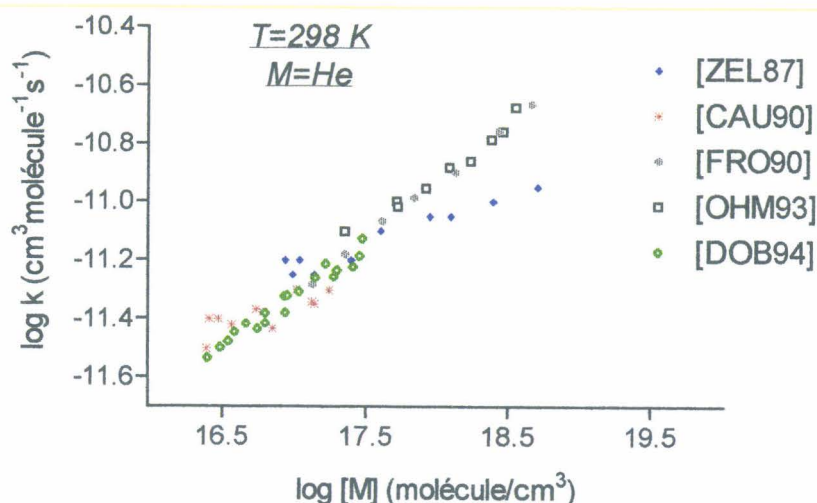


Figure IV.9. : Récapitulatif des données de la littérature pour la réaction CH₃O+NO

c.) Résultats et analyses

Dans ce contexte, nous avons étudié la dépendance en température et en pression de la réaction CH₃O + NO. Ces mesures avaient plusieurs objectifs :

- étendre l'étude cinétique aux pressions supérieures à 100 Torr afin d'améliorer la détermination des paramètres cinétiques, principalement k_{∞} . Les seules mesures disponibles dans ce domaine de pression (jusque 375 Torr) sont en effet celles de Zellner [ZEL87], lesquelles semblent sujettes à caution,
- compléter l'étude de la dépendance en température de la réaction.

Le radical méthoxy a été produit par photolyse laser de CH₃ONO à 248 nm. Quelques mesures ont aussi été accomplies à 351 nm. Les constantes de vitesse de réaction mesurées pour ces deux longueurs d'onde de photolyse étaient identiques à l'incertitude de mesure près, résultat déjà mentionné par Ohmori et col. [OHM93].

c.1. Etude de la dépendance en pression de la réaction

Les concentrations typiques des gaz sont :

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{ONO}] &= 5 \cdot 10^{12} \text{ à } 1 \cdot 10^{13} \text{ molécule/cm}^3 \\ [\text{NO}] &= 1 \cdot 10^{13} \text{ à } 1 \cdot 10^{14} \text{ molécule/cm}^3 \\ [\text{M}] (\text{He ou Ar}) &= 1 \cdot 10^{18} \text{ à } 1,9 \cdot 10^{19} \text{ molécule/cm}^3 \end{aligned}$$

Pour une concentration donnée de NO, le signal observé est bien de la forme $I=I_0 \exp(-k't)$. La courbe $\ln(I)$ en fonction du temps de réaction (Figure IV.10.) a pour pente $(-k')$, k' étant la constante de pseudo premier ordre définie par $k'=k[\text{NO}] + k_d$ (cf. *Chapitre II*). La figure IV.10. présente une série de courbes typiques obtenues à température ambiante.

La constante bimoléculaire de la réaction k est obtenue à partir de la courbe $k'=h([\text{NO}])$.

La valeur expérimentale de k_d , la constante de diffusion du radical, est typiquement de 40 à 60 s⁻¹.

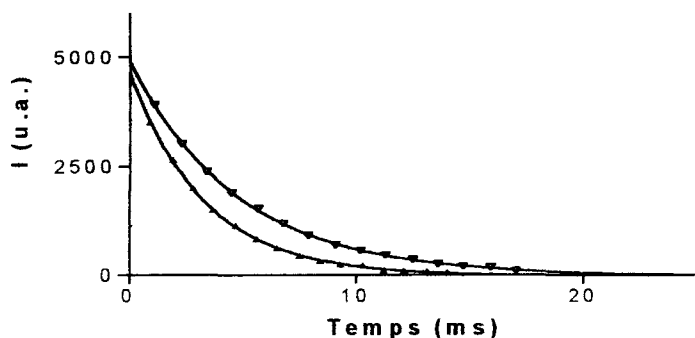
A partir du coefficient d'absorption du précurseur et du flux d'énergie du laser, nous avons estimé la concentration typique de méthoxy ; $[\text{CH}_3\text{O}] \approx 1 \cdot 10^{11}$ - $1 \cdot 10^{12}$ molécule/cm³. On est donc bien dans les conditions d'un pseudo- premier ordre.

Deux séries de mesures furent entreprises afin d'étudier la dépendance en pression de k : dans le domaine 30 à 510 Torr avec l'Hélium et 14 à 400 Torr avec l'Argon. Pour les présenter sur la même courbe, nous avons adopté la procédure décrite ci-après.

Figure IV.10.: Mesure d'une constante de vitesse de réaction

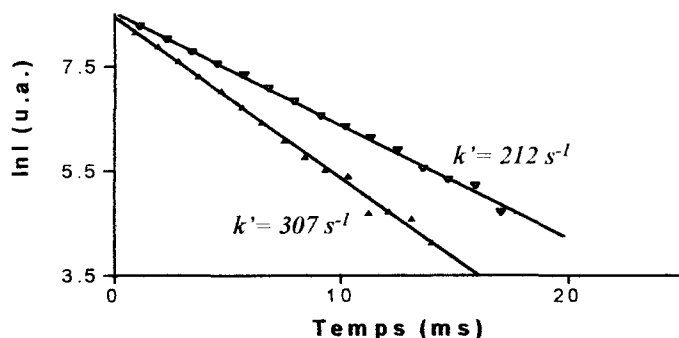
CH₃O + NO, P=50 Torr (M= Ar), T= 23 °C

I=f(t)



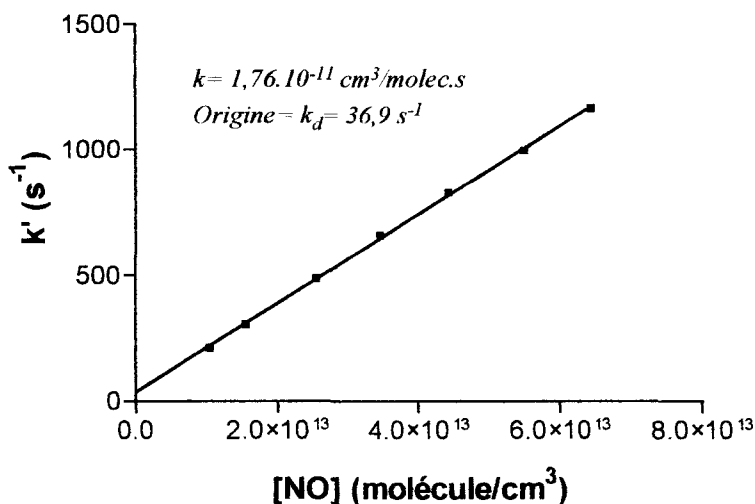
- ▼ [NO] = 1,0 · 10¹³ molécule/cm³
- ▲ [NO] = 1,6 · 10¹³ molécule/cm³

ln I = g(t)



- ▼ [NO] = 1,0 · 10¹³ molécule/cm³
- ▲ [NO] = 1,6 · 10¹³ molécule/cm³

k' = h([NO]) = k[NO] + k_d



La valeur limite à “basse pression” k_0 est proportionnelle au facteur $[M]\beta_c Z_{LJ}$, avec $[M]$ la concentration du troisième corps, β_c l’efficacité de collision et Z_{LJ} la fréquence de collision de Lennard-Jones [TRO79]. La courbe $k = f([M])$ dépend donc de la nature du gaz tampon et de son efficacité collisionnelle.

Par conséquent, lorsqu’on veut représenter plusieurs gaz sur la même échelle, par exemple celle de concentration d’Hélium, il est nécessaire de multiplier les concentrations d’Argon par un facteur f^{Ar} , avant de reporter les mesures sur le graphe.

Ce facteur f^{Ar} est déterminé suivant l’expression : $f^{Ar} = \beta_c^{Ar} Z_{LJ}^{Ar} / \beta_c^{He} Z_{LJ}^{He}$. Dobé et col. [DOB94] ont calculé la valeur $f^{Ar} = 1,3$.

Les figures IV.11. et IV.12. regroupent les différents résultats : le tableau de valeurs et les courbes de “fall-off” $k = f([He])$ et $\log k = g(\log[He])$.

Les valeurs de pression P dans l’Argon, présentées dans le tableau, tiennent compte du facteur multiplicatif f^{Ar} ($P = P_{Ar} f^{Ar}$).

Nous avons donc représenté nos résultats expérimentaux, ainsi que la plupart des valeurs de la littérature à température ambiante ([CAU90] [FRO90] [OHM93] [DOB94]), par une expression de “fall-off” proposée par Troe (cf. *Chapitre II*) ; elle suppose que la formation de CH₂O et HNO (voie 1b) résulte d’une abstraction directe d’un atome H et ne dépend donc pas de la pression. La formule utilisée est la suivante :

$$k = k_{abstr.} + \frac{k_o [M]}{1 + \frac{k_o [M]}{k_\infty}} F_c \left[\frac{1}{1 + \left(\frac{\log(k_o [M] / k_\infty)}{0.75 - 1.27 \log F_c} \right)^2} \right]$$

Par analogie avec des systèmes comparables, nous avons adopté la valeur $F_c = 0,35$. La courbe de “fall-off” est alors décrite par les paramètres suivants ($T = 296$ K) :

$F_c = 0,35$
$k_{abstr.} = 1,8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$k_\infty = 4,3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$k_0 = 8,0 \cdot 10^{-29} \text{ cm}^6 \text{ molécule}^{-2} \text{ s}^{-1}$

La table IV.3. présente un tableau comparatif de ces valeurs avec celles précédemment publiées ([FRO90] [CAU90] [OHM93] [DOB94]).

Figure IV.11.: Dépendance en pression de la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$

P (torr)	k ($\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$)	
	He	Ar
18.2		1,20e-11
30,0	1,48e-11	
30,0	1,56e-11	
40.3		1,47e-11
50,0	1,53e-11	
65,0		1,76e-11
75,0	1,92e-11	
100,0	1,96e-11	
100,0	2,06e-11	
130,0		2,19e-11
150,0	2,21e-11	
200,0	2,34e-11	
200,0	2,36e-11	
210,0	2,35e-11	
250,0	2,46e-11	
260,0		2,42e-11
260,0		2,46e-11
300,0	2,47e-11	
390,0		2,61e-11
390,0		2,64e-11
400,0	2,49e-11	
400,0	2,60e-11	
410,0	2,61e-11	
410,0	2,60e-11	
510,0	2,65e-11	
520,0		2,72e-11

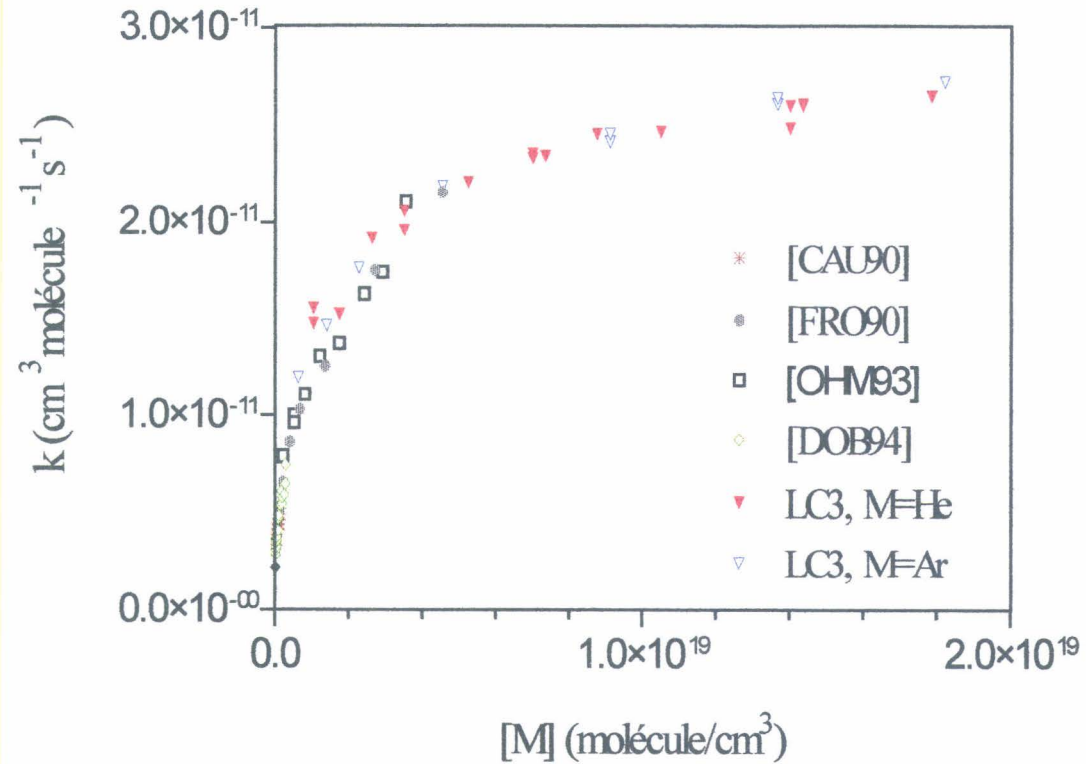
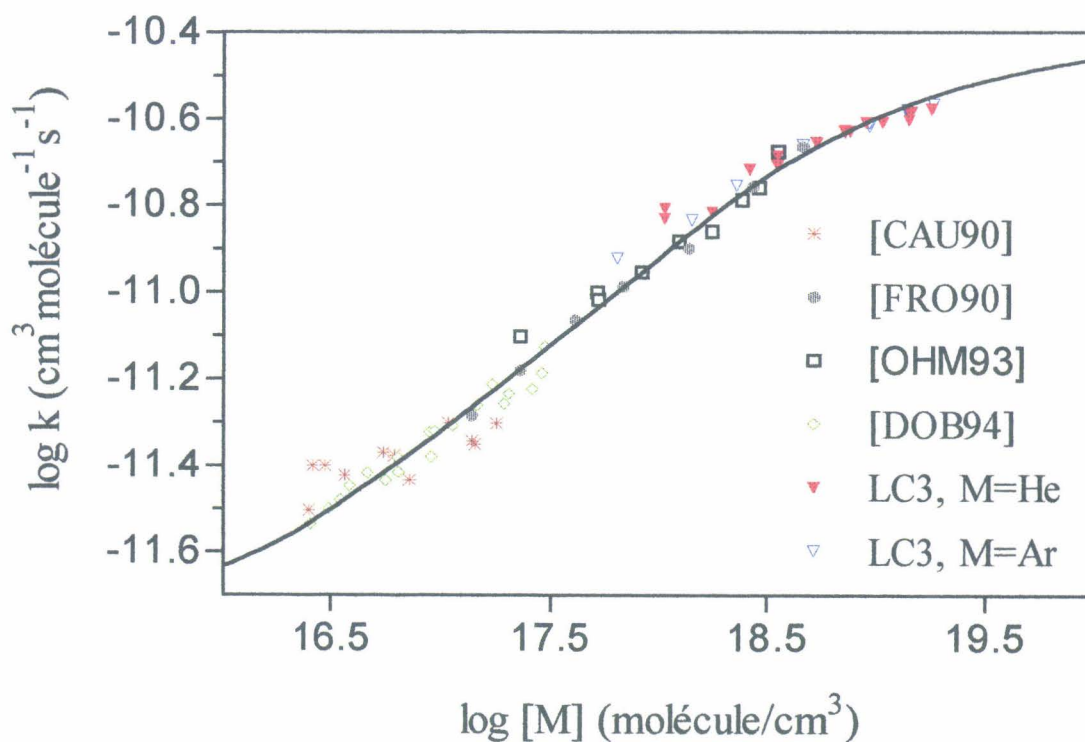


Figure IV.12.: Dépendance en pression de la réaction CH₃O + NO

T= 23 °C



$k_{\text{abstr.}} = 1,8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$
 $k_{\infty} = 4,3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$
 $k_0 = 8,0 \cdot 10^{-29} \text{ cm}^6 \text{ molécule}^{-2} \text{ s}^{-1}$
 $F_c = 0,35$

	Gaz tampon	k ₀ cm ⁶ molécule ² s ⁻¹	k _∞ cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹	k _{abstr} cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹
Frost et Smith [FRO90]	M= Ar	1,35.10 ⁻²⁹	3,6.10 ⁻¹¹	5,8.10 ⁻¹²
McCauley et col. [CAU90]	M= He	1,8.10 ⁻²⁹	1,2.10 ⁻¹¹ [ZEL87]	3,0.10 ⁻¹²
Ohmori et col. [OHM93]	M= He	0,86.10 ⁻²⁹	4,5.10 ⁻¹¹	7,7.10 ⁻¹²
Dobé et col. [DOB94]	M= He	1,69.10 ⁻²⁹	2,45.10 ⁻¹¹	3,15.10 ⁻¹²
Ce travail	M= He	8,0.10 ⁻²⁹	4,3.10 ⁻¹¹	1,8.10 ⁻¹²

Table IV.3. : Comparaison des paramètres de “fall-off”

Deux conclusions peuvent être tirées de ce tableau :

- on peut constater l'assez bon accord de notre valeur limite à “haute pression” k_∞, avec celles de Frost et Smith [FRO90] et de Ohmori et col. [OHM93]. Par contre, la valeur déterminée par Dobé et col. [DOB94] est un peu faible et celle de Zellner [ZEL87], très inférieure aux autres déterminations, est erronée.

- les valeurs limites à “basse pression” sont très différentes. Cependant, ce désaccord résulte essentiellement de l'interprétation des résultats expérimentaux, à savoir le mécanisme de production de H₂CO et HNO et la valeur de F_c.

Ainsi, notre étude a permis de mieux décrire la courbe de “fall-off”, principalement dans le domaine “haute pression” (jusque 500 Torr), améliorant nettement la détermination de k_∞.

En outre, des calculs théoriques visant à déterminer si les voies réactionnelles (1a) et (1b) sont indépendantes ou s'il existe un état transitoire commun sont en cours au Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire de Bordeaux I. Les résultats, combinés avec les mesures “basse pression” en tube à écoulement rapide entreprises au LC3, devraient permettre de mieux déterminer le mécanisme réactionnel.

c.2. Etude de la dépendance en température

En complément de l'étude de la dépendance en pression, les variations de la constante de vitesse de la réaction CH₃O + NO en fonction de la température ont été étudiées entre 13 et 91 °C. Les mesures ont été réalisées principalement à 200 Torr dans l'Hélium, mais quelques valeurs ont également été déterminées à 50 et 100 Torr.

Les résultats, présentés figure IV.13., ont été interprétés suivant l'équation d'Arrhénius:

200 Torr :	$k = 5,2 \cdot 10^{-12} \exp\{(3,8 \pm 0,3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT\},$
100 Torr :	$k = 2,6 \cdot 10^{-12} \exp\{(5,1 \pm 0,7) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT\},$
50 Torr :	$k = 1,5 \cdot 10^{-12} \exp\{(6,2 \pm 0,9) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT\}.$

L'énergie d'activation E_a négative de (-3,8) kJ.mol⁻¹ à 200 Torr montre que la variation avec la température est faible.

A ces trois pressions, on observe donc un coefficient négatif de température. Ceci avait été signalé par Frost et col. [FRO90] et McCaulley et col. [CAU90].

Les paramètres d'Arrhénius obtenus dans 100 Torr d'Hélium peuvent être comparés à titre indicatif à ceux de Frost et col. [FRO90] déterminés entre 296 et 573 K, dans 60 et 100 Torr d'argon (Table IV.4.).

		k (cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹)		
	Gaz tampon	P (Torr)	A (cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹)	E_a (kJ/mol)
Frost et Smith [FRO90]	M= Ar	60	$7,4 \cdot 10^{-13}$	7,8
		100	$1 \cdot 10^{-12}$	7,5
Ce travail	M= He	100	$2,6 \cdot 10^{-12}$	5,1

Table IV.4. : Comparaison de la variation de k avec la température pour la réaction CH₃O + NO

Vu l'incertitude de mesure (4 températures à 100 Torr), nos résultats sont en assez bon accord avec ceux de Frost et col.

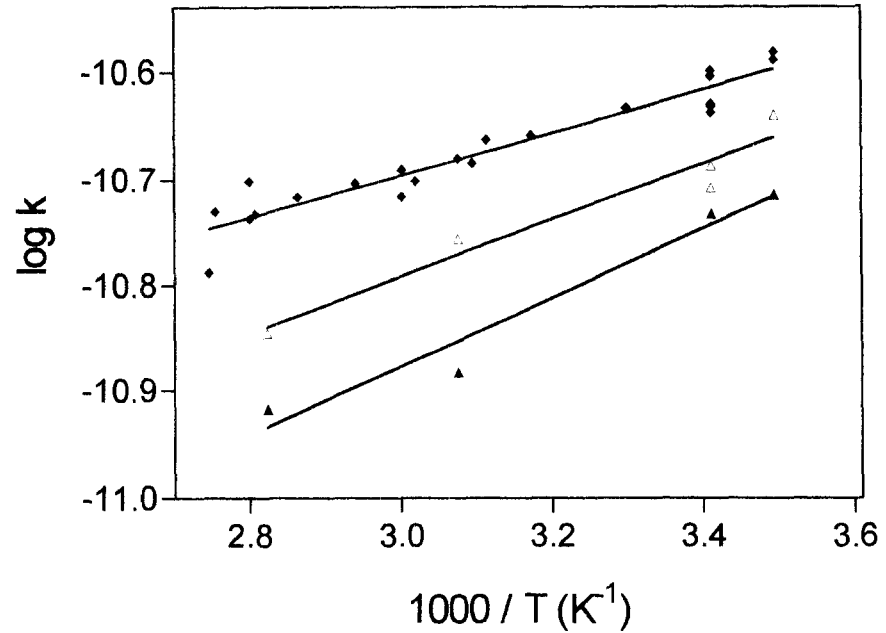
IV.C.4. Etude de réactions d'abstraction

a.) Intérêt de l'étude

L'isomérisation des radicaux alcoxy par transfert intramoléculaire d'un atome H joue apparemment un rôle important dans la chimie de l'atmosphère. Cependant, la détermination précise des paramètres d'Arrhénius pour une réaction d'isomérisation d'un radical, dans laquelle un radical libre très réactif est converti en un autre radical, est plutôt difficile.

Figure IV.13.: Dépendance en température de la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$

M= He	k (cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹)		
	T (°C)	200 Torr	100 Torr
13,0	2,62e-11	2,30e-11	1,93e-11
13,0	2,58e-11		
20,0	2,52e-11	2,06e-11	1,85e-11
20,0	2,49e-11	1,96e-11	
20,0	2,35e-11		
20,0	2,31e-11		
20,0	2,34e-11		
30,0	2,33e-11		
42,0	2,20e-11		
48,0	2,18e-11		
50,0	2,07e-11		
52,0	2,09e-11	1,75e-11	1,31e-11
58,0	1,99e-11		
60,0	1,92e-11		
60,0	2,04e-11		
67,0	1,98e-11		
76,0	1,92e-11		
81,0		1,43e-11	1,21e-11
83,0	1,85e-11		
84,0	1,83e-11		
84,0	1,99e-11		
90,0	1,86e-11		
91,0	1,63e-11		



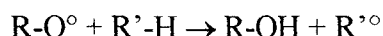
- 200 Torr: $k = 5,2 \cdot 10^{-12} \exp \{(3,8 \pm 0,3) \text{ kJ mol}^{-1}/RT\}$
 → △ 100 Torr: $k = 2,6 \cdot 10^{-12} \exp \{(5,1 \pm 0,7) \text{ kJ mol}^{-1}/RT\}$
 ▲ 50 Torr: $k = 1,5 \cdot 10^{-12} \exp \{(6,2 \pm 0,9) \text{ kJ mol}^{-1}/RT\}$

Viskolcz et col. [VIS96] ont analysé théoriquement par les calculs “ab initio” le transfert intramoléculaire d’un atome H dans les radicaux alcyls, plus exactement et respectivement, les réactions d’isomérisation intramoléculaire 1,2-1,3-1,4-1,5 des radicaux éthyle, 1-propyle, 1-butyle et 1-pentyle. Ils ont constaté que la différence des hauteurs de barrière des réactions d’isomérisation et de la réaction bimoléculaire correspondante, est très voisine de l’énergie de tension de cycle des cycloalkanes correspondants.

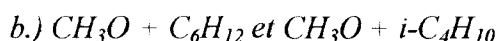
Les valeurs de E₀ (l’énergie d’activation à 0 K) déterminées par Viskolcz et col. [VIS96] sont présentées ci-dessous :

		E ₀ (kcal mol ⁻¹) MP-SAC2	E ₀ (kcal mol ⁻¹) BAC-MP4
CH ₃ [°] + CH ₄ → CH ₄ + CH ₃ [°]	bimoléculaire	18,0	15,2
CH ₃ CH ₂ [°] → °CH ₂ CH ₃	isomérisation 1,2	41,1	43,1
CH ₃ CH ₂ CH ₂ [°] → °CH ₂ CH ₂ CH ₃	isomérisation 1,3	41,6	41,0
CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ [°] → °CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	isomérisation 1,4	24,6	25,1
CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ [°] → °CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃	isomérisation 1,5	17,2	18,8

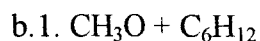
L’application de ces résultats aux radicaux alcoxy a pour objet la mesure de la constante de vitesse d’une réaction d’abstraction bimoléculaire du type :



afin d’utiliser les paramètres d’Arrhénius obtenus comme base de données pour l’estimation de la constante de vitesse d’isomérisation.



Nous avons envisagé dans un premier temps l’étude des réactions du méthoxy avec le cyclohexane et l’isobutane.



La réaction avec C₆H₁₂ a été étudiée à 200 et 300 Torr, pour des températures de 20, 45 et 83 °C. Les concentrations typiques de cyclohexane sont :

$$[C_6H_{12}] = 4.10^{15} \text{ à } 1,3.10^{16} \text{ molécule/cm}^3$$

Les valeurs des pentes de pseudo premier ordre sont comprises entre 50 et 70 s⁻¹ selon les conditions d’étude, mais aucun effet lié à la concentration en cyclohexane n’a pu être mis en évidence.

b.2. CH₃O + i-C₄H₁₀

La réaction avec i-C₄H₁₀ a été examinée à 200 Torr à 20 et 83 °C, pour des concentrations [i-C₄H₁₀] comprises entre 4.10¹⁵ et 2.10¹⁶ molécule/ cm³. Cependant, aucune réaction n'a pu être observée.

k', la constante de pseudo premier ordre, est définie par k' = k[i-C₄H₁₀] + k_d (cf. Chapitre II). Un écart (k' - k_d) de l'ordre de 50 s⁻¹ est suffisant pour mettre en évidence une réaction. Cette condition conduit à une valeur limite de k, caractérisant la limite de détection due au quenching du réactant, définie par k_{lim} = 50 / [i-C₄H₁₀]_{max}.

[i-C₄H₁₀]_{max} est la concentration maximale utilisée pour nos expériences, à savoir 2.10¹⁶ molécule.cm⁻³. Par conséquent, la réaction n'ayant pu être observée, cela signifie que k est inférieure à k_{lim} = 2,5.10⁻¹⁵ cm³molécule⁻¹s⁻¹.

Les valeurs disponibles dans la littérature sont celles notamment de Berces et col. [BER61], Batt et col. [BAT79] et Biggs et col. [BIG97] :

⇒ Berces et col. ont déterminé l'expression d'Arrhénius de la réaction entre 191 et 260 °C :

$$k = 3,32 \cdot 10^{-13} \exp(-17,15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

La valeur extrapolée à 80 °C est donc 9,6.10⁻¹⁶ cm³molécule⁻¹s⁻¹.

⇒ Batt et col. ont évalué l'expression d'Arrhénius de la réaction entre 110 et 160 °C :

$$k = 6,61 \cdot 10^{-13} \exp(-10,04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

La valeur calculée à 80 °C est donc 2,16.10⁻¹⁴ cm³molécule⁻¹s⁻¹.

Si cette valeur est correcte, puisque k_{Batt} ≈ 10k_{lim}, nous aurions dû observer une réaction !

⇒ Biggs et col. n'ont pas observé de réaction entre i-C₄H₁₀ et CH₃O ; ils ont estimé la valeur limite haute de la constante de vitesse à 295 K (P=2-3 Torr) :

$$k \leq 1,7 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

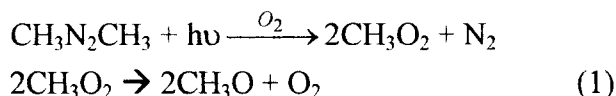
c.) Réactions CH₃O - aldéhyde

c.1. CH₃O + acétaldéhyde

- Travaux antérieurs

La constante de vitesse de cette réaction n'a jamais été mesurée directement à notre connaissance.

Elle a cependant fait l'objet de déterminations relatives, comme celle de Kelly et col. [KEL78], par comparaison avec la réaction CH₃O + O₂. CH₃O était produit par photolyse de CH₃N₂CH₃ à 366 nm en présence d'oxygène :



Ensuite, il réagissait soit avec l'acétaldéhyde, soit avec l'oxygène selon :



Ils ont ainsi estimé le rapport des constantes de vitesse des réactions du radical méthoxy avec l'acétaldéhyde et l'oxygène à 25 °C, à k₂/k₃= 14 avec une incertitude de 20 %.

Lorentz et col. [LOR85] ont mesuré la constante de vitesse de la réaction CH₃O + O₂ entre 298 et 450 K. Ils ont établi la relation :

$$k = (5,5 \pm 2,0) 10^{-14} \exp(-1000 \text{ K} / T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1},$$

soit k = 1,9.10⁻¹⁵ cm³molécule⁻¹s⁻¹ à 298 K.

Oldenborg et col. [OLD87] ont déterminé cette constante dans le domaine de température 298-973 K. La valeur déterminée à 298 K, en accord avec celle de Lorentz et col., était (2,1 ± 0,2)10⁻¹⁵ cm³molécule⁻¹s⁻¹.

En introduisant k₃ = 2.10⁻¹⁵ cm³molécule⁻¹s⁻¹, on obtient la constante de vitesse de la réaction CH₃O + CH₃CHO : k₂ = 14k₃ = 2,8.10⁻¹⁴ cm³molécule⁻¹s⁻¹.

- Résultats et analyses

La réaction a été étudiée à 200 Torr, avec les concentrations typiques :

$$[\text{He}] = 6.10^{18} \text{ molécule/cm}^3,$$

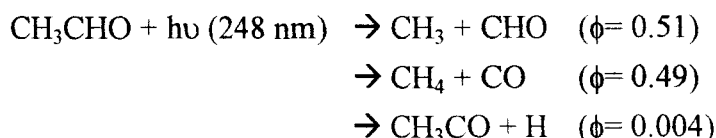
$$[\text{CH}_3\text{ONO}] = 2.10^{13} \text{ molécule/cm}^3,$$

$$[\text{CH}_3\text{CHO}] = 2.10^{15} \text{ à } 1.10^{16} \text{ molécule/cm}^3.$$

La variation de la pression totale de 50 à 400 Torr n'a eu aucun effet sur la constante de vitesse, à l'incertitude de mesure près. Ce résultat était prévisible puisque CH₃O + acétaldéhyde est une réaction d'abstraction

Le spectre d'absorption UV de CH₃CHO présente une large bande d'absorption entre 240 et 340 nm, le maximum se situant aux environs de 290 nm [GIL81].

La section efficace d'absorption de CH₃CHO est égale à 8.10⁻²¹ cm²molécule⁻¹ à 248 nm [BAL92]. Les processus de photodissociation de CH₃CHO à 248 nm sont, avec leur rendement :



Par conséquent, afin de réduire au maximum l'influence du laser de photolyse sur le réactif CH₃CHO, le radical méthoxy a été produit par photolyse laser de CH₃ONO à 351 nm. La réaction CH₃O + acétaldéhyde a été examinée entre 13 °C et 111 °C. La variation de la constante de pseudo premier ordre en fonction de la concentration de CH₃CHO est présentée figure IV.14. pour 3 températures comprises entre 21 et 111 °C. La figure IV.15. regroupe le tableau de valeurs et la courbe $\log k = f(1000/T)$.

Les valeurs ont été interprétées suivant l'équation d'Arrhénius. L'expression obtenue est :

$$k = 4,4 \cdot 10^{-13} \exp\{-(4,3 \pm 0,2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT\} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

A température ambiante (298 K), la constante de vitesse de la réaction k est égale à $(7,7 \pm 0,7) 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

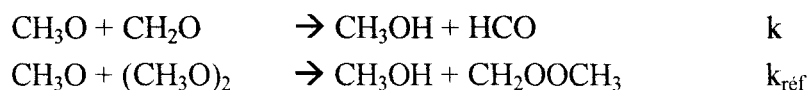
c.2. CH₃O + formaldéhyde

- Travaux antérieurs

De même qu'avec l'acétaldéhyde, la constante de vitesse de la réaction CH₃O + formaldéhyde n'a jamais été mesurée directement à notre connaissance.

Elle a cependant fait l'objet de déterminations indirectes, comme celles de Toth et col. [TOT68] et Hoare et col. [HOA60].

Toth et col. ont mesuré la constante de vitesse de la réaction CH₃O + CH₂O relativement à la réaction CH₃O + (CH₃O)₂.



Le rapport $k/k_{\text{réf}}$ déterminé à 298 K était de 151. Cette réaction de référence est cependant mal connue. Barker et col. [BAR77] sont à notre connaissance les seuls à avoir estimé sa valeur à $k_{\text{réf}} = 8,3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ entre 391 et 432 K.

Par ailleurs, Hoare et col. ont estimé la constante de vitesse de la réaction CH₃O + CH₂O relativement à la réaction CH₃O + (CH₃)₂CO.

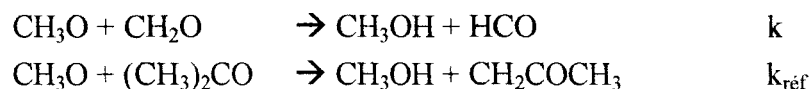


Figure IV.14.: Etude de la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{acétaldéhyde}$

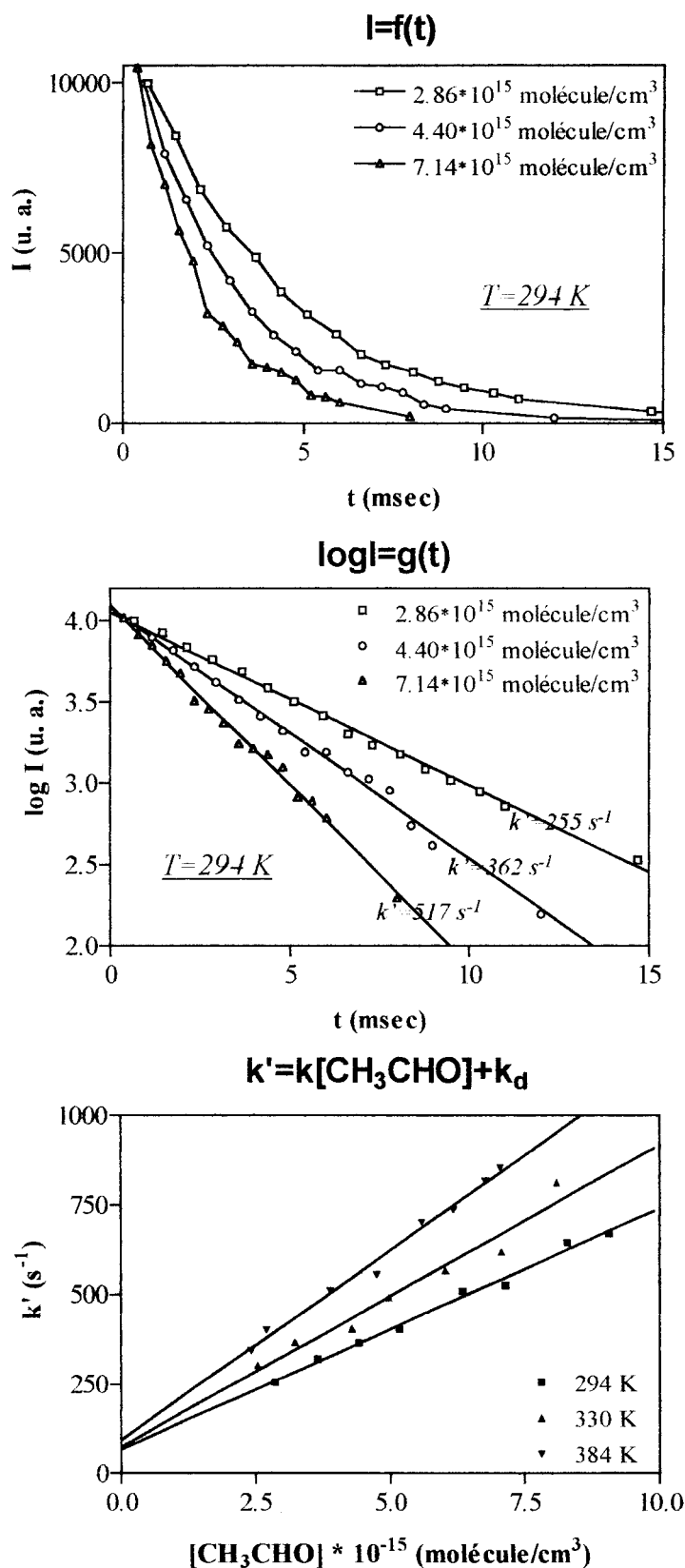
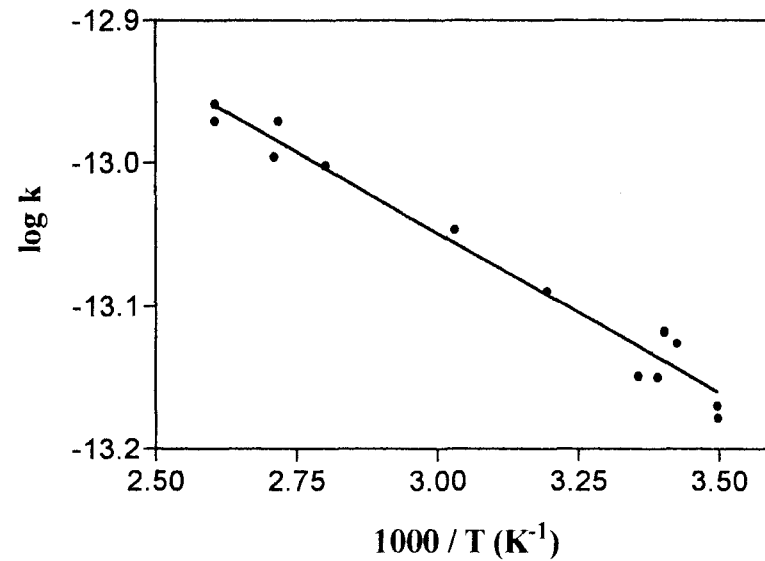


Figure IV.15.: Etude de la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{acétaldéhyde}$

CH ₃ O + CH ₃ CHO	
T (K)	k(cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹)
286,0	6,64e-14
286,0	6,77e-14
292,0	7,48e-14
294,0	7,63e-14
294,0	7,62e-14
295,0	7,09e-14
298,0	7,01e-14
313,0	8,14e-14
325,0	
330,0	9,01e-14
342,0	
357,0	9,96e-14
358,0	
368,0	1,07e-13
369,0	1,01e-13
383,0	
384,0	1,07e-13
384,0	1,10e-13
384,0	1,10e-13
398,0	



- $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{CHO} \quad k = 4,4 \cdot 10^{-13} \exp\{-(4,3 \pm 0,2) \text{ kJ mol}^{-1}/RT\} \quad \text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$

Le rapport estimé entre 393 et 473 K était $k/k_{\text{réf}} = 2,84 \cdot \exp(16,73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT)$.

La constante de vitesse de la réaction de référence est malheureusement indéterminée à notre connaissance.

• Résultats et analyses

Les conditions expérimentales sont semblables à celles de la réaction CH₃O + acétaldéhyde.

Cependant, le monomère du formaldéhyde, qui n'est pas disponible dans le commerce, est synthétisé par dépolymérisation du paraformaldéhyde à 70 °C.

Il est ensuite dosé par absorption UV suivant la loi de Beer :

$$I = I_0 \exp(-\sigma nl)$$

avec I_0 et I les intensités lumineuses incidente et transmise, σ la section efficace d'absorption en $\text{cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$, n la concentration en $\text{molécule} \cdot \text{cm}^{-3}$ et l la longueur de la cellule d'absorption en cm ($l = 124,5$ cm).

La source lumineuse est une lampe à mercure et le signal est détecté après un monochromateur Huet avec un photomultiplicateur.

Le spectre d'absorption ultraviolet du formaldéhyde est très structuré [ROG90] et le coefficient d'absorption dépend de la résolution spectrale du système (largeur de raie, monochromateur, ...). Nous avons donc déterminé σ pour notre configuration en mesurant l'absorption en fonction de la pression (Figure IV.16.). Cette méthode a conduit à une valeur $\sigma = 6,9 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$ à 313 nm, la longueur d'onde retenue pour nos expériences.

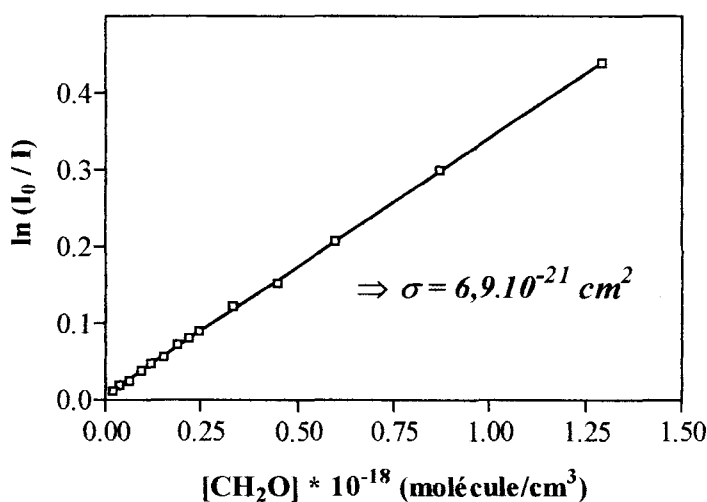


Figure IV.16. : Détermination de σ ($\lambda=313$ nm)

Le dispositif expérimental de synthèse et de dosage de CH_2O est présenté figure IV.17.

Pour des débits d'hélium donnés, les valeurs de I et I_0 sont mesurées. Ainsi, pour mesurer I_0 , il suffit de couper le débit de CH_2O . Cette valeur est mesurée avant et après chaque acquisition, afin de s'assurer qu'aucune polymérisation ne salit la cellule d'absorption. Les paramètres I et σ étant connus, on peut donc calculer la concentration de formaldéhyde.

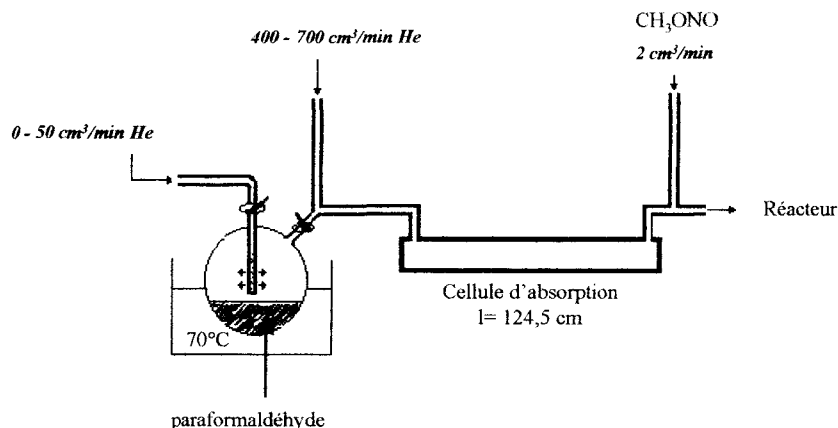


Figure IV.17. : Synthèse et dosage de CH_2O

Dans le cadre de cette étude, la concentration $[\text{CH}_2\text{O}]$ fut comprise entre 0 et $6,2 \cdot 10^{16}$ molécule/cm³. L'expérience a montré que la concentration de formaldéhyde était parfaitement stable à l'échelle de temps de l'acquisition (quelques minutes), à l'incertitude de mesure près.

La variation de la constante de pseudo premier ordre en fonction de la concentration de CH_2O est présentée figure IV.18. pour différentes températures comprises entre 22 et 125 °C. Les mesures furent réalisées à 100 Torr avec l'hélium comme gaz tampon. $\text{CH}_3\text{O} + \text{formaldéhyde}$ est une réaction d'abstraction, et ne dépend donc pas de la pression.

La figure IV.19. regroupe les différents résultats : tableau de valeurs et courbe $\log k = f(1000/T)$. L'expression d'Arrhénius obtenue est :

$$k = 1,16 \cdot 10^{-12} \exp\{- (9,7 \pm 0,7) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT\} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

A température ambiante (298 K), la constante de vitesse de la réaction k est égale à $(2,3 \pm 0,7) 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Figure IV.18.: Etude de la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{formaldéhyde}$

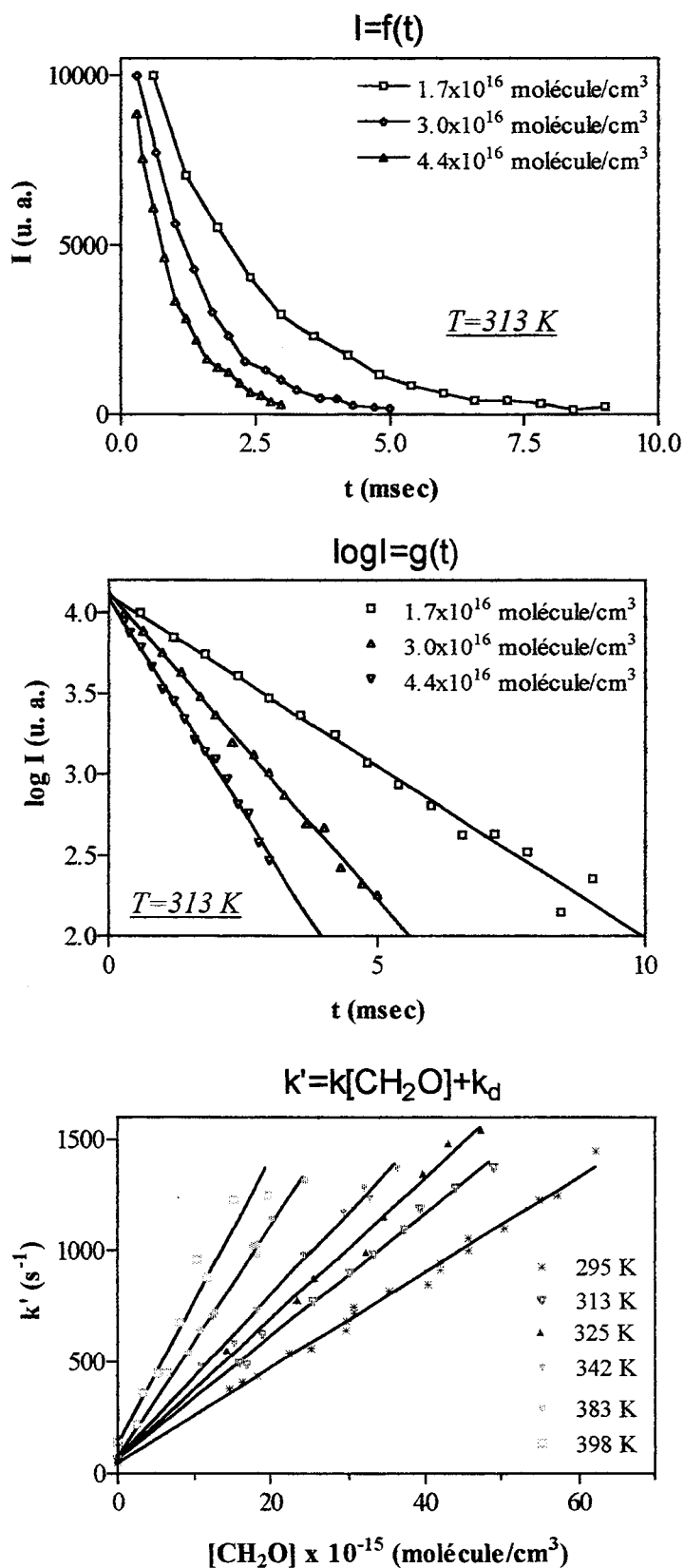
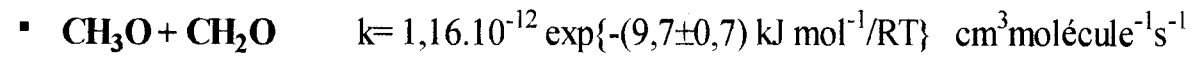
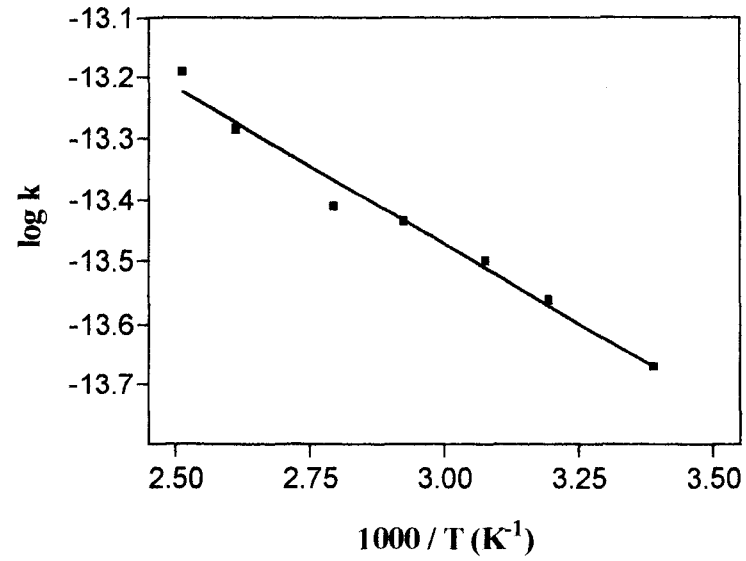


Figure IV.19.: Etude de la réaction $\text{CH}_3\text{O} + \text{formaldéhyde}$

$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{O}$	
T (K)	$k(\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1})$
295,0	$2,14\text{e-}14$
313,0	$2,75\text{e-}14$
325,0	$3,17\text{e-}14$
342,0	$3,67\text{e-}14$
358,0	$3,89\text{e-}14$
383,0	$5,20\text{e-}14$
398,0	$6,45\text{e-}14$



c.3. Conclusions et perspectives

- Discussion

Pour les deux aldéhydes, les mesures ont été confirmées pour chaque température avec différents mélanges, différents ballons pour l'acétaldéhyde et différents jours de synthèse pour le formaldéhyde. Ceci indique que la polymérisation ou les problèmes d'absorption aux parois sont négligeables.

La faible valeur de k_d (valeur de k en absence d'aldéhyde) lors de nos travaux (50 à 70 s⁻¹) confirme que la concentration résiduelle d'aldéhyde dans le réacteur, piégé sur les parois par exemple, est négligeable.

Deux constantes de vitesse de réactions d'abstraction bimoléculaires impliquant le radical CH₃O ont été mesurées de manière absolue pour la première fois. Les paramètres d'Arrhénius déterminés devraient permettre d'estimer théoriquement des constantes de vitesse d'isomérisation.

Des mesures effectuées récemment au LC3 avec une technique différente : le tube à écoulement rapide (TER) couplé à une détection par FIL, confirment nos résultats pour les deux réactions. La figure IV.20. montre l'excellent accord entre les techniques et présente une détermination des paramètres d'Arrhénius pour les deux réactions du type CH₃O + aldéhyde étudiées.

Dans la technique du TER, le radical CH₃O est formé par réaction des atomes F avec du méthanol et les expériences ont été réalisées à 2 Torr de pression. Pour l'acétaldéhyde, le dosage du réactant était comparable : l'acétaldéhyde était prémélangé dans l'hélium et stocké dans un ballon en verre. La concentration était calculée à partir du débit mesuré. Par contre, la méthode de dosage du formaldéhyde était différente : le paraformaldéhyde était dépolymérisé à 90 °C, le formaldéhyde ainsi formé était séché dans un piège de P₂O₅ et le débit était mesuré directement à l'aide d'un débitmètre, sans dilution dans un gaz inerte. La concentration était calculée à partir de différents débits mesurés, et non comme nous, à partir de l'absorption UV.

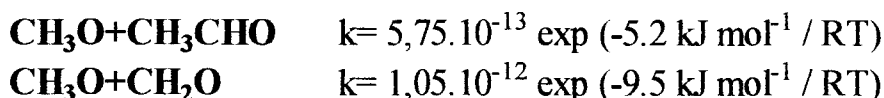
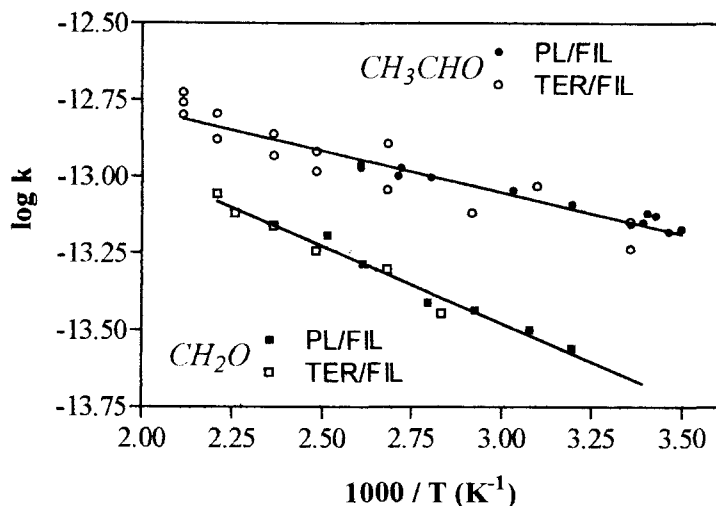


Figure IV.20. : Synthèse des résultats obtenus au LC3 pour les réactions du type CH₃O+aldéhyde

- Comparaison de la réactivité de CH₃O avec celle de OH et O

On peut comparer à titre indicatif la réactivité de CH₃O avec celles du radical OH et de l'atome O. Les paramètres d'Arrhenius des réactions de CH₃O, OH et O avec le formaldéhyde et l'acétaldéhyde sont rassemblés table IV.5.

	CH ₂ O (F)		CH ₃ CHO (A)		A(F)/A(A)	E _a (F)-E _a (A) (kJ/mol)
	A (cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹)	E _a (kJ/mol)	A (cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹)	E _a (kJ/mol)		
CH ₃ O (ce travail)	1,05 · 10 ⁻¹²	9,5	5,75 · 10 ⁻¹³	5,2	1,8	4,3
OH [DEM97]	1,0 · 10 ⁻¹¹	0	5,6 · 10 ⁻¹²	-2,2	1,8	2,2
O [DEM97]	3,4 · 10 ⁻¹¹	13,3	1,8 · 10 ⁻¹¹	9,15	1,9	4,15

Table IV.5. : Comparaison des réactivités de CH₃O et OH

La comparaison des facteurs préexponentiels montre que pour CH₃O, OH et O, A(F) est environ 2 fois plus grand que A(A). Ceci peut être attribué au fait que le formaldéhyde HCHO a deux atomes H extractibles alors que l'acétaldéhyde CH₃CHO n'en a qu'un.

En ce qui concerne les énergies d'activation, pour les réactions impliquant CH₃O et O, les énergies d'activation des réactions sont positives, ce qui est une caractéristique habituelle des réactions d'abstraction. Ensuite, on calcule des différences d'énergie (E(F)-E(A)) de 4,3 et 4,15 kJ/mol respectivement pour CH₃O et O. Ces valeurs sont en très bon accord avec la différence 4,2 kJ/mol calculée à partir des énergies des liaisons C-H pour le formaldéhyde (364,0 kJ/mol) et l'acétaldéhyde (359,8 kJ/mol) [MIL82].

Par contre, les paramètres d'Arrhénius des réactions impliquant OH sont différents. Tout d'abord, la différence d'énergie (E(F)-E(A)) est plus faible (2,2 kJ/mol), mais surtout on constate que l'énergie d'activation de la réaction OH + CH₃CHO est négative. Récemment, Taylor et col. [TAY96] ont proposé que l'addition du radical OH sur l'acétaldéhyde serait le mécanisme principal dans le domaine de température 295-550 K, et qu'au delà de 550 K, l'abstraction serait prépondérante avec une énergie d'activation de 4,5 kJ/mol. Néanmoins, ces résultats sont pour l'instant controversés.

IV.D. Etude spectroscopique de CH₃O

IV.D.1. Travaux antérieurs

a.) Théorie

Les niveaux rotationnels de l'état vibrationnel fondamental de CH₃O \tilde{X}^2E peuvent être décrits dans le cadre du cas (a) de Hund en utilisant les nombres quantiques J, P, ainsi que Λ et Σ ([HOU80] [END84] [END88]).

J et P caractérisent le moment cinétique total **J** (hors spin nucléaire) et sa projection **J_z** (P= J, J-1, ..., -J) sur l'axe z de la molécule. K est la projection du moment cinétique en l'absence de spin électronique (K= P- Σ). Λ et Σ décrivent respectivement les projections du moment électronique orbital **L** et du moment angulaire de spin **S** sur l'axe z de la molécule.

Le couplage spin-orbite, relatif au couplage des moments **L** et **S**, conduit à la formation de deux sous-états $^2E_{\Lambda+\Sigma}$; $^2E_{3/2}$ et $^2E_{1/2}$, définis respectivement par $\Sigma= +1/2$ et $\Sigma= -1/2$ (S= 1/2) avec $\Lambda= 1$.

Le carbone et l'oxygène ont un spin nucléaire I nul donc ce sont des bosons. Par contre, l'hydrogène est un fermion de spin nucléaire 1/2. Les niveaux d'énergie de chacun des sous-états $^2E_{3/2}$ et $^2E_{1/2}$, présentent une structure hyperfine liée au spin nucléaire des atomes d'hydrogène.

Le moment cinétique total est **F= J+I** où I représente le spin nucléaire total. On a donc :

$$F= J+I, J+I-1, \dots, |J-I|$$

Chacun des niveaux caractérisés par une valeur de J est donc divisé en 2I+1 sous-niveaux.

Compte tenu de la statistique de spin, le nombre quantique de spin nucléaire total $I=I_0 = \sum_i I_i$ (i= 1,2,3) est égal à 3/2 pour les niveaux de symétrie A₁, et 1/2 pour ceux de symétrie E [HOU80].

On notera que les niveaux sont de symétrie A₁ ou A₂ si $K - \Lambda = 3n$ et de symétrie E si $K - \Lambda \neq 3n$, avec n un nombre entier positif, négatif ou nul ([HOU80] [END84]).

La structure hyperfine présente donc 4 sous-niveaux si $K = 3n + 1$ (symétrie A₁, A₂) et 2 sous-niveaux si $K \neq 3n + 1$ (E).

b.) Travaux antérieurs

Ces dernières décennies, le radical CH₃O a été le sujet de nombreux travaux expérimentaux :

- spectroscopie d'émission ([OHB77] [SUT80])
- spectroscopie d'absorption électronique [WEN79]
- spectroscopie ESR ("Electron Spin Resonance") [IWA78]
- spectroscopie LMR ("Laser Magnetic Resonance") ([RAD77] [RUS80])
- spectroscopie (sub)millimétrique ([END84] [END88] [END89])

En 1977, Ohbayashi et col. [OHB77] ont observé le spectre d'émission de CH₃O entre 290 et 450 nm. Le méthoxy était produit par photolyse de CH₃ONO par une lampe à iode ($\lambda = 206,2 ; 187,6$ nm) ou à mercure (184,9 nm).

Sutoh et col. [SUT80] ont observé le spectre d'émission UV de CH₃O ($\tilde{A}^2 A_1 \rightarrow \tilde{X}^2 E$), obtenu par réaction du méthanol avec des atomes de gaz rares métastables (Ar* et Kr*).

Wendt et Hunziker [WEN79] ont détecté en absorption la transition électronique $\tilde{A}^2 A_1 - \tilde{X}^2 E$ de CH₃O entre 2700 et 3250 Å.

Iwasaki et Toriyama [IWA78] ont étudié le spectre ESR ("Electron Spin Resonance") de CH₃O piégé dans des matrices de méthanol à 4,2 K. Ce spectre présentait une structure hyperfine partiellement résolue attribuée à l'interaction Fermi des trois protons.

La même année, Radford et Russel [RAD77] ont rapporté l'observation du spectre LMR ("Laser Magnetic Resonance") de CH₃O en infrarouge lointain. CH₃O était généré par réaction du méthanol avec des atomes de fluor produits par une décharge micro-onde dans du CF₄.

Quelques années plus tard, ils ont publié [RUS80] le spectre de rotation du méthoxy, mesuré avec le même dispositif à 18 longueurs d'onde entre 0,25 et 0,65 mm (fréquences de 461 à 1199 GHz). Une analyse complète, incluant l'ensemble des mesures, leur a permis de déterminer 17 paramètres moléculaires de l'état fondamental ²E.

Endo et col. [END84] ont observé le spectre de rotation de l'état électronique ²E du radical méthoxy dans le domaine millimétrique (82-199 GHz). CH₃O était produit dans une cellule d'absorption par réaction d'atomes de fluor avec du méthanol.

Comme le spectre micro-onde observé était insuffisant pour déterminer certains paramètres moléculaires importants tels que la constante d'interaction spin-orbite, les données LMR de Russel et Radford [RUS80] ont été prises en compte. Ces transitions sont situées dans la région 472,5-903,9 GHz.

Deux calculs ont été réalisés par Endo et col. Le premier tenait compte de l'hamiltonien Zeeman mais pas de l'interaction hyperfine, et utilisait l'ensemble des données micro-onde et LMR. Le second n'incluait pas l'effet Zeeman mais tenait compte de l'hamiltonien hyperfin, et a été utilisé pour étudier la structure hyperfine du spectre micro-onde. L'écart type sur le premier "ajustement" était de 7,5 MHz. Sur le second, il était de 42 kHz, ce qui est proche de la valeur de l'erreur expérimentale. Cette analyse leur a permis de déterminer 27 paramètres moléculaires de l'état fondamental ²E.

Par ailleurs, bien que seules les deux constantes moléculaires A et B aient été déterminées, Endo et col. ont déterminé une structure moléculaire de CH₃O. En fixant la longueur de la liaison C-H à sa valeur dans le méthanol 1,0937 Å, Endo et col. ont obtenu r(C-O)=1,376 Å et ∠HCO=108,25 °.

Le spectre de rotation pure de l'isotopomère ¹³CH₃O a été observé entre 237 et 362 GHz [END88]. L'étude du spectre de ¹²CH₃O a par ailleurs été étendue jusque 372 GHz. Une nouvelle détermination des paramètres moléculaires a été effectuée avec un écart type de l'ordre de 100 kHz pour le programme d'ajustement.

Une structure r_s [END89] du méthoxy a été obtenue et les constantes de couplage hyperfin du carbone ont été évaluées pour la première fois.

$$r(\text{C-O})=1,3637(2) \text{ \AA}, r(\text{C-H})=1,0958(12) \text{ \AA}, \\ \angle\text{HCO}=111,27(30)^\circ \text{ et } \angle\text{HCH}=107,61(32)^\circ$$

IV.D.2. Etude spectroscopique de CH₃O produit par photolyse laser de CH₃ONO : Résultats expérimentaux et analyse

L'objet de cette étude était la mesure des transitions de CH₃O au-delà de 400 GHz afin de compléter les mesures de Endo et col. ([END84] [END88]) et de tester le dispositif photolyse laser/ détection micro-onde pour la production et la détection d'un radical polyatomique.

a.) Conditions expérimentales

Le radical méthoxy a été produit par photolyse laser de CH₃ONO à 248 nm. La pression au sein de la cellule était de l'ordre de 5 à 15.10⁻³ mbar.

La dilution dans un gaz inerte (Hélium ou Argon) n'ayant pas d'effet bénéfique sur l'intensité des raies, le précurseur a été utilisé pur.

b.) Durée de vie du radical

La durée de vie du radical dépend beaucoup de la pression dans la cellule. Pour des pressions de 5 à 15.10⁻³ mbar, la durée de vie du radical T_{1/2} (cf. Figure I.7.) varie de 10 à 5 ms c'est à dire qu'elle diminue lorsque la pression augmente. Ceci montre le rôle prépondérant des collisions moléculaires dans la destruction de CH₃O par rapport aux collisions avec les parois.

La figure IV.21. présente un profil temporel type obtenu pour CH₃O dans l'état ²E.

c.) Intérêt de la détection "temporelle"

La figure IV.22. présente un spectre typique obtenu pour CH₃O ²E_{1/2}. Le spectre supérieur (a) a été acquis par détection "moyennée" et le spectre inférieur (b) par détection "temporelle" (cf. *Chapitre I*). Les spectres sont présentés avec des échelles d'intensité différentes ; la raie de CH₃O masquée par les transitions du précurseur sur le balayage (a), apparaît très clairement par détection "temporelle" (b). Cette comparaison montre une fois encore l'intérêt de notre dispositif lorsque le précurseur à un spectre dense.

d.) Influence de la pression et de la position des portes de mesures

Quand les transitions de CH₃O sont voisines de raies intenses du précurseur CH₃ONO, une attention toute particulière doit être portée aux choix de la position des portes de mesures du signal transitoire et de la pression du précurseur.

- *Résolution de la structure hyperfine*

Les raies de CH₃O ne sont pas parfaitement résolues sur le spectre (a) de la figure IV.23. La diminution de la pression au sein de la cellule permet de résoudre correctement la structure hyperfine. Cependant, cette augmentation de la résolution est associée à la diminution du rapport signal/ bruit.

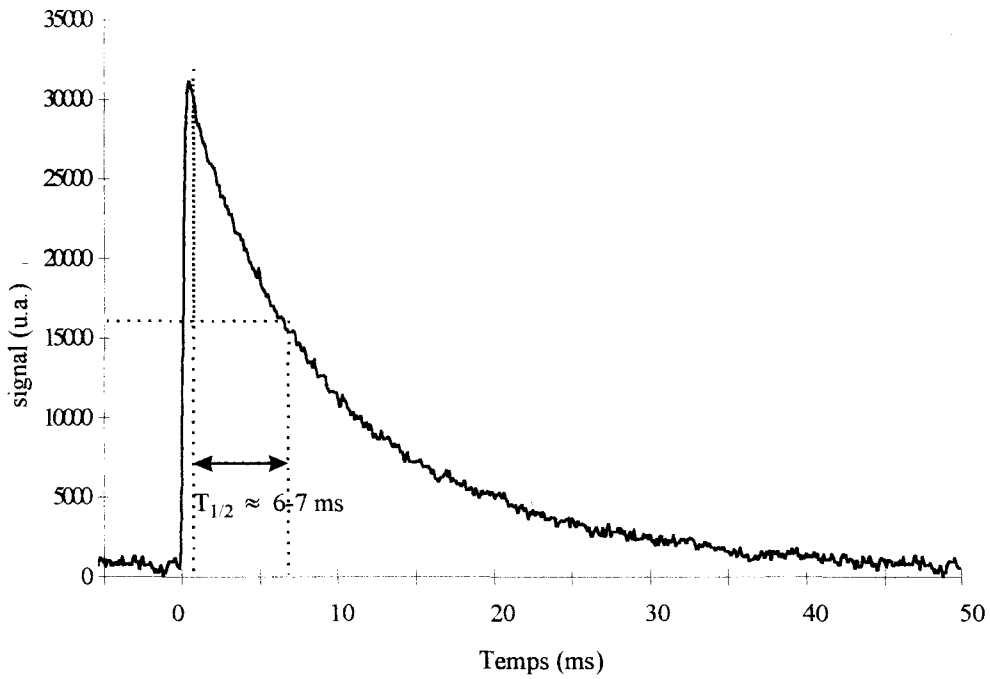
- *Influence de la position des portes de mesures*

Le spectre (a) de la figure IV.24. a été enregistré avec les conditions (largeur et position des portes) qui donnaient un signal maximum pour le radical dans une zone de fréquence où il n'y avait pas de raies fortes du précurseur. Sur cet enregistrement, la raie de CH₃O à 361818,3 MHz est visible mais très faible.

Figure IV.21.: Profil temporel de CH₃O

CH₃O
Etat ²E_{3/2}
Transition J= 6,5 - 5,5 , P= -4,5 , K= -5 , F= 5 - 4
f= 361818,162 MHz

Laser: 20 Hz - 300 mJ
P=9.10⁻³ mbar



**Figure IV.22.: Comparaison des techniques d'acquisition
"moyennée" et "temporelle"**

CH₃O
Etat $^2E_{1/2}$
Transition J=7,5 - 6,5 , P= -4,5 , K= -4
I₀= 1/2

Laser: 330 mJ - 50 Hz

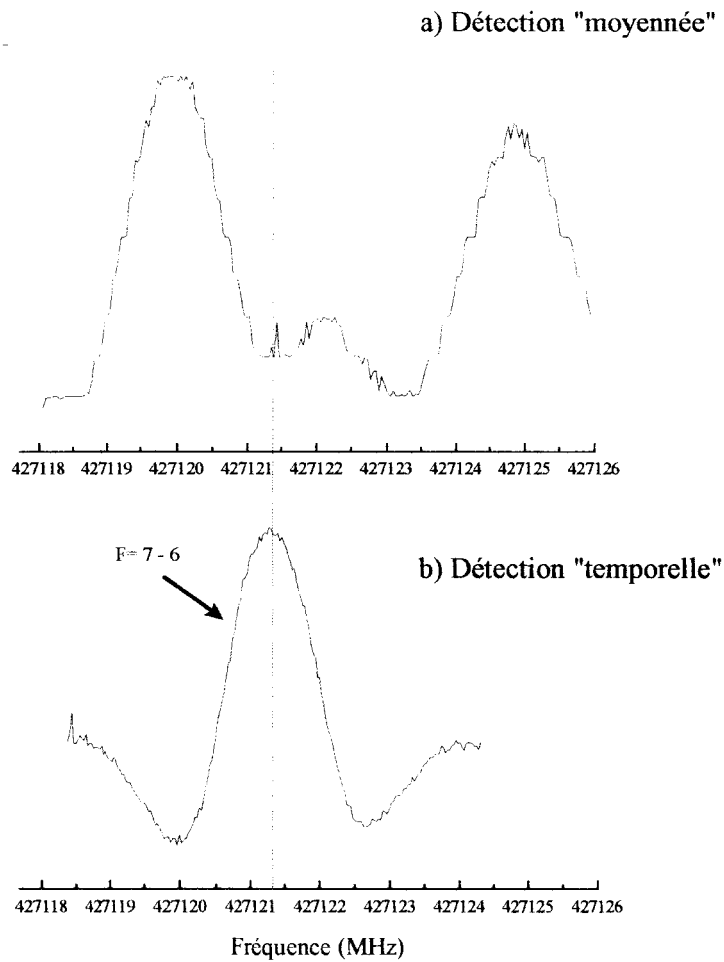


Figure IV.23.: Influence de la pression

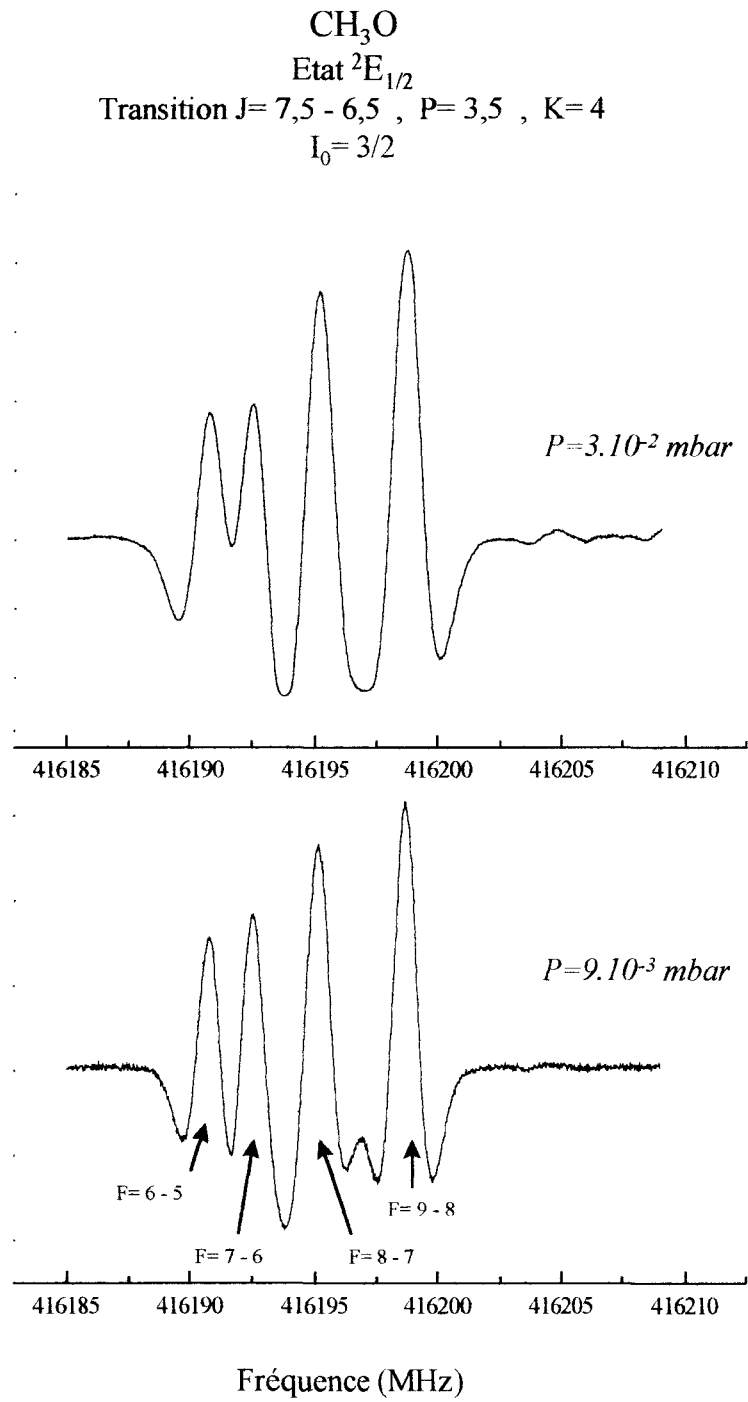
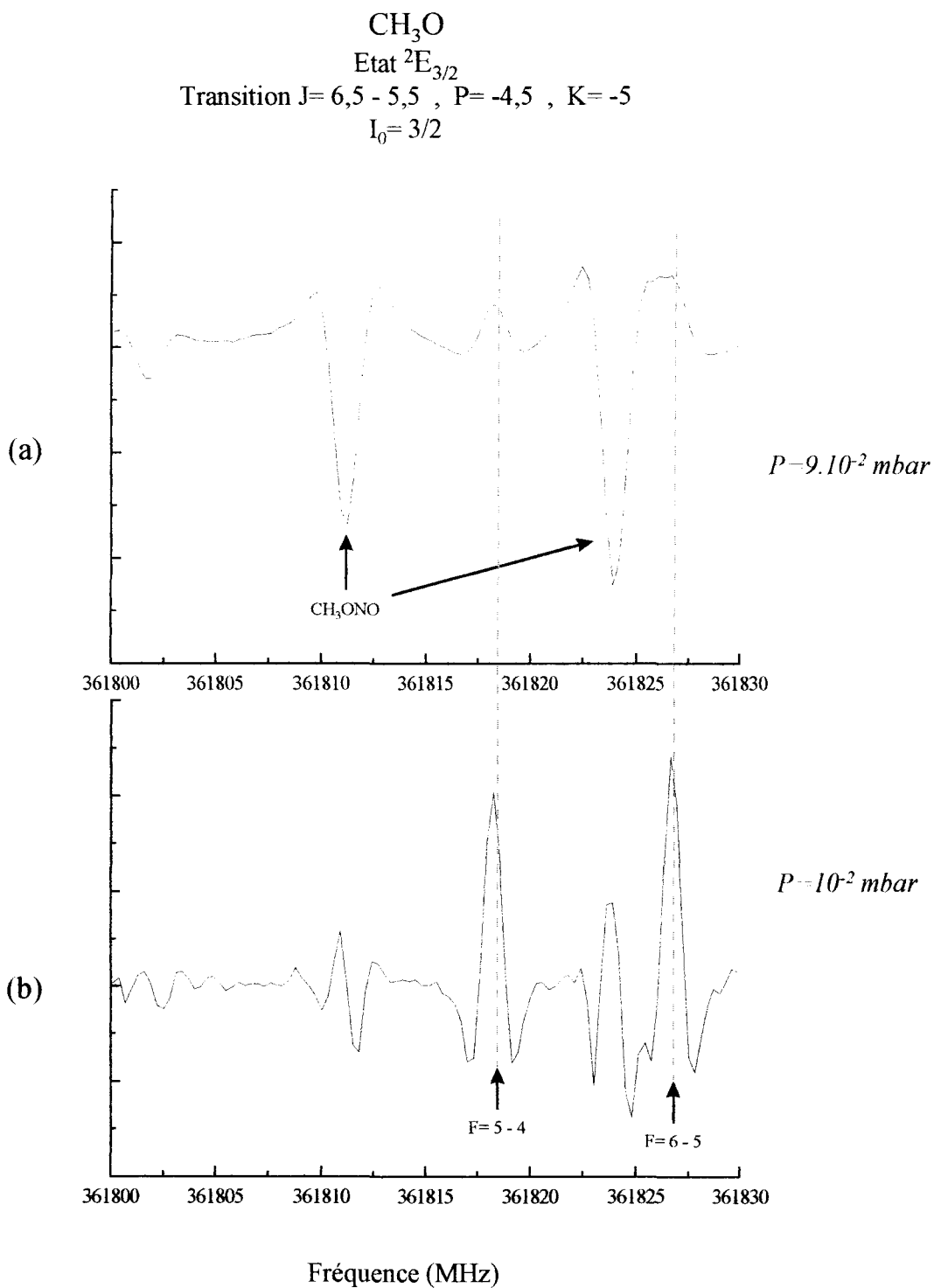


Figure IV.24.: Influence de la position des portes de mesures



Lorsqu'on diminue la pression au sein de la cellule de $9 \cdot 10^{-2}$ mbar à 10^{-2} mbar, la durée de vie de CH₃O varie d'environ 3 à 7 ms.

Le spectre (b) de la figure IV.24. a été acquis en réduisant la pression dans la cellule et en augmentant le délai entre l'impulsion laser et la fenêtre de mesure du maximum d'absorption transitoire, afin de réduire au maximum la contribution des raies du précurseur. Dans ces conditions, les raies de CH₃O apparaissent distinctement, y compris celle à 361826,7 complètement masquée par une raie de CH₃ONO sur le spectre (a). Par ailleurs, l'intensité du spectre du précurseur est fortement réduite, ce qui contribue à faciliter l'identification.

e.) Spectre rotationnel mesuré et analyse

Les tests de fiabilité du système photolyse laser/ détection micro-onde et son optimisation ont été réalisés sur quelques transitions précédemment observées par Endo et col. ([END84] [END88]), notamment les transitions de structure hyperfine correspondant à $J' = 6,5 - J'' = 5,5$ $P'' = -4,5$ $K = -5$ à 361,8 GHz. Les écarts entre nos fréquences mesurées et les siennes sont inférieurs à 20 kHz.

La table IV.6. regroupe les fréquences mesurées au-delà de 400 GHz pour les états $^2E_{3/2}$ et $^2E_{1/2}$.

Afin d'expliciter l'identification des raies dans cette table, considérons par exemple, la transition $J' = 8,5 \leftarrow J'' = 7,5$ de l'état $^2E_{3/2}$ ($\Sigma = +1/2$).

Les valeurs possibles de P'' sont $P'' = -J''$, $-J'' + 1$, ..., $J'' = -7,5$; $-6,5$; ... ; $7,5$.

- Pour $P'' = -4,5$ on a $K = P - \Sigma = -5 = 3 \cdot (-2) + 1$ valeur qui doit être associée à $I_0 = 3/2$, ce qui conduit aux valeurs de $F : F'' = J'' + I_0$, $J'' + I_0 - 1$, ..., $|J'' - I_0| = 9, 8, 7, 6$ et $F' = 10, 9, 8, 7$.
- Pour $P'' = -6,5$ on a $K = -7 \neq 3n + 1$ valeur qui doit être associée à $I_0 = 1/2$, ce qui conduit aux valeurs de $F : F'' = 8, 7$ et $F' = 9, 8$.

La figure IV.25. montre un spectre typique observé pour CH₃O, présentant une structure hyperfine parfaitement résolue. On notera également le bon rapport signal sur bruit obtenu lorsqu'on produit CH₃O par photolyse de CH₃ONO.

Les prévisions basées sur les constantes moléculaires de Endo et col. ([END84] [END88]) sont données table IV.6. On constate que la différence entre les valeurs calculée et mesurée est plus grande que l'incertitude de mesure (de l'ordre de 50 kHz), et peut atteindre près de 4 MHz.

Endo et col. [END88] ont constaté qu'il était nécessaire d'introduire des termes de distorsion centrifuge d'ordres plus élevés pour rendre compte du spectre observé dans le

domaine submillimétrique. En effet, ces transitions rotationnelles sont associées à de plus grandes valeurs de J que dans le domaine millimétrique. Par conséquent, l'influence des termes de distorsion centrifuge est plus importante sur le calcul de ces fréquences. La mesure du spectre au-delà de 400 GHz, qui est l'objet de ce travail, a confirmé cette nécessité.

**Table IV.6. : Fréquences expérimentales (MHz) de CH₃O dans l'état électronique
fondamental \tilde{X}^2E**

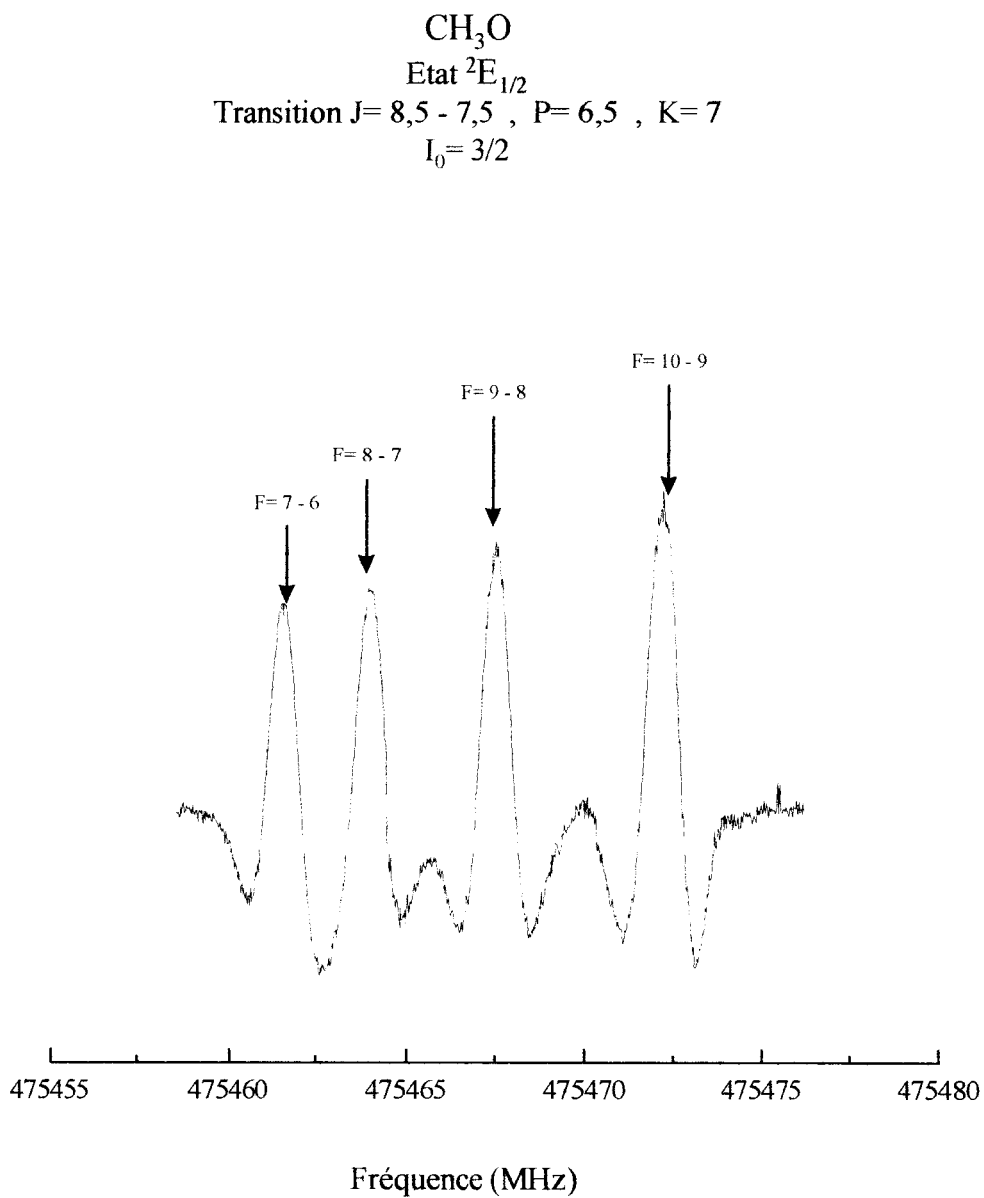
Etat $^2E_{1/2}$									
J'	J''	P''	K''	F'	F''	*	observée	calculée	obs-cal
7,5	6,5	-5,5	-5	9	8	0	427765,308	427764,579	0,729
7,5	6,5	-5,5	-5	8	7	0	427777,146	427776,401	0,745
7,5	6,5	-5,5	-5	7	6	0	427787,024	427786,283	0,741
7,5	6,5	-5,5	-5	6	5	0	427795,163	427794,227	0,936
7,5	6,5	-4,5	-4	7	6	0	427121,353	427121,977	-0,624
7,5	6,5	-3,5	-3	8	7	0	426536,484	426537,308	-0,824
7,5	6,5	-2,5	-2	9	8	1	426022,356	426023,704	-1,348
7,5	6,5	-2,5	-2	9	8	-1	426024,547	426024,940	-0,393
7,5	6,5	0,5	1	9	8	-1	425744,957	425745,779	-0,822
7,5	6,5	0,5	1	8	7	-1	425745,825	425746,700	-0,875
7,5	6,5	0,5	1	7	6	-1	425746,902	425747,779	-0,877
7,5	6,5	0,5	1	6	5	-1	425748,140	425749,018	-0,878
7,5	6,5	3,5	4	6	5	0	416190,844	416189,164	1,680
7,5	6,5	3,5	4	7	6	0	416192,518	416190,748	1,770
7,5	6,5	3,5	4	8	7	0	416195,093	416193,330	1,763
7,5	6,5	3,5	4	9	8	0	416198,695	416196,910	1,785
7,5	6,5	4,5	5	7	6	0	419432,728	419430,606	2,122
7,5	6,5	4,5	5	8	7	0	419435,529	419433,712	1,817
7,5	6,5	6,5	7	6	5	0	419571,700	419572,693	-0,993
7,5	6,5	6,5	7	7	6	0	419574,382	419575,958	-1,576
7,5	6,5	6,5	7	8	7	0	419579,470	419580,841	-1,371
7,5	6,5	6,5	7	9	8	0	419585,988	419587,330	-1,342
8,5	7,5	3,5	4	7	6	0	471447,288	471443,539	3,749
8,5	7,5	3,5	4	8	7	0	471448,693	471444,911	3,782
8,5	7,5	3,5	4	9	8	0	471450,806	471447,001	3,805
8,5	7,5	3,5	4	10	9	0	471453,636	471449,809	3,827
8,5	7,5	5,5	6	8	7	0	475656,562	475655,328	1,234
8,5	7,5	5,5	6	9	8	0	475659,562	475658,195	1,367
8,5	7,5	6,5	7	7	6	0	475461,869	475461,915	-0,046
8,5	7,5	6,5	7	8	7	0	475463,869	475464,340	-0,471
8,5	7,5	6,5	7	9	8	0	475467,449	475467,898	-0,449
8,5	7,5	6,5	7	10	9	0	475472,129	475472,592	-0,463

Etat ²E_{3/2}

J'	J''	P''	K''	F'	F''	*	observée	calculée	obs-cal
7,5	6,5	-4,5	-5	6	5	0	417684,139	417684,971	-0,832
7,5	6,5	-4,5	-5	7	6	0	417691,063	417691,966	-0,903
7,5	6,5	-4,5	-5	8	7	0	417699,736	417700,641	-0,905
7,5	6,5	-4,5	-5	9	8	0	417709,973	417710,996	-1,023
8,5	7,5	-7,5	-8	8	7	0	465111,749	465109,182	2,567
8,5	7,5	-6,5	-7	8	7	0	466680,739	466680,103	0,636
8,5	7,5	-6,5	-7	9	8	0	466692,120	466691,599	0,521
8,5	7,5	-5,5	-6	8	7	0	468552,361	468553,772	-1,411
8,5	7,5	-4,5	-5	7	6	0	473619,082	473621,248	-2,166
8,5	7,5	-4,5	-5	8	7	0	473624,799	473626,965	-2,166
8,5	7,5	-4,5	-5	9	8	0	473631,569	473633,783	-2,214
8,5	7,5	-4,5	-5	10	9	0	473639,434	473641,702	-2,268
8,5	7,5	-0,5	-1	9	8	0	467012,291	467011,727	0,564
8,5	7,5	3,5	3	9	8	0	467738,224	467737,279	0,945
8,5	7,5	3,5	3	8	7	0	467739,969	467738,920	1,049
8,5	7,5	5,5	5	9	8	0	467613,829	467612,771	1,058
8,5	7,5	5,5	5	8	7	0	467617,205	467616,104	1,101
8,5	7,5	6,5	6	9	8	0	467469,931	467469,488	0,443
8,5	7,5	6,5	6	8	7	0	467474,094	467473,625	0,469
8,5	7,5	7,5	7	9	8	0	467269,535	467272,096	-2,561

* les composantes haute et basse du doublet A sont désignées respectivement par +1 et -1, 0 s'applique aux composantes non résolues.

Figure IV.25.: Spectre de CH₃O et structure hyperfine



IV.E. Conclusion

Du point de vue méthodologique, deux techniques expérimentales ont été utilisées dans le cadre de l'étude du radical CH₃O :

◇ la technique de *photolyse laser* avec détection du radical par *Fluorescence induite par laser* (PL/ FIL),

◇ la technique de *photolyse laser* associée à une détection du radical par *spectroscopie micro-onde* résolue dans le temps.

Deux séries de mesures ont été poursuivies au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion :

◇ la mesure de constantes de vitesse de réaction du radical CH₃O avec NO car cette réaction intervient dans les études de laboratoire : notre étude a permis de mieux décrire la courbe de "fall-off", principalement dans le domaine "haute pression" (jusque 500 Torr), améliorant nettement la détermination de k_{∞} . Les paramètres d'Arrhénius obtenus dans 100 et 200 Torr d'Hélium sont également présentés.

◇ la mesure de constantes de vitesse de réactions d'abstraction :

Aucune réaction n'a pu être observée pour CH₃O + cyclohexane et CH₃O + isobutane. Des études à plus haute température devraient être entreprises prochainement dans un tube à écoulement.

Par contre, nous avons déterminé les paramètres d'Arrhénius (facteur pré-exponentiel et énergie d'activation) des réactions d'abstraction bimoléculaires CH₃O + formaldéhyde et CH₃O + acétaldéhyde. Des calculs menés en parallèle devraient permettre d'avoir des estimations théoriques des constantes de vitesse d'isomérisation.

L'étude spectroscopique du radical CH₃O menée au Laboratoire de Spectroscopie Hertziennne a amené différentes réflexions :

◇ le *dispositif expérimental* mis au point est parfaitement maîtrisé et l'efficacité de la détection "temporelle" est clairement prouvée sur un radical polyatomique.

◇ les mesures réalisées ont permis *d'étendre le spectre en fréquence*. Ce travail devrait permettre de mieux déterminer les constantes moléculaires du radical. Cependant, l'amélioration du modèle théorique et en particulier l'introduction de termes supérieurs de distorsion centrifuge seront nécessaires au préalable.

BIBLIOGRAPHIE - Chapitre IV

[Réfs-a] [NON86] [HEN87] [NON89] [SCH89] [ENG90]

[Réfs-b] [GRA52] [BRO58] [WIE73] [RAD83] [LAH83] [AZY85] [LAH86] [KEL86]
[BRU87] [SUT90] [KAD93]

[ATK78] R. Atkinson et J. N. Pitts, Jr. , *J. Chem. Phys.* **68**, 3581 (1978).

[ATK97] R. Atkinson, *Int. J. Chem. Kinet.* **29**, 99 (1997).

[AVE78] J. M. Avez, Thèse de Doctorat, Université de Lille, 1978.

[AZY85] O. B. D'Azy, F. Lahmani, C. Lardeux et D. Solgadi, *Chem. Phys.* **94**, 247 (1985).

[BAL92] C. Balestra - Garcia, G. Le Bras et H. Mac Leod, *J. Phys. Chem.* **96**, 3312 (1992).

[BAR77] J. R. Barker, S. W. Benson, D. M. Golden, *Int. J. Chem. Kinet.* **9**, 31 (1977).

[BAT74] L. Batt, K. Christie, R. T. Milne et A. J. Summers, *Intern. J. Chem. Kinet.* **6**, 877 (1974).

[BAT79] L. Batt et G. N. Rattray, *Intern. J. Chem. Kinet.* **11**, 1183 (1979).

[BAU85] D. L. Baulch, I. M. Campbell et S. M. Saunders, *Intern. J. Chem. Kinet.* **17**, 355 (1985).

[BER61] T. Berces et A. F. Trotman - Dickenson, *J. Chem. Soc.* (1961) p. 348.

[BIG97] P. Biggs, C. E. Canosa-Mas, J. M. Fracheboud, D. E. Shallcross et R. P. Wayne, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93**, 2481 (1997).

[BRO58] H. W. Brown et G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **29**, 883 (1958).

[BRU87] U. Brühlmann, M. Dubs et J. R. Huber, *J. Chem. Phys.* **86**, 1249 (1987).

[CAU85] J. A. McCaulley, S. M. Anderson, J. B. Jeffries et F. Kaufman, *Chem. Phys. Lett.* **115**, 180 (1985).

[CAU90] J. A. McCaulley, A. M. Moyle M. F. Golde, S. M. Anderson et F. Kaufman, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86**, 4001 (1990).

- [DEM97] W. B. DeMore, S. P. Sander, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb et M. J. Molina, « Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling », Evaluation Number 12, JPL Publication 97-4 (1997).
- [DOB94] S. Dobé, G. Lendvay, I. Szilagyi et T. Bérces, *Intern. J. Chem. Kinet.* **26**, 887 (1994).
- [END84] Y. Endo, S. Saito et E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **81**, 122 (1984).
- [END88] T. Momose, Y. Endo, E. Hirota et T. Shida, *J. Chem. Phys.* **88**, 5338 (1988).
- [END89] T. Momose, Y. Endo, E. Hirota et T. Shida, *J. Chem. Phys.* **90**, 4636 (1989).
- [ENG90] V. Engel et H. Metiu, *J. Chem. Phys.* **92**, 2317 (1990).
- [FOS88] S. C. Foster, P. Misra, T. Y. D. Lin, C. P. Damo, C. C. Carter et T. A. Miller, *J. Phys. Chem.* **92**, 5914 (1988).
- [FRO90] M. J. Frost et I. W. M. Smith, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86**, 1757 (1990).
- [GIL81] R. J. Gill, W. D. Johnson et G. H. Atkinson, *Chem. Phys.* **58**, 29 (1981).
- [GOW56] B. G. Gowenlock et J. Trotman, *J. Chem. Soc.* (1956) p. 1670.
- [GRA52] J. A. Gray et D. W. G. Style, *Trans. Faraday Soc.* **48**, 1137 (1952).
- [GUT82] D. Gutman, N. Sanders et J. E. Butler, *J. Phys. Chem.* **86**, 66 (1982).
- [HEI69] J. Heicklen, K. Westberg et N. Cohen, « The Conversion of NO to NO₂ in Polluted Atmospheres », The Pennsylvania State University, Center for Air Environment Studies, Publication No. 115-69, 1969.
- [HEN87] S. Henning, V. Engel, R. Schinke, M. Nonella et J. R. Huber, *J. Chem. Phys.* **87**, 3522 (1987).
- [HOA60] D. E. Hoare et C. A. Wellington, *Symp. (Int.) Combust. [Proc.]* **8**, 472 (1960).
- [HOU80] J. T. Hougen, *J. Mol. Spectrosc.* **81**, 73 (1980).
- [INO79] G. Inoue, H. Akimoto et M. Okuda, *Chem. Phys. Lett.* **63**, 213 (1979).
- [INO80] G. Inoue, H. Akimoto et M. Okuda, *J. Chem. Phys.* **72**, 1769 (1980).
- [IWA78] M. Iwasaki et K. Toriyama, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 1964 (1978).
- [KAD93] E. Kades, M. Rösslein, U. Brühlmann et J. R. Huber, *J. Phys. Chem.* **97**, 989 (1993).

- [KEL78] N. Kelly et J. Heicklen, *J. Photochem.* **8**, 83 (1978).
- [KEL86] B. A. Keller, P. Felder et J. R. Huber, *Chem. Phys. Lett.* **124**, 135 (1986).
- [LAH83] F. Lahmani, C. Lardeux et D. Solgadi, *Chem. Phys. Lett.* **102**, 523 (1983).
- [LAH86] F. Lahmani, C. Lardeux et D. Solgadi, *Chem. Phys. Lett.* **129**, 24 (1986).
- [LOR85] K. Lorenz, D. Rhäsa, R. Zellner et B. Fritz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **89**, 341 (1985).
- [MIL82] D. F. McMillen et D. M. Golden, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **33**, 493 (1982).
- [NON86] M. Nonella et J. R. Huber, *Chem. Phys. Lett.* **131**, 376 (1986).
- [NON89] M. Nonella, J. R. Huber, A. Untch et R. Schinke, *J. Chem. Phys.* **91**, 194 (1989).
- [OHB77] K. Ohbayashi, H. Akimoto et I. Tanaka, *J. Phys. Chem.* **81**, 798 (1977).
- [OHK77] K. Ohkubo, T. Fujita et H. Sato, *J. Mol. Struct.* **36**, 101 (1977).
- [OHM93] K. Ohmori, K. Yamasaki et H. Matsui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **66**, 51 (1993).
- [OLD87] P. J. Wantuck, R. C. Oldenborg, S. L. Baughcum et K. R. Winn, *J. Phys. Chem.* **91**, 4653 (1987).
- [PLA90] U. Platt, G. Le Bras, G. Poulet, J. P. Burrows et G. K. Moortgat, *Nature* **348**, 147 (1990).
- [POL77] R. T. Pollard, « *Comprehensive Chemical Kinetics* », Ed. C. H. Bamford et C. F. H. Tipper, Elsevier, New York, Vol. 17, Chap. 2, 1977.
- [RAD77] H. E. Radford et D. K. Russel, *J. Chem. Phys.* **66**, 2222 (1977).
- [RAD83] G. Radhakrishnan et R. C. Estler, *Chem. Phys. Lett.* **100**, 403 (1983).
- [ROG90] J. D. Rogers, *J. Phys. Chem.* **94**, 4011 (1990).
- [RUS80] D. K. Russel et H. E. Radford, *J. Chem. Phys.* **72**, 2750 (1980).
- [SAN80] N. Sanders, J. E. Butler, L. R. Pasternack et J. R. McDonald, *Chem. Phys.* **48**, 203 (1980).
- [SCH89] R. Schinke, S. Henning, A. Untch, M. Nonella et J. R. Huber, *J. Chem. Phys.* **91**, 2016 (1989).
- [SUT80] M. Sutoh, N. Washida, H. Akimoto, M. Nakamura et M. Okuba, *J. Chem. Phys.* **73**, 591 (1980).

- [SUT90] H. U. Suter, U. Brühlmann et J. R. Huber, *Chem. Phys. Lett.* **171**, 63 (1990).
- [TAR52] P. Tartre, *J. Chem. Phys.* **20**, 1570 (1952).
- [TAY96] P. H. Taylor, M. S. Rahman, M. Arif, B. Dellinger et P. Marshall, *26th Symp. On Combustion*, 497 (1996).
- [THO36] H. W. Thompson et C. H. Purkis, *Trans. Faraday Soc.* **32**, 674 (1936).
- [TOT68] L. M. Toth et H. S. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1276 (1968).
- [TRO79] J. Troe, *J. Phys. Chem.* **83**, 114 (1979).
- [VIS96] B. Viskolcz, G. Lendvay, T. Körtvélyesi et L. Seres, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 3006 (1996).
- [WAN87] P. J. Wantuck, R. C. Oldenberg, S. L. Baughcum et K. R. Winn, *Chem. Phys. Lett.* **138**, 548 (1987).
- [WAN88] P. J. Wantuck, R. C. Oldenberg, S. L. Baughcum et K. R. Winn, *Twenty - Second Symposium (International) on Combustion - The Combustion Institute*, 1988, p. 973.
- [WEN79] H. R. Wendt et H. E. Hunziker, *J. Chem. Phys.* **71**, 5202 (1979).
- [WIE73] H. A. Wiebe et J. Heicklen, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 1 (1973).
- [YAR74] D. R. Yarkony, H. F. Schaefer III et S. Rothenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 656 (1974).
- [ZEL87] R. Zellner, *J. Chim. Phys.* **84**, 403 (1987).

Conclusion :

Les objectifs de cette étude, à l'interface entre la physique et la chimie, ont été les suivants :

◆ *La mise au point du dispositif de photolyse laser couplé à une détection micro-onde.*

L'un des buts essentiels de ce travail était de coupler un laser de photolyse au spectromètre (sub)millimétrique, et de développer et d'évaluer le potentiel d'un système de détection adapté à l'émission pulsée du laser à excimère. Au terme de ce travail sur les radicaux diatomique SO et polyatomique CH₃O, nous disposons d'un nouvel outil pour la caractérisation spectroscopique d'espèces réactives. Ce dernier, qui repose sur la technique très prometteuse de photolyse laser associée à l'absorption transitoire dans le domaine des fréquences (sub)millimétriques, a pu être ainsi mis au point avec succès et testé avec succès.

Le radical SO, choisi pour tester les performances du dispositif, a par ailleurs fait l'objet d'une étude détaillée, avec en particulier l'observation d'états vibrationnellement excités de son second état électroniquement excité $b^1\Sigma^+$.

◆ *La mise en place de sources submillimétriques d'origine russe ISTOK (530-1250 GHz), qui contribuent à accroître le potentiel de recherche du LSH dans ce domaine de fréquence et constituent un atout non négligeable sur le plan international.*

◆ *L'étude conjointe d'un radical alcoxy d'intérêt atmosphérique sur les plans spectroscopique et cinétique : CH₃O, en utilisant le matériel et les compétences mis en commun par les laboratoires au sein du CERLA.*

Les résultats spectroscopiques et les mesures de constantes de vitesse de réactions impliquant le radical CH₃O matérialisent la collaboration amorcée depuis plusieurs années.

Le regroupement prochain sur le site commun du bâtiment du **CERLA**, en particulier au sein du projet **DECRI** (Détection et Cinétique de Radicaux en infrarouge) de l'axe **CRET** (Caractérisation et Réactivité d'Espèces Transitoires) accroîtra la synergie du groupe. Différents domaines de fréquence allant du millimétrique à l'ultraviolet seront alors accessibles à la fois pour des études spectroscopiques et cinétiques.

La suite logique de ce travail sera d'une part de mener à leur terme les études des radicaux ClSO et CH₃O, et d'autre part, d'entreprendre la recherche de nouvelles espèces :

◇ la poursuite de l'étude du radical ClSO :

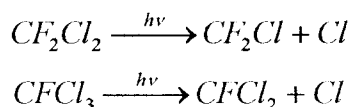
L'étude entreprise au LSH nous a permis d'observer un certain nombre de transitions qui n'ont malheureusement pas pu être attribuées faute de temps. L'identification du spectre de ce radical nécessitera d'une part de reprendre l'étude expérimentale, en particulier en

étendant la gamme spectrale explorée. D'autre part, il serait souhaitable de disposer de calculs ab initio plus élaborés, et des contacts avec d'autres groupes devront être pris pour cela.

◇ l'analyse des mesures de fréquences de CH_3O :

Le radical CH_3O a fait l'objet d'une étude expérimentale détaillée, riche en enseignements sur le plan du dispositif développé au LSH. Cependant, l'interprétation détaillée du spectre mesuré nécessitera d'affiner le modèle théorique utilisé, en introduisant des termes d'ordre plus élevés dans le développement de l'hamiltonien.

◇ la recherche de nouveaux radicaux d'intérêt atmosphérique, obtenus en particulier par la photolyse de fréons :



Ce travail constitue la première étape d'une collaboration LSH - LC3, qui sera, j'espère, très fructueuse et impliquera de nombreux thésards. Sur le plan personnel, cette "formation à la recherche par la recherche" particulièrement enrichissante a été synonyme d'adaptabilité et d'ouverture d'esprit, notamment en raison du double aspect physique-chimie de cette étude. Ma formation de physicien ne me prédestinait en effet pas aux techniques de synthèses chimiques ni à déterminer et analyser des courbes de "fall-off". Par ailleurs, les nombreux dysfonctionnements du laser, même s'ils ont entraîné un retard de plusieurs mois dans ce travail de thèse, m'ont permis de bénéficier d'une formation technique non négligeable.

RESUME

Dans le cadre du Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications, deux équipes du Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne et du Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion ont décidé de réunir leurs compétences tant en spectroscopie qu'en cinétique pour développer un projet de recherche commun. Celui-ci a pour objet l'étude de radicaux, en particulier ceux qui peuvent intervenir dans les processus chimiques complexes du milieu atmosphérique. Les informations obtenues en laboratoire permettront d'établir des modèles utilisés en chimie atmosphérique. L'étude et le développement d'un dispositif de photolyse laser UV/ détection résolue dans le temps dans le domaine des fréquences (sub)millimétriques ont été réalisés dans le cadre de ce travail. La mise au point de ce système a été réalisée par l'étude du radical SO produit par photolyse laser de Cl₂SO à 193 nm. Les spectres de rotation pure de l'état électronique fondamental et des deux premiers états excités ont été mesurés jusque 936 GHz, dans des états vibrationnellement excités jusque $v=17$. Les résultats d'une étude portant sur un radical d'intérêt atmosphérique, CH₃O, produit par photolyse laser de CH₃ONO, sont présentés. Deux types d'expériences ont été entreprises : une étude spectroscopique dans le domaine submillimétrique et une étude cinétique, avec suivi du radical par fluorescence induite par laser. La réaction avec NO a été étudiée à température ambiante dans la gamme de pression 14-510 Torr et à quelques pressions dans la gamme de température 13-91 °C. Une première détermination directe des expressions d'Arrhénius ($13 < T < 125$ °C) des réactions d'abstractions CH₃O+acétaldéhyde et CH₃O+formaldéhyde est présentée.

TITLE

Spectroscopy and kinetic of radicals of atmospheric interest produced by laser photolysis

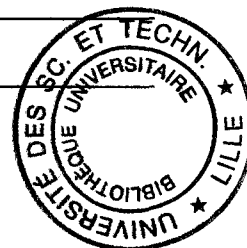
ABSTRACT

Within the context of the Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications, two research units of the Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne and the Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion have decided to gather their spectroscopic and kinetic abilities to develop a common research program. Its aim is radical study, particularly species which can occur in complex process in atmospheric chemistry. The information obtained in laboratory can be included in the models actually used in atmospheric chemistry. The study and the development of a laser photolysis/ time resolved detection in the (sub)millimeter wave range apparatus was envisaged in this context. The adjustment of this system was carried out by the study of the SO radical, produced by laser photolysis of Cl₂SO at 193 nm. The pure rotational spectrum of the fundamental electronic state and of the first two excited states were measured up to 936 GHz, in excited vibrational states up to $v=17$. The alkoxy radicals (RO) are important intermediate species in atmospheric chemistry, particularly in hydrocarbon oxidation process. Two kinds of experiments have been performed, using two time resolved techniques for monitoring CH₃O after its generation by photolysis of CH₃ONO : a spectroscopic investigation in the (sub)millimeter-wave range and a kinetic investigation with monitoring of CH₃O by laser induced fluorescence. The reaction with NO was studied at ambient temperature in the pressure range 14-510 Torr and at different pressures in the temperature range 13-91 °C. The first direct determination of an Arrhénius expression of the reactions CH₃O+acetaldehyde and CH₃O+formaldehyde in the temperature range 13-125 °C is proposed.

DISCIPLINE : Lasers, Molécules, Rayonnement Atmosphérique

MOTS-CLES :

photolyse laser	radicaux libres
spectroscopie millimétrique	SO
fluorescence induite par laser	CH ₃ O
cinétique	radicaux alcoxy



INTITULE ET ADRESSE DE L'UFR OU DU LABORATOIRE :

Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications (CERLA), Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France