

N° d'ordre : 2807

# THESE

présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE**

en

**Lasers, Molécules et Rayonnement Atmosphérique**

par

**Mélynda HASSOUNA**



**Application de la photolyse laser à la spectroscopie et à la cinétique : étude des radicaux CBr, HCB<sub>r</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O**

Soutenue le xx novembre 2000 devant la Commission d'Examen

M. G. Guelachvili	Directeur de Recherches, Université de Paris XI	Rapporteur
M. W. Mellouki	Chargé de Recherches, Université d'Orléans	Rapporteur
M. J. F. Pauwels	Professeur, Université de Lille I	Examineur
M. R. Bocquet	Professeur, Université du Littoral	Examineur
Mme C. Fittschen	Chargée de Recherches, Université de Lille I	Directrice de thèse
M. A. Walters	Maître de Conférences, Université de Lille I	Directeur de thèse

Cette thèse, à caractère pluridisciplinaire, a été réalisée dans le cadre du Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications de Lille (CERLA) dans les laboratoires de « Physique des Lasers, Atomes et Molécules » (PhLAM) et de « Physicochimie des Processus de Combustion » (LPPC). Le suivi de ces travaux de recherche a été assuré par M. Marcel Bogey et M. Pascal Devolder, Directeurs de Recherches au CNRS à l'Universités de Lille 1. Je tiens à leur exprimer ma reconnaissance et à les remercier pour la grande disponibilité dont ils ont fait preuve lors de la réalisation de ce manuscrit malgré des emplois du temps chargés.

Je remercie M. L. R. Sochet, ancien directeur du laboratoire LPPC, et M. J. F. Pauwels, actuel directeur de ce même laboratoire, de m'avoir accueillie pour les études cinétiques. Mes vifs remerciements à M. J. F. Pauwels pour son appartenance au jury de cette thèse.

Je tiens également à remercier M. P. Glorieux, ancien directeur du laboratoire PhLAM, et M. J. M. Robbe, actuel directeur, de m'avoir intégrée dans leur laboratoire pour la réalisation de mon DEA et de la partie spectroscopie de cette thèse. Je suis également très reconnaissante envers M. P. Glorieux pour la confiance qu'il m'a témoignée à la fin de mon année de maîtrise et pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail de recherche pendant ces trois dernières années.

J'adresse mes remerciements à M. G. Guelachvili, Directeur de Recherche au CNRS à l'Université de Paris Sud, et à M. W. Mellouki, Chargé de Recherche au CNRS à l'Université d'Orléans, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse.

Je remercie également M. R. Bocquet, Professeur à l'Université du Littoral, d'avoir bien voulu se joindre au jury pour examiner mon travail.

J'exprime ma gratitude à M. A. Walters, Maître de Conférences à l'Université de Lille 1 et directeur de thèse, pour tous les conseils et les connaissances partagés pendant ces années passées au laboratoire PhLAM.

Je suis également très reconnaissante envers Mme C. Fittschen, Chargée de Recherche au CNRS à l'Université de Lille 1 et directrice de thèse, pour la formation qu'elle a su me donner rapidement en cinétique théorique et expérimentale. J'ai beaucoup apprécié sa disponibilité et sa grande patience.

Je remercie également Mme C. Demuyck pour les conseils prodigués pour la réalisation de la partie spectroscopie de ce manuscrit.

Je tiens à remercier, Melle N. Gomez, Maître de conférences à l'Université de Reims, pour son accueil sympathique au laboratoire LPPC, sa contribution à l'étude cinétique sur le 1-méthylevinoxyle et ses nombreux conseils dans différents domaines.

Je suis également reconnaissante envers M. X. Mercier pour le temps qu'il a consacré à m'expliquer le principe de la « Cavity Ring Down Spectroscopy ».

Je remercie vivement mes trois collègues et amis, N. Chabert, A. Debut et S. Kassi de m'avoir supportée tous les midis pendant ces trois années de thèses et surtout pendant l'organisation de Physique en Herbe, expérience inoubliable qui n'aurait pu être une aussi grande réussite sans notre amitié et notre complicité.

Je voudrais par ailleurs remercier tous ceux qui ont contribué directement ou indirectement à la réalisation de ce travail :

- M. B. Lemoine pour sa grande culture scientifique et son esprit d'équipe concernant le prêt de matériel.
- M. M. Ibrahimi pour son accueil au laboratoire PhLAM.
- M. B. Hanoune pour son aide et ses conseils concernant la rédaction.
- L'ensemble des techniciens et ingénieurs de recherche des laboratoires PhLAM et LPPC toujours disponibles et très compétents.

Enfin, j'exprime une profonde gratitude à mes parents qui m'ont toujours soutenue et prodigués des conseils avisés. Je remercie également mes amis, M<sup>elle</sup> K. Hauchart et M. O. Dimpire pour le temps qu'ils ont consacré à la lecture de ce mémoire et pour leur soutien moral.

## *Table des matières*

\*\*\*\*\*

Liste des tableaux.....	5
Liste des figures .....	6

### **Chapitre I. Description du dispositif expérimental .....11**

A. LES ÉLÉMENTS DU SPECTROMÈTRE .....	12
<i>a. Les sources.....</i>	<i>12</i>
a <sub>1</sub> . Les différents types de sources .....	12
a <sub>2</sub> . La stabilisation en fréquence des sources .....	14
<i>b. Le réacteur.....</i>	<i>17</i>
<i>c. Le laser à excimère .....</i>	<i>17</i>
<i>d. La détection.....</i>	<i>19</i>
d <sub>1</sub> . Présentation générale .....	19
d <sub>2</sub> . La détection temporelle .....	21
<i>e. Mise en œuvre du protocole expérimental .....</i>	<i>26</i>
B. LA NOUVELLE AUTOMATISATION DU SPECTROMÈTRE .....	27
<i>a. Les modifications .....</i>	<i>27</i>
<i>b. Présentation du logiciel HP VEE .....</i>	<i>28</i>
<i>c. Les nouveaux programmes.....</i>	<i>30</i>
c <sub>1</sub> . Présentation générale .....	30
c <sub>2</sub> . Balayage en fréquence .....	34
c <sub>3</sub> . L'acquisition et le traitement des données.....	36
c <sub>4</sub> . Mesures des fréquences de transition .....	41
c <sub>5</sub> . Les autres programmes .....	41

<b>Chapitre II. Etude du spectre de rotation des radicaux CBr et HCB<sub>r</sub> .....</b>	<b>43</b>
A. INTRODUCTION.....	43
<i>a. Intérêt de l'étude de CBr</i> .....	43
<i>b. Etudes antérieures</i> .....	44
b <sub>1</sub> . Etude bibliographique de CBr .....	44
b <sub>2</sub> . Etude bibliographique de HCB <sub>r</sub> .....	45
<i>c. Production de CBr et HCB<sub>r</sub> par photolyse laser</i> .....	46
B. ETUDES THÉORIQUES PRÉLIMINAIRES.....	47
<i>a. Caractéristiques spectrales de CBr</i> .....	47
a <sub>1</sub> . Rappels.....	47
a <sub>2</sub> . Les niveaux d'énergie de CBr.....	50
a <sub>3</sub> . Les règles de sélection .....	54
<i>b. Caractéristiques spectrales de HCB<sub>r</sub></i> .....	55
C. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX SUR CBr .....	57
<i>a. Identification du radical et recherche du spectre</i> .....	57
<i>b. Les résultats</i> .....	61
<i>c. Conclusion</i> .....	71
D. MESURE DU SPECTRE DE HCB <sub>r</sub> .....	73
<i>a. Les prévisions</i> .....	73
<i>b. Identification du radical</i> .....	73
<i>c. Ajustement des constantes</i> .....	78
<i>d. Conclusion et perspectives</i> .....	78
 <b>Chapitre III. Présentation du dispositif expérimental et quelques éléments de cinétique .....</b>	 <b>82</b>
A. LE DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL.....	82
<i>a. La production des radicaux</i> .....	83
<i>b. La détection des radicaux</i> .....	83

b <sub>1</sub> . La fluorescence .....	83
b <sub>2</sub> . La fluorescence induite par laser .....	85
c. <i>Le réacteur</i> .....	86
<b>B. QUELQUES ÉLÉMENTS DE THÉORIE .....</b>	<b>88</b>
a. <i>Les conditions de « pseudo-premier ordre »</i> .....	88
b. <i>Dépendance en température : loi d'Arrhénius</i> .....	89
c. <i>Dépendance en pression : « courbe de fall-off »</i> .....	90
<b>C. MESURE D'UNE CONSTANTE DE VITESSE .....</b>	<b>92</b>
a. <i>Principe de détermination de la constante de vitesse</i> .....	92
b. <i>Mise en œuvre expérimentale</i> .....	94

## **Chapitre IV. Etude cinétique des radicaux vinoxyle et 1-méthylevinoxyle .97**

<b>A. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DU RADICAL VINOXYLE .....</b>	<b>97</b>
a. <i>Présentation du radical vinoxyle</i> .....	97
b. <i>Présentation du méthylevinoxyle</i> .....	99
c. <i>Etude bibliographique sur la spectroscopie du radical vinoxyle</i> .....	101
d. <i>Etude bibliographique sur les méthylevinoxyles</i> .....	103
<b>B. ETUDE DE LA RÉACTION C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O (VINOXYLE) + O<sub>2</sub> .....</b>	<b>104</b>
a. <i>Etude bibliographique</i> .....	104
b. <i>Conditions expérimentales et spectre d'excitation du vinoxyle</i> .....	106
c. <i>Résultats</i> .....	108
c <sub>1</sub> . <i>Mesure de la constante de vitesse de la réaction</i> .....	108
c <sub>2</sub> . <i>Etude de la dépendance en pression</i> .....	111
c <sub>3</sub> . <i>Etude de la variation en température</i> .....	115
<b>C. ETUDE DE LA RÉACTION C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O (VINOXYLE) + NO .....</b>	<b>117</b>
a. <i>Etude bibliographique</i> .....	117
b. <i>Etude de la dépendance en pression</i> .....	118
c. <i>Dépendance en température</i> .....	122

D. ETUDE CINÉTIQUE DE LA RÉACTION DU 1-MÉTHYLEVINOXYLE AVEC L'OXYGÈNE.....	124
<i>a. Le spectre d'excitation du 1-méthylevinoxyle.....</i>	<i>124</i>
<i>b. Mesure de la constante de vitesse de la réaction <math>CH_2C(CH_3)O + O_2</math>.....</i>	<i>126</i>
E. CONCLUSION .....	129
<b>Bibliographie des chapitres 1 et 2.....</b>	<b>133</b>
<b>Bibliographie des chapitres 3 et 4.....</b>	<b>137</b>

## *Liste des tableaux*

\*\*\*\*\*

Tableau n°1 : Les sources millimétriques et submillimétriques .....	14
Tableau n°2 : Les synthétiseurs de fréquence .....	16
Tableau n°3 : Caractéristiques du laser à excimère .....	18
Tableau n°4 : Caractéristiques des bolomètres .....	20
Tableau n°5 : Les différents nombres quantiques utilisés pour définir les niveaux d'énergie	48
Tableau n°6 : Rendement de la photolyse laser en fonction de l'énergie du laser .....	59
Tableau n°7 : Fréquences mesurées des transitions rotationnelles de C <sup>79</sup> Br (en MHz) et leurs différences par rapport aux fréquences calculées à partir des constantes du tableau n°9. ....	66
Tableau n°8 : Fréquences mesurées des transitions rotationnelles de C <sup>81</sup> Br (en MHz) et leurs différences par rapport aux fréquences calculées à partir des constantes du tableau n°9. ....	68
Tableau n°9 : Constantes moléculaires de CBr dans l'état X <sup>2</sup> Π et v=0 (en MHz) .....	70
Tableau n°10 : Constantes de Frosch-Foley calculées à partir des constantes hyperfines du tableau n°8 .....	70
Tableau n°11 : Fréquences moyennes mesurées et calculées des transitions de HC <sup>79</sup> Br en MHz.....	78
Tableau n°12 : Fréquences mesurées et calculées des transitions rotationnelles de HC <sup>79</sup> Br en MHz.....	79
Tableau n°13 : Fréquences mesurées et calculées des transitions rotationnelles de HC <sup>81</sup> Br en MHz.....	80
Tableau n°14 : Spectre d'excitation du vinoxyle entre 28500 cm <sup>-1</sup> et 30500 cm <sup>-1</sup> [Ino81].....	101
Tableau n°15 : Constantes de vitesse mesurées lors de travaux antérieurs .....	106
Tableau n°16 : Dépendance en pression et en température de la réaction C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O + O <sub>2</sub> .....	111
Tableau n°17 : Comparaison des paramètres de fall-off de la réaction C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O + O <sub>2</sub> .....	114
Tableau n°18 : Dépendance en pression de la réaction C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O + NO .....	118
Tableau n°19: Comparaison des paramètres de fall-off pour la réaction (R2) .....	121
Tableau n°20 : Dépendance en pression de la réaction C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O + O <sub>2</sub> .....	126
Tableau n°21 : Dépendance en température de la réaction du 1-méthylevinoxyle avec l'oxygène.....	128

## Liste des figures

\*\*\*\*\*

Figure n°1 : Le dispositif expérimental .....	13
Figure n°2 : Dispositif de stabilisation d'une source millimétrique .....	15
Figure n°3 : Absorption temporelle .....	22
Figure n°4 : Deuxième étape de la détection temporelle .....	22
Figure n°5 : Résultat de la détection temporelle .....	23
Figure n°6 : Raies de CH <sub>3</sub> ONO inversées et une raie de CH <sub>3</sub> O .....	24
Figure n°7 : Quelques raies du radical CH <sub>3</sub> O obtenues avec une porte correctement positionnée .....	25
Figure n°8 : Exemple d'icône I/O du logiciel HP VEE .....	28
Figure n°9 : Exemple de programme réalisé avec HP VEE .....	29
Figure n°10 : Algorithme du programme « Laserscan » .....	31
Figure n°11 : Programme « Laserscan » réalisé avec le logiciel HP Vee .....	32
Figure n°12 : Interface utilisateur du programme « Laserscan » .....	33
Figure n°13 : Menu du programme « Laserscan » .....	34
Figure n°14 : Algorithme de la procédure d'acquisition des spectres .....	37
Figure n°15 : Icônes de contrôle de l'horloge interne de la carte .....	38
Figure n°16 : Représentation vectorielle des différents opérateurs .....	48
Figure n°17 : Dédoublage $\Lambda$ pour les premiers états rotationnels .....	49
Figure n°19 : Schéma des niveaux d'énergie de CBr .....	54
Figure n°20 : Schéma qualitatif des niveaux d'énergie d'une toupie asymétrique .....	55
Figure n° 21 : Le radical HCB <sub>r</sub> .....	56
Figure n°22 : Mise en évidence de l'intérêt de la détection temporelle .....	58
Figure n°23 : Les effets de la pression du précurseur et de la modulation sur les raies de CBr .....	60
Figure n°24 : Dédoublage $\Lambda$ et structure hyperfine du spectre de C <sup>79</sup> Br dans l'état <sup>2</sup> $\Pi_{3/2}$ .....	62
Figure n°25 : Structure hyperfine du spectre de C <sup>79</sup> Br dans l'état <sup>2</sup> $\Pi_{1/2}$ (J=23/2→25/2 (f)) .....	62
Figure n°26 : Structure hyperfine du spectre de C <sup>79</sup> Br dans l'état <sup>2</sup> $\Pi_{1/2}$ (J=23/2→25/2 (e)) .....	63
Figure n°27 : Structure hyperfine du spectre de C <sup>81</sup> Br dans l'état électronique <sup>2</sup> $\Pi_{1/2}$ .....	63

Figure n°28 : Structure hyperfine du spectre de $C^{79}Br$ dans l'état $^2\Pi_{1/2}$ ( $J=29/2 \rightarrow 31/2$ ) (e) et $v=1$ .....	64
Figure n°29 : Structure hyperfine du spectre de $C^{79}Br$ dans l'état $^2\Pi_{1/2}$ ( $J=29/2 \rightarrow 31/2$ ) (f) et $v=1$ .....	65
Figure n°30 : Spectre expérimental.....	76
Figure n°31 : Structure hyperfine du spectre de $HC^{79}Br$ .....	77
Figure n°32 : Structure hyperfine de $HC^{79}Br$ et $HC^{81}Br$ .....	77
Figure n°33 : Schéma du dispositif expérimental .....	84
Figure n°34 : L'énergie d'activation.....	90
Figure n°35 : Courbe de fall-off.....	91
Figure n°36 : Mesure de la variation temporelle du signal de fluorescence du radical .....	93
Figure n°37 : Détermination de la constante de vitesse bimoléculaire $k$ .....	94
Figure n°38 : Positionnement de la porte du boxcar.....	95
Figure n°39 : Principe du contrôle du dispositif expérimental et de l'acquisition des données .....	96
Figure n°40: Structure géométrique du radical vinoxyle $C_2H_3O$ .....	99
Figure n°41 : Les trois isomères du méthylevinoxyle .....	100
Figure n°42 : Spectre d'excitation du vinoxyle mesuré au LPPC .....	107
Figure n°43 : Spectre d'excitation du vinoxyle mesuré par Inoue et col. [Ino81].....	108
Figure n°44 : Variation temporelle de la fluorescence de $C_2H_3O$ pour 3 concentrations d'oxygène.....	109
Figure n°45 : Principe de mesure de la constante de vitesse bimoléculaire $k$ .....	110
Figure n°46 : Mesure de la constante de vitesse de diffusion $k_d$ .....	110
Figure n°47 : Courbe de fall-off de la réaction $C_2H_3O + O_2$ à 296 K et 398 K.....	112
Figure n°48 : Constantes de vitesse de la réaction $C_2H_3O + O_2$ à 296 K .....	114
Figure n°49 : Dépendance en température de la réaction $C_2H_3O + O_2$ pour 4 pressions : résultats expérimentaux et courbes d'Arrhénius.....	115
Figure n°50 : Etude de la réaction de $C_2H_3O + NO$ par Gutman et col. [Gut83]. .....	117
Figure n°51 : Mesure des constantes de vitesse de la réaction $C_2H_3O + NO$ à 385 K et 60 Torr.....	119
Figure n°52 : Dépendance en pression de la constante de vitesse .....	120
Figure n°53 : Comparaison de nos résultats avec ceux de Gutman et col.[Gut83] .....	121
Figure n°54 : Dépendance en température de la réaction $C_2H_3O + NO$ pour 4 pressions : résultats expérimentaux et courbes d'Arrhénius.....	122

## *Liste des figures*

---

Figure n°55 : Spectre d'excitation du 1-méthylevinoxyle mesuré au LPPC .....	125
Figure n°56 : Spectre d'excitation du 1-méthylevinoxyle mesuré par Washida et col.....	125
Figure n°57 : Mesure de la constante de vitesse de la réaction $C_3H_5O + O_2$ .....	127
Figure n°58 : Représentation Arrhénius pour la réaction $C_3H_5O + O_2$ .....	128

# *Introduction*

Dans les années 1920, une famille de composés chimiques déclarés non toxiques et ininflammables a été lancée sur le marché afin de remplacer d'autres substances dangereuses utilisées comme fluides frigogènes ou propulseurs d'aérosols. Il s'agit des ChloroFluoroCarbones (CFCs). Leur usage n'a cessé de s'étendre jusqu'en 1987, date à laquelle un accord international fut signé afin de réduire drastiquement leur production. Cette décision est la conséquence de la découverte du rôle néfaste joué par ces composants dans la destruction de la couche d'ozone stratosphérique. Depuis, d'autres polluants atmosphériques apparentés (contenant des halogènes) ont été identifiés comme par exemple les polyhalométhanés (PHMs) dont l'utilisation commence également à être réglementée. *Quel rôle ces produits, dont l'origine atmosphérique est essentiellement anthropogénique, jouent-ils dans le mécanisme de destruction de la couche d'ozone ?* Une partie de ces composés (les plus légers et les moins réactifs) introduits dans l'atmosphère atteint lentement la stratosphère. Une fois dans cette zone, ils sont photolysés par les radiations UV émises par le soleil. Les produits obtenus donnent par décomposition des atomes d'halogène ou des composés halogénés du type XO où X est un halogène. Ces derniers joueront alors le rôle de catalyseur dans diverses réactions entraînant la consommation d'ozone. Afin de comprendre dans le détail les phénomènes physico-chimiques atmosphériques, il est nécessaire d'identifier les molécules formées après photolyse mais aussi celles qui interviennent dans tout le processus réactionnel aboutissant à la consommation d'ozone. Parmi les produits photolytiques figurent des espèces à courte durée de vie : les radicaux. Afin de caractériser ces molécules en laboratoire, une technique de production semblable à celle observée dans l'atmosphère est mise en œuvre : la photolyse laser UV. Pour que la photodissociation d'une molécule se produise, il faut que l'énergie du photon  $h\nu$  émis par le laser soit supérieure à son énergie de dissociation  $D_0$  et il faut également qu'elle soit absorbée par cette molécule. Cette technique de préparation présente plusieurs avantages :

- le laser dissocie le précurseur de manière sélective par exemple en rompant une seule liaison chimique, ce qui simplifie la chimie ultérieure dans le volume d'observation,
- il est possible de former des radicaux plus « volumineux » qui seraient détruits lors de l'utilisation d'une technique de production classique telle que la décharge électrique.

Deux équipes de recherche réunies dans le cadre du **CERLA** (Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications) utilisent la photolyse laser afin de caractériser des espèces

réactives. Ainsi un même radical peut faire l'objet d'une étude spectroscopique au **PHLAM** (Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules) en parallèle avec une étude cinétique au **LPPC** (Laboratoire de Physicochimie des Processus de Combustion). La source UV est pour ces deux équipes un laser à excimère fonctionnant dans l'ultraviolet. Bien que le type de mesures réalisées par ces deux équipes soit différent, les protocoles expérimentaux sont très voisins puisqu'ils reposent sur la nature pulsée du laser. La véritable différence entre les deux dispositifs expérimentaux se situe au niveau de la détection : couplé à une source d'onde millimétrique, le laser à excimère permet la mesure du spectre de rotation des radicaux créés ; pour les études cinétiques, la détection des espèces produites par photolyse est réalisée grâce à la fluorescence induite par laser.

Dans le chapitre I, une description du dispositif expérimental permettant la mesure de spectres millimétriques sera entreprise. Tout d'abord, une présentation des principaux éléments du spectromètre sera réalisée. Puis dans une seconde partie, nous discuterons des nouveaux programmes d'automatisation du dispositif élaborés afin d'optimiser son utilisation lors de l'acquisition des spectres d'espèces réactives produites par photolyse laser.

Le chapitre II contient les résultats expérimentaux obtenus avec cette nouvelle automatisation. Ainsi, nous avons mesuré pour la première fois les spectres de rotation des radicaux CBr et HCB<sub>r</sub> produits par photolyse laser du bromoforme (CHBr<sub>3</sub>).

Le troisième chapitre est consacré à la description du dispositif photolyse laser/fluorescence induite par laser utilisé pour la mesure de constantes de vitesse de réactions mettant en jeu des espèces réactives. On y trouvera également quelques éléments de théorie nécessaires à la compréhension du protocole expérimental et à l'interprétation des données.

Dans le dernier chapitre, il sera question des études cinétiques de trois réactions d'intérêt atmosphérique mettant en jeu deux radicaux : le vinoxyle (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O) et le méthyle vinoxyle (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O). Nous avons mesuré les constantes de vitesse des réactions de C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O avec l'oxygène et avec le monoxyde d'azote et du méthyle vinoxyle (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O) avec l'oxygène. Grâce à un dispositif expérimental adapté, nous avons pu analyser les variations de ces constantes de vitesse en fonction de la température et de la pression.

# *Chapitre 1*

## **Chapitre I. Description du dispositif expérimental**

La radioastronomie permet l'étude des émissions des milieux interstellaire et circumstellaire dans des domaines de longueur d'onde allant du décimétrique au millimétrique voire actuellement au submillimétrique. L'identification des signaux observés a induit un important développement de la spectroscopie de laboratoire dite « micro-onde ». Le domaine de la spectroscopie micro-onde est la région du spectre électromagnétique allant de l'infrarouge lointain aux ondes radios, ce qui correspond à des fréquences comprises entre 1 GHz et quelques térahertz. En longueur d'onde, le domaine s'étend d'environ 30 cm à 0,1 mm [Gor84]. Il couvre donc les domaines centimétrique, millimétrique et submillimétrique. Compte tenu des faibles pressions et du peu d'énergie disponible dans le milieu interstellaire, la chimie de ce milieu est basée en grande partie sur des réactions ioniques et radicalaires. L'étude des spectres millimétriques des ces ions et radicaux permet donc la compréhension des processus chimiques de ce milieu. Dans l'atmosphère terrestre, de nombreux processus physicochimiques mettent également en jeu ce type de molécules qui ayant alors une courte durée de vie sont qualifiées d'« espèces réactives ».

Ces espèces réactives peuvent être produites en laboratoire mais en faible concentration. Or en spectroscopie micro-onde, les pressions mises en œuvre peuvent être très faibles puisque le spectromètre a une grande sensibilité. La spectroscopie micro-onde est donc une spectroscopie haute résolution très bien adaptée pour l'étude de ces espèces réactives.

Au laboratoire PHLAM, notre équipe est spécialisée dans la mesure du spectre de rotation (domaine micro-onde) des molécules réactives. Actuellement plusieurs techniques de production de ces espèces sont disponibles et ont permis l'identification de nombreux ions et radicaux [Bai98], [Civ98], [Bai97], [Del96], [Bog92] : la décharge électrique, la pyrolyse et la photolyse laser.

Le développement d'un spectromètre adapté à la photolyse laser a débuté en 1994 et des tests sur le radical  $\text{CH}_3\text{O}$  en 1997 ont prouvé sa grande efficacité.

Dans la première partie du chapitre 1, les divers éléments du dispositif expérimental seront présentés. Depuis son installation celui-ci ne cesse de subir des modifications en vue d'améliorer sa sensibilité, d'optimiser les périodes de fonctionnement et de faciliter son utilisation. C'est donc dans cette optique que nous avons réalisé une nouvelle automatisation

du spectromètre au moyen de technologies informatiques performantes. Dans la seconde partie du chapitre, nous présenterons donc ces dernières modifications.

## ***A. Les éléments du spectromètre***

Pour mesurer le spectre millimétrique d'une espèce réactive, il faut être capable de créer l'espèce concernée et de la faire interagir avec un rayonnement millimétrique.

Ces deux conditions sont satisfaites grâce à l'agencement des quatre principaux éléments qui constituent notre spectromètre (figure n°1):

- le laser à excimère (pour créer les radicaux),
- le réacteur (enceinte où sont produits les radicaux),
- les sources millimétriques ( source de rayonnement interagissant avec les radicaux),
- la chaîne de détection.

### **a. Les sources**

#### ***a<sub>1</sub>. Les différents types de sources***

Notre laboratoire dispose de diverses sources de rayonnement émettant dans les domaines de longueur d'onde millimétrique et submillimétrique. Elles sont constituées de diodes Gunn, de klystrons et de carcinotrons. Ces différentes sources présentées dans le tableau n°1 nous donnent accès à un large domaine de fréquence allant de 50 GHz à 940 GHz ce qui correspond à des longueurs d'onde comprises entre 5 mm et 0,3 mm.

Les klystrons et les diodes Gunn sont couplés à un multiplicateur de fréquence commercial (Custom Microwave) équipé de diodes Schottky (Farran Technology). Ils peuvent ainsi être utilisés en mode harmonique et couvrent alors la gamme 100 - 400 GHz. Cependant la puissance émise décroît rapidement avec la fréquence (environ -10 à -20 dB par rang d'harmonique). Il est donc préférable, quand cela est possible, d'utiliser d'autres sources délivrant une puissance supérieure (tableau n°1).

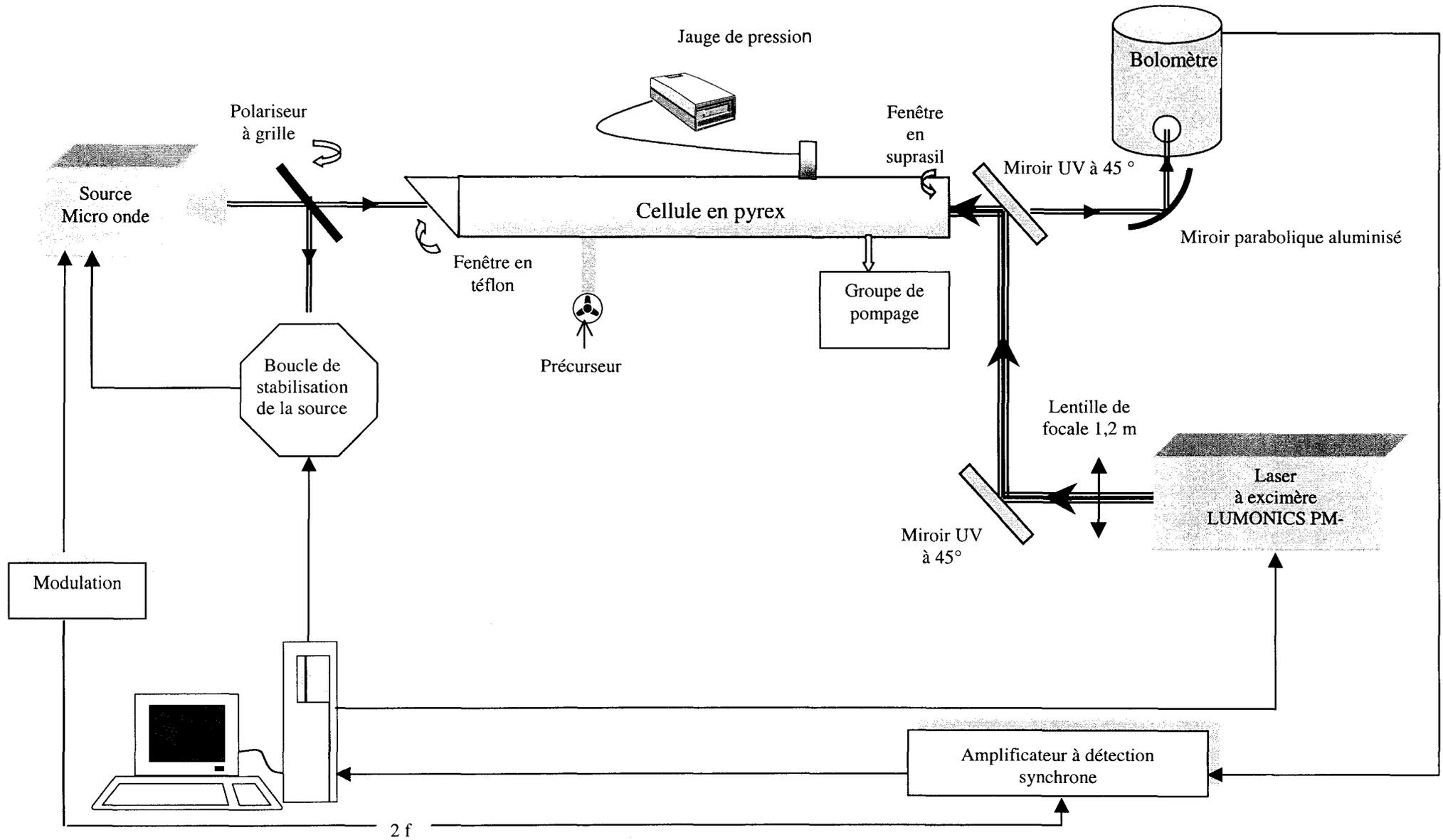


Figure n°1 : Le dispositif expérimental

<i>Type de source</i>	<i>Gamme de fréquences</i>	<i>Puissance délivrée</i>
Klystrons (Varian)	48 - 80 GHz	200 mW
Diodes Gunn	× 2, 3, 4, 5	(fondamental)
Carcinotrons (Thomson)	340 - 405 GHz	20 mW
	405 - 470 GHz	20 mW
Carcinotrons (Istok)	180 - 260 GHz	10 mW
	258 - 375 GHz	34 mW
	490 - 675 GHz	1,8 mW
	700 - 940 GHz	1,3 mW
Synthétiseur (Kvarz)	78 - 118 GHz	10 mW

*Tableau n°1 : Les sources millimétriques et submillimétriques*

### *a<sub>2</sub>. La stabilisation en fréquence des sources*

Ces sources (sub)millimétriques sont mises en œuvre avec une stabilisation de leur fréquence d'émission. Celle-ci est réalisée par un verrouillage de phase entre une partie du rayonnement émis par la source (fréquence :  $F_s$ ) et l'harmonique N de celui émis par un synthétiseur servant de référence (fréquence :  $F_{synth}$ ). Le mélange est effectué au niveau d'un multiplicateur-mélangeur à diode. La fréquence  $F_{synth}$  et l'harmonique N sont choisies de façon à ce que la fréquence de battement obtenue  $F_s - NF_{synth}$  soit voisine de 320 MHz. Ce signal est comparé dans un synchronisateur à l'harmonique 32 de l'émission à 10 MHz d'un synthétiseur Hewlet Packard 3325A (fréquence :  $F_{hp}$ ). La fréquence de la source est corrigée par un synchronisateur de telle sorte que :

$$F_s - NF_{synth} = 32F_{HP}$$

Un balayage de quelques dizaines de MHz de la fréquence  $F_s$  est obtenu par variation de  $F_{hp}$  autour de 10 MHz,  $F_{synth}$  restant fixe (cf. 1. B).

Le dispositif global de stabilisation des sources est schématisé sur la figure n°2 :

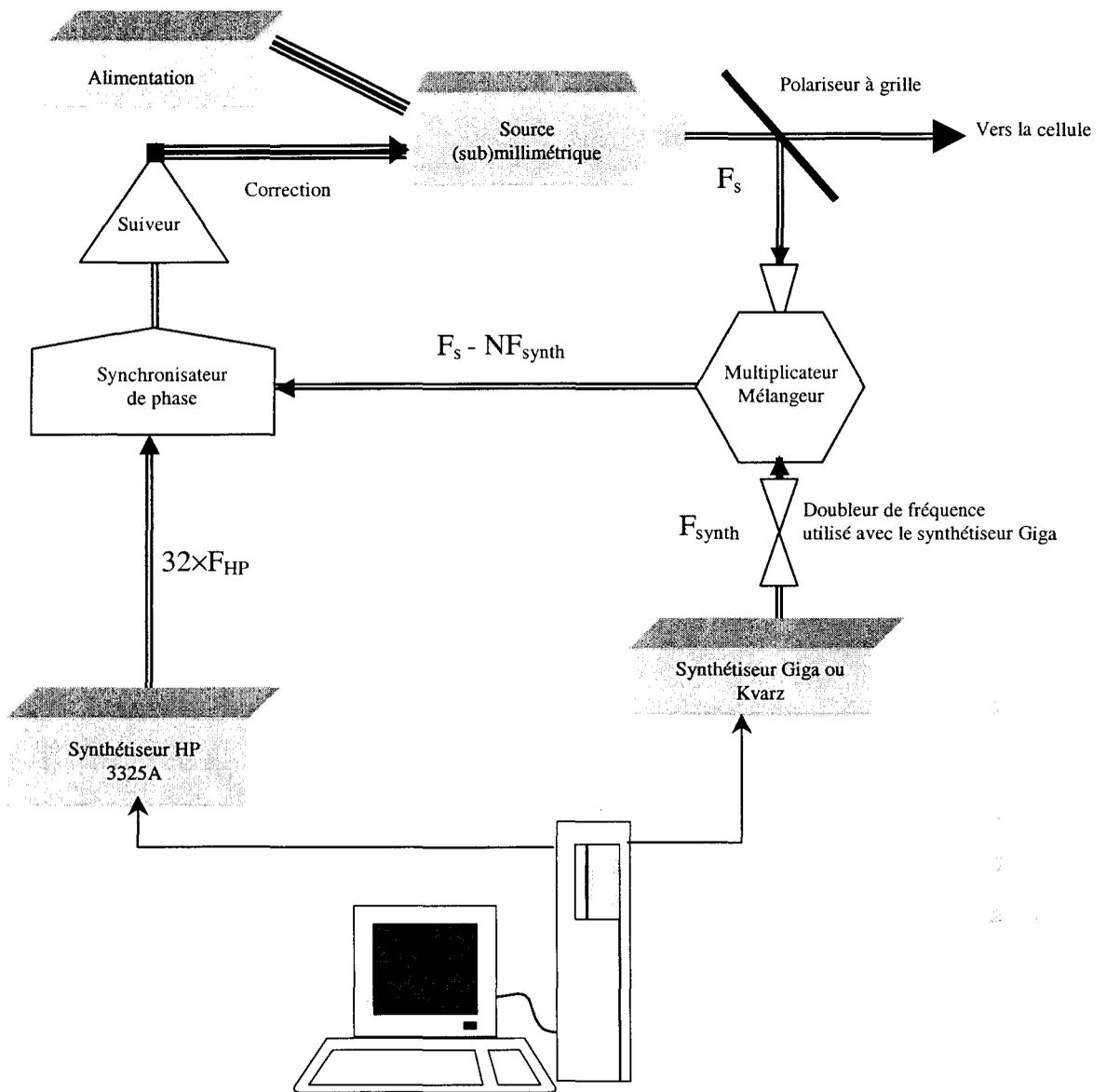


Figure n°2: Dispositif de stabilisation d'une source millimétrique

Selon les sources à stabiliser, les synthétiseurs mis en œuvre pour obtenir les battements sont différents [Del 98] (tableau n°2) :

<i>Source</i>	<i>Synthétiseur</i>	<i>Gamme de fréquences du synthétiseur</i>
Carcinotrons Thomson Carcinotrons Istok ( $f < 500$ GHz) Klystrons reflex (Varian)	Synthétiseur Giga	12-18 GHz
Carcinotrons Istok ( $f > 500$ GHz)	Synthétiseur Kvarz	78-118 GHz

*Tableau n°2: Les synthétiseurs de fréquence*

Le synthétiseur Giga servant de référence est équipé d'un amplificateur-doubleur et doit donc être considéré comme une source 24 - 36 GHz.

Pour les carcinotrons de fréquence supérieure à 500 GHz, la référence est un synthétiseur Kvarz. Celui-ci est asservi à un étalon de précision et stabilité excellentes assurant l'étalonnage de sa fréquence. Ainsi sa précision relative est  $\Delta\nu/\nu = 10^{-8}$ , ce qui correspond à une précision absolue de 9 kHz à 900 GHz.

Le prélèvement d'une fraction du rayonnement émis par la source pour réaliser le battement est obtenu grâce à un polariseur à grille, c'est-à-dire un réseau de fils tendus périodiquement dans un plan et collé sur un cadre. Ce type de polariseur assure la réflexion de la composante du champ électrique E parallèle au fils et la transmission de la composante perpendiculaire. Le polariseur dont nous disposons a été conçu au laboratoire ; il comporte 80 fils/cm de tungstène dorés de 25  $\mu\text{m}$  de diamètre. Ces fils sont disposés dans un cadre carré de 10 cm de côté. Pour des fréquences inférieures à 250 GHz, le nombre de fils est tout à fait adapté et permet de se placer dans des conditions optimales de stabilisation et de détection [Mil93]. Pour des fréquences plus élevées, le nombre de fils est jusqu'à deux fois inférieur au nombre optimal requis mais nous avons montré que l'utilisation de cette grille reste satisfaisante [Kru96].

### **b. Le réacteur**

Le réacteur est un tube en pyrex de 2,75 m de long et 5 cm de diamètre interne. Cette cellule joue le rôle d'un guide d'onde diélectrique circulaire en ce qui concerne la propagation du faisceau généré par les sources millimétriques [Cor94]. Aux deux extrémités de la cellule, les deux fenêtres assurant l'étanchéité doivent être transparentes aux ondes millimétriques, mais une des deux doit également permettre l'introduction du faisceau laser UV. Les ondes millimétriques pénètrent dans la cellule au travers d'une fenêtre en téflon inclinée à l'angle de Brewster. Cette inclinaison entraîne la réduction des réflexions à l'intérieur de la cellule et donc des ondes stationnaires. A l'autre extrémité, une fenêtre en suprasil de 90 mm de diamètre et de 6 mm d'épaisseur permet simultanément la sortie du rayonnement millimétrique et l'introduction du faisceau laser. Après avoir traversé la cellule, le rayonnement UV est bloqué par la fenêtre en téflon.

Le gaz précurseur pour la photolyse laser est introduit par un ensemble robinet-vanne à aiguille. La cellule est couplée à un groupe de pompage placé en bout de cellule comprenant une pompe primaire à palette (débit 30 m<sup>3</sup>/h) montée en série avec une pompe secondaire à diffusion d'huile (débit 900 l/s). Un pompage permanent assure le renouvellement du précurseur dissocié par le laser à excimère.

Les pressions expérimentales varient entre  $5 \times 10^{-3}$  mbar et  $10^{-1}$  mbar. Au-delà de ces limites, les mesures de spectre deviennent difficiles voire impossibles à cause d'un élargissement collisionnel trop important pour la limite supérieure ou d'une concentration insuffisante de molécules réactives dans le cas de la limite inférieure.

La cellule est entourée d'un solénoïde permettant de mettre en évidence l'effet Zeeman caractérisant les molécules paramagnétiques.

### **c. Le laser à excimère**

Le laser à excimère utilisé comme source photolytique est un laser pulsé Lumonics Pulse Master 848. La source d'émission est une décharge électrique (jusqu'à 40 kV) appliquée à un mélange de gaz rare (Kr ou Ar ou Xe) et de gaz halogène (F<sub>2</sub> ou HCl) à haute pression (4500 mbar) en présence d'un gaz tampon, le néon. La combinaison de ces différents gaz détermine la fréquence d'émission laser.

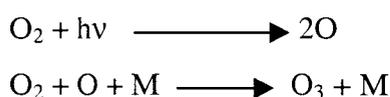
Quatre mélanges différents permettent la formation de quatre composés excimères : ArF, KrF, XeCl et XeF. Quatre longueurs d'onde sont ainsi disponibles (tableau n°3) :

<i>Mélange</i>	<i>ArF</i>	<i>KrF</i>	<i>XeCl</i>	<i>XeF</i>
<i>Longueur d'onde (nm)</i>	193	248	308	351
<i>Energie maximale/impulsion (mJ)</i>	230	450	300	275
<i>Puissance moyenne (W) à 100 Hz</i>	20	40	30	25
<i>Fréquence maximale (Hz)</i>	200	200	200	200
<i>Durée de l'impulsion (ns)</i>	12-20	12-20	12-20	12-20

*Tableau n°3 : Caractéristiques du laser à excimère*

Comme nous l'expliquerons ultérieurement, à la sortie de la cellule le rayonnement millimétrique est envoyé sur le détecteur par réflexion sur un miroir parabolique en aluminium. Le laser ne pouvait donc pas être disposé directement en face du réacteur. Il a donc été placé parallèlement à l'axe de la cellule. L'utilisation de deux miroirs permet de dévier le rayonnement laser vers l'entrée de celle-ci. Une lentille de focale 1,2 m placée à la sortie du laser focalise le faisceau à l'entrée de la cellule de façon que, compte tenu de sa divergence, celui-ci occupe toute la section de la cellule à l'autre extrémité. Deux miroirs UV en suprasil traités pour  $\lambda = 193$  nm (longueur d'onde utilisée pour produire les radicaux CBr et HCB<sub>r</sub>) ont un taux de réflexion de 94 % à 98 % et un diamètre de 50 mm. Un de ces miroirs est placé sur le trajet de l'onde millimétrique. Son atténuation est faible aux fréquences utilisées pour ce travail.

Afin de protéger l'utilisateur de toutes réflexions parasites du rayonnement UV lors de sa propagation vers la cellule, le faisceau est enfermé dans des tubes et des boîtes en PVC. Compte tenu du dispositif expérimental, le faisceau laser doit parcourir un chemin de plus de 1 m avant de pénétrer dans la cellule. Or lorsqu'un rayonnement UV ayant une longueur d'onde inférieure à 240 nm traverse l'air, il y a production d'ozone selon le mécanisme :



*M : molécule jouant le rôle de partenaire collisionnel.*

Pour produire CBr et HCB<sub>r</sub>, le rayonnement photolytique avait une longueur d'onde de 193 nm et nous avons donc été confrontés au problème de la formation d'ozone. Problème puisque au-delà d'une certaine quantité, l'ozone qui a une odeur caractéristique et pénétrante devient irritant pour les voies respiratoires et les yeux. Nous avons testé plusieurs systèmes pour résoudre ce problème. Tout d'abord, nous avons essayé de rendre les boîtes aussi étanches que possibles et nous les avons remplies avec de l'azote. Mais cette solution ne s'est pas avérée être la solution idéale compte tenu des fuites de l'ensemble. Par la suite, nous avons essayé de fermer les boîtes sans obturer le premier orifice par où pénètre le faisceau à la sortie du laser afin de pouvoir profiter du système d'aspiration du laser. Mais, finalement, nous avons résolu le problème en connectant la première boîte située à la sortie du laser à un système de ventilation ; ce procédé permet de renouveler de façon permanente l'air contenu dans les boîtes et donc d'évacuer l'ozone produit. Un deuxième dispositif en cours de réalisation sera beaucoup plus étanche et permettra la propagation du faisceau laser sous vide, ce qui évitera la perte d'énergie par absorption dans l'air.

De plus, dès nos premières expériences, nous avons dû à nouveau modifier le dispositif expérimental. En effet, après deux heures de manipulation, nous avons constaté la formation d'un dépôt noir opaque au rayonnement UV sur la fenêtre en suprasil. Cette réaction ayant déjà été mentionnée par d'autres équipes [Mar97], nous avons essayé d'adopter leur technique à savoir un léger flux d'argon localisé sur la fenêtre à l'intérieur de la cellule. Cette solution a permis un nettoyage moins fréquent de la lame en suprasil (une fois par jour).

### **d. La détection**

#### ***d<sub>1</sub>. Présentation générale***

Le rayonnement millimétrique est collecté après traversée de la cellule par un miroir parabolique métallique dont l'angle hors d'axe est de 90°, la distance focale de 150 mm et la surface utile d'environ 4,5×5,5 cm. Cet élément optique focalise le faisceau millimétrique dans le cône de Wintson du détecteur.

Le détecteur est un bolomètre à électrons chauds (QMC Instruments) constitué d'un cristal InSb refroidi à l'hélium liquide (4,2 K).

Nous disposons de deux bolomètres de sensibilités différentes :

- le QFI/2 a un maximum de sensibilité à 300 GHz. Celle-ci diminue de moitié à 540 GHz. Le remplissage à l'hélium liquide du réservoir interne doit être effectué de façon hebdomadaire avec en outre un remplissage biquotidien à l'azote liquide d'un réservoir externe permettant la conservation de l'hélium.

- le QFI/4BI (acquis en 1997) présente un maximum de détection à 900 GHz. La sensibilité est réduite de moitié au-dessus de 1,5 THz et en dessous de 450 GHz. Ce détecteur présente un avantage au niveau de l'utilisation puisque ayant un réservoir à hélium liquide plus grand, le remplissage ne doit être réalisé que toutes les trois semaines et celui à l'azote liquide tous les deux jours.

Les caractéristiques techniques de ces deux bolomètres sont données dans le tableau n°4 :

<i>Type de bolomètre</i>	<i>QFI/2</i>	<i>QFI/4BI</i>
<i>Fréquence de sensibilité maximale</i>	300 GHz	900 GHz
<i>NEP optique/électronique</i>	$9 \times 10^{-13} / 3,3 \times 10^{-13} \text{ WHz}^{-1/2}$	$2,3 \times 10^{-12} / 3 \times 10^{-12} \text{ WHz}^{-1/2}$
<i>Réponse</i>	$3,3 \text{ kV W}^{-1}$	$1,3 \text{ kV W}^{-1}$

*Tableau n°4 : Caractéristiques des bolomètres*

Afin de diminuer la puissance du bruit aléatoire qui évolue comme l'inverse de la fréquence et d'augmenter ainsi la sensibilité du spectromètre, l'émission de la source est modulée en fréquence à environ 100 kHz. Un amplificateur à détection synchrone démodule le signal transmis par le bolomètre à la fréquence double (soit environ 200 kHz) ce qui conduit à une forme de raie analogue à la dérivée seconde du signal d'absorption. Dans la méthode classique, la constante de temps de l'amplificateur à détection synchrone correspond à plusieurs impulsions laser et c'est le signal d'absorption moyen qui est transmis au micro-ordinateur après conversion analogique digitale. Par la suite, nous appellerons cette méthode la « détection moyennée ». Elle peut-être appliquée pour la détection de molécules stables produites par photolyse laser, car bien que l'émission laser soit pulsée, leur concentration est quasi-stationnaire. En ce qui concerne la détection de molécules réactives à courte durée de vie, une autre technique de détection doit être mise en œuvre car leur concentration peut

varier considérablement entre deux impulsions laser. On utilise alors la « détection temporelle ».

### *d<sub>2</sub>. La détection temporelle*

Les molécules auxquelles nous nous intéressons sont qualifiées de réactives car elles ont une réactivité chimique très grande et donc une durée de vie courte. C'est pourquoi, lors de la production de telles espèces par photolyse laser, on peut observer après une impulsion laser la croissance puis la décroissance temporelle de leur absorption à fréquence fixe (ceci à condition que la constante de temps de la détection soit suffisamment faible) qui s'expliquent par la variation de leur concentration. De plus, la concentration des molécules réactives est en général inférieure à celle des molécules stables présentes dans le réacteur qui sont soit des produits de réactions secondaires soit des molécules de gaz précurseur. Il arrive fréquemment que des transitions d'espèces stables se trouvent à des longueurs d'onde voisines de celles des molécules réactives. Leur concentration étant plus importante, leur absorption est beaucoup plus intense et masque celle des molécules réactives en « détection moyennée ». Dans une expérience de photolyse laser pulsée, la visualisation d'une raie d'absorption de molécules réactives ne serait donc possible que pour des fréquences auxquelles les molécules stables n'absorbent pas. De plus, en « détection moyennée », on ne détectera que la valeur moyenne de l'absorption entre deux pulses laser, ce qui en cas de durée de vie très inférieure à la période de répétition du laser conduirait à une perte de sensibilité. Ce sont ces raisons qui nous ont conduit à mettre au point une détection dite « temporelle » pour observer les spectres d'espèces réactives produites par photolyse laser pulsée.

La détection temporelle comprend deux étapes réalisées pour une fréquence fixe de la source millimétrique :

Si l'on visualise, à fréquence fixe, la variation temporelle du signal à la sortie du détecteur ("absorption temporelle"), on observera la superposition d'un signal continu intense (dû à la fois aux ondes stationnaires et à l'éventuelle absorption d'une molécule stable) et d'un signal transitoire (absorption d'une molécule réactive) (figure n°3).

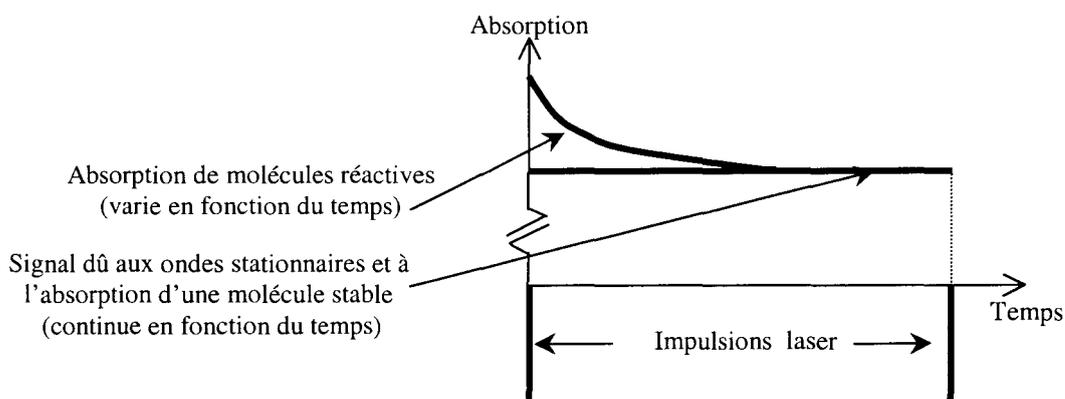


Figure n°3: Absorption temporelle

La première étape de la « détection temporelle » consiste à supprimer la composante continue du signal temporel afin de ne traiter par la suite que le signal transitoire (figure n°4a). Cette opération est réalisée grâce à un filtre « numérique » placé dans le programme d'acquisition des spectres.

La seconde étape consiste à moyennner (toujours grâce à une procédure informatique) le signal transitoire des molécules réactives dans un intervalle temporel appelé "porte" placé au maximum d'absorption (figure n°4a). On obtient alors une mesure de l'absorption de la molécule réactive qui sera associée à la fréquence de la source millimétrique à laquelle ont été effectuées ces opérations de traitement du signal (figure n°4b).

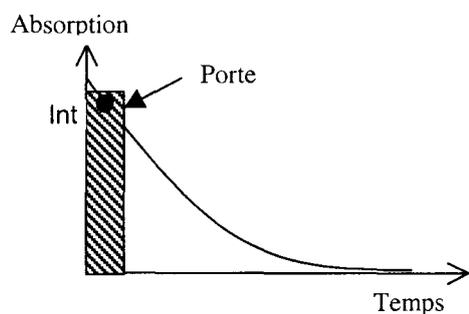


Figure 4a

Pour une fréquence fixe  $F$ , en moyennant le signal transitoire dans une porte, on obtient un point sur le diagramme de l'absorption de la molécule réactive en fonction de la fréquence.

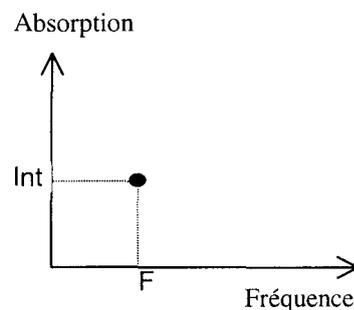


Figure 4b

Figure n°4: Deuxième étape de la détection temporelle

En reproduisant la même opération à chaque pas en fréquence lors d'un balayage, on peut visualiser le spectre de molécules réactives tout en supprimant les ondes stationnaires et l'absorption des molécules stables (figure n°5).

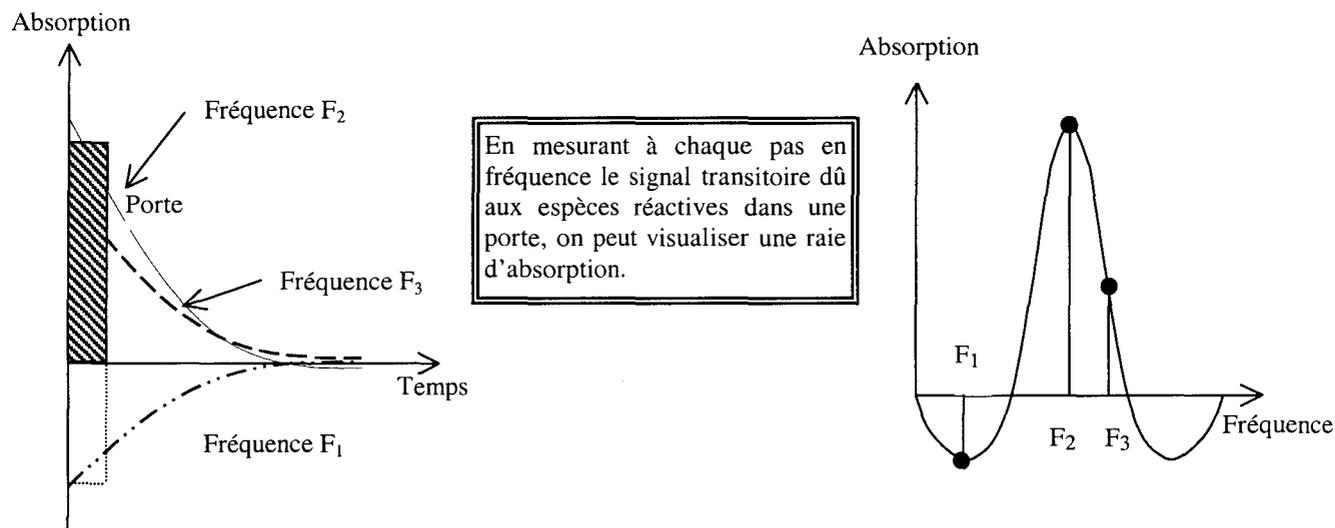
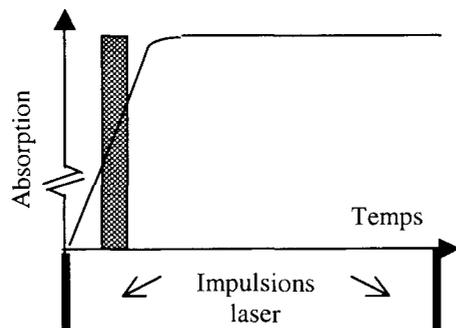
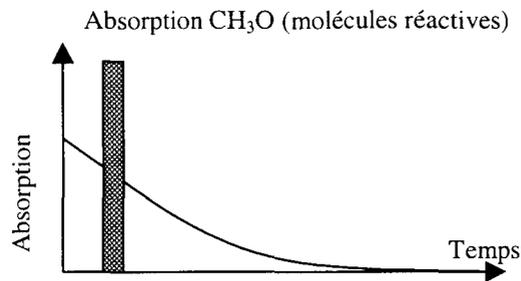


Figure n°5: Résultat de la détection temporelle

Le positionnement de la porte est une étape fondamentale pour la détection des espèces réactives, c'est pourquoi lors de la recherche d'un spectre, avoir une idée de la durée de vie de l'espèce est un atout important. Une porte mal placée peut être une des raisons pour lesquelles une molécule réactive n'est pas détectée.

Dans l'exemple présenté ci-dessous (observé lors de la photolyse de  $\text{CH}_3\text{ONO}$  pour produire  $\text{CH}_3\text{O}$  [Has97]), nous avons observé un signal d'absorption transitoire des molécules stables.



En réalité, les deux signaux sont superposés et l'intensité du signal de  $\text{CH}_3\text{O}$  est beaucoup plus faible que celle du signal de  $\text{CH}_3\text{ONO}$ .

A certaines fréquences, il est arrivé que le signal d'absorption des molécules stables soit superposé au signal d'absorption des molécules réactives, le second étant beaucoup plus faible que le premier. Comme déjà mentionné, la première étape de la détection temporelle consiste à filtrer le signal continu dû aux absorptions de molécules stables et à la présence des ondes stationnaires. Par contre, dans l'exemple ci-dessus, la partie transitoire du signal des molécules stables ne sera pas éliminée et deviendra un signal négatif. Comme ce signal est beaucoup plus intense que celui des molécules réactives, l'intégration numérique dans la porte, à chaque pas en fréquence, conduira à la visualisation de raies d'absorption inversées des molécules stables (figure n°6).

on visualise:  
 - une raie d'absorption de  $\text{CH}_3\text{O}$  (molécule réactive) qui paraît très faible.  
 - des raies d'absorption inversées de  $\text{CH}_3\text{ONO}$  (précurseur stable).

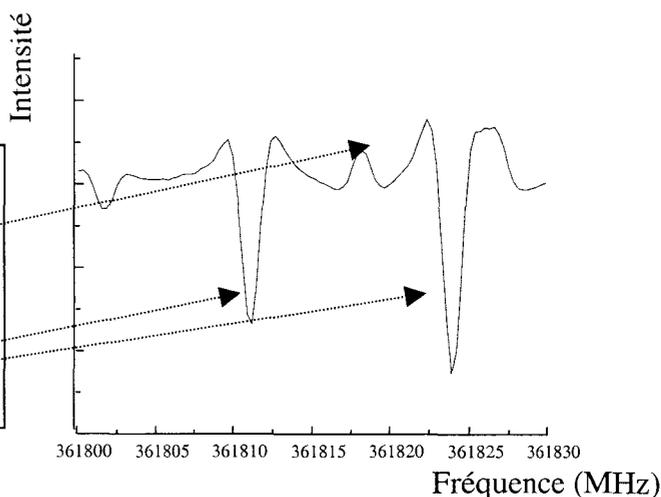
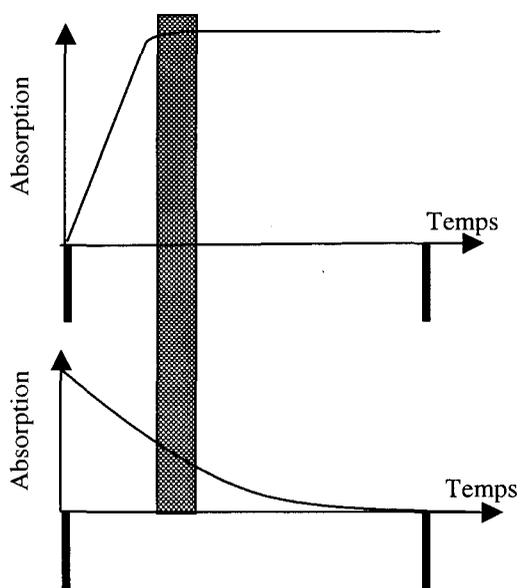


Figure n°6: Raies de  $\text{CH}_3\text{ONO}$  inversées et une raie de  $\text{CH}_3\text{O}$

Pour obtenir uniquement le spectre de  $\text{CH}_3\text{O}$ , il nous a suffi de déplacer la porte. En effet, nous avons constaté que le signal transitoire de cette molécule variait plus lentement que celui du précurseur stable. En déplaçant la porte de telle sorte que celle-ci se trouve dans la partie continue du signal des molécules stables, on retrouve une situation où l'intégration est efficace et les raies des molécules réactives apparaissent (figure n°7).



On visualise:  
- la raie d'absorption de  $\text{CH}_3\text{O}$  observée précédemment.  
- des raies d'absorption de  $\text{CH}_3\text{O}$  masquées auparavant.

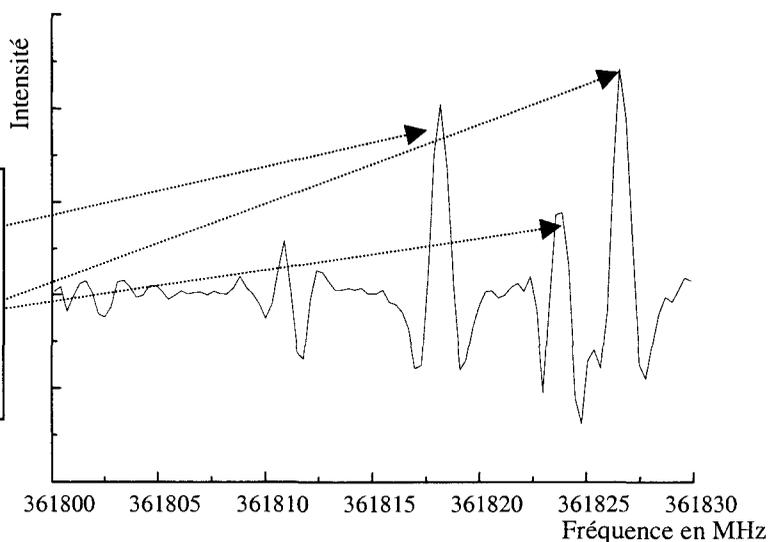


Figure n°7: Quelques raies du radical  $\text{CH}_3\text{O}$  obtenues avec une porte correctement positionnée

Certaines molécules réactives ont des durées de vie très différentes suivant l'état vibrationnel dans lequel elles se trouvent et les deux techniques de détection sont alors mises en œuvre. C'est, par exemple, le cas du radical SO [Bog97]. La mesure des transitions dans l'état fondamental de vibration a été réalisée par détection moyennée, le radical ayant alors une durée de vie de 190 ms. Par contre, pour les états de vibrations excités, la détection temporelle s'est avérée nécessaire (durée de vie de 280  $\mu$ s pour l'état  $v = 1$ ).

### **e. Mise en œuvre du protocole expérimental**

Afin de mesurer le spectre de rotation de molécules, des prévisions des fréquences de transition sont réalisées à partir des constantes moléculaires déterminées par calculs *ab initio* ou à partir de mesures effectuées dans les domaines infrarouge ou visible. Les prévisions obtenues nous renseignent sur le domaine spectral à explorer. Un balayage de plusieurs GHz est requis afin de rechercher un spectre similaire à celui prévu. Dès que des transitions apparaissent, des tests sont entrepris pour caractériser les molécules. On peut par exemple étudier le comportement des niveaux d'énergie en présence d'un champ magnétique pour mettre en évidence un éventuel effet Zeeman caractéristique d'une molécule paramagnétique grâce au solénoïde entourant la cellule. Il est également nécessaire de savoir si les molécules qui absorbent sont bien formées à partir du précurseur ; pour réaliser ce test, il suffit tout simplement de couper l'arrivée du précurseur. Lorsque l'espèce a été identifiée comme celle recherchée, on ajuste les conditions expérimentales. On varie, par exemple, la pression de façon à augmenter l'intensité des raies sans provoquer un élargissement trop important. Dans le cas où la molécule a été détectée grâce à la détection temporelle, on ajuste la position et la largeur de la porte. De plus, il est parfois nécessaire de jouer sur la fréquence des tirs laser en fonction de la durée de vie de la molécule tout en tenant compte du fait que positionnement de la porte et taux de répétition des tirs laser sont liés. L'optimisation des conditions expérimentales facilite la détection du spectre et en particulier la mesure de transitions de faible intensité.

Un autre point important pour le choix de la technique de détection est qu'il est préférable d'avoir une idée de la durée de vie de la molécule recherchée dans les conditions de pression et de température dans lesquelles nous la produisons. On peut éventuellement trouver cette information dans les travaux de recherche publiés si cette molécule a déjà été identifiée ou on peut extrapoler à partir de molécules de même type ayant déjà été étudiées.

## ***B. La nouvelle automatisation du spectromètre***

### **a. Les modifications**

Les premiers spectres rotationnels de molécules réactives produites par photolyse laser mesurés par notre équipe [Bog97], [Del98] ont été obtenus grâce au couplage d'un oscilloscope numérique Tektronix TDS 420 avec un ordinateur HP 9000-310. Le principe de traitement des données était différent de celui exposé précédemment : sur l'oscilloscope, nous disposions deux portes pour intégrer le signal d'absorption temporel préalablement moyenné sur plusieurs impulsions laser. La première était placée au maximum d'intensité après l'impulsion laser et la seconde sur la ligne de base juste avant l'impulsion suivante. Le résultat des deux intégrations était transmis à l'ordinateur qui en effectuait la soustraction. Cette opération permettait d'éliminer le signal continu correspondant aux ondes stationnaires et à une absorption éventuelle de molécules stables. Cette étape était réalisée pour chaque fréquence et permettait donc lors d'un balayage en fréquence, la mesure de spectres de molécules réactives. Malheureusement, le temps de transfert des données entre l'oscilloscope et l'ordinateur était assez important. En outre, pour l'exploitation des résultats expérimentaux, nous utilisons souvent le logiciel Peakfit afin de déconvoluer certaines raies ou le logiciel Excel pour réaliser certains documents. Pour ce faire, nous avons à convertir les fichiers HP en fichiers PC, opération pouvant s'avérer fastidieuse lorsque des dizaines de fichiers étaient à traiter. C'est donc afin d'optimiser les périodes d'utilisation du spectromètre que nous avons décidé de substituer au système précédent un micro-ordinateur plus rapide muni d'une carte d'acquisition destinée à remplacer l'oscilloscope numérique. De plus, nous avons constaté que la deuxième porte introduisait du bruit supplémentaire haute et basse fréquence. C'est pour cette raison que nous avons mis au point un système sans deuxième porte.

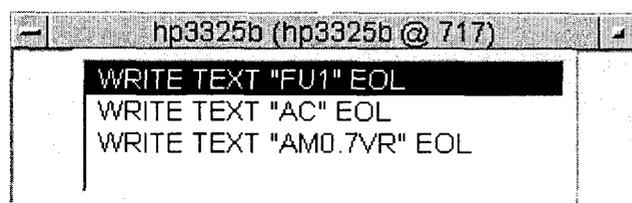
La carte d'acquisition que nous utilisons actuellement est une carte PCI-EZ série DT3001 fonctionnant sur PC équipé de Windows. Elle présente 16 entrées simples pouvant être utilisées comme 8 entrées différentielles. Elle comprend un convertisseur analogique/numérique permettant l'acquisition des données provenant dans notre cas de l'amplificateur à détection synchrone. Elle possède également deux entrées/sorties numériques/analogiques que nous utilisons pour déclencher les impulsions laser. Un counter-timer est également disponible pour contrôler le déroulement des programmes d'acquisition

(ce point sera expliqué en détail dans la suite du chapitre). La vitesse maximale d'échantillonnage à une voie est de 330 kHz et de 250 kHz dans le cas où plusieurs entrées sont utilisées. La vitesse de conversion analogique/numérique est de 200 kHz.

L'installation de la carte sur PC a nécessité la réécriture des programmes de pilotage du spectromètre initialement écrits en basic. Pour ceci, nous avons préféré le logiciel HP VEE qui facilite le contrôle de la carte d'acquisition et le traitement des données. Nous avons également profité de cette étape pour réorganiser certains programmes en tenant compte des remarques des utilisateurs.

## **b. Présentation du logiciel HP VEE**

"HP VEE" est un environnement visuel d'acquisition et de traitements des données avec interface graphique disponible sur PC et station Unix (HP 9000 et Sun). Le principe de programmation est simple : il s'agit de relier entre elles des icônes ayant des fonctions prédéfinies (exemple : l'icône "if/then/else" permettant de faire des tests de conditions ou l'icône "integer" qui offre à l'utilisateur la possibilité d'entrer un entier). Facile à assimiler, cette forme de programmation est de plus en plus utilisée par les scientifiques pour réaliser des tests de fonctionnement, de calibration ou de qualité, pour acquérir des données ou tout simplement pour piloter simultanément plusieurs appareils. En effet, il existe dans HP VEE des icônes "I/O" (figure n°8) facilitant l'automatisation des appareils en utilisant des ports standards comme les ports HP-IB (IEEE488), GPIO, RS 232...



### Exemple d'icône I/O :

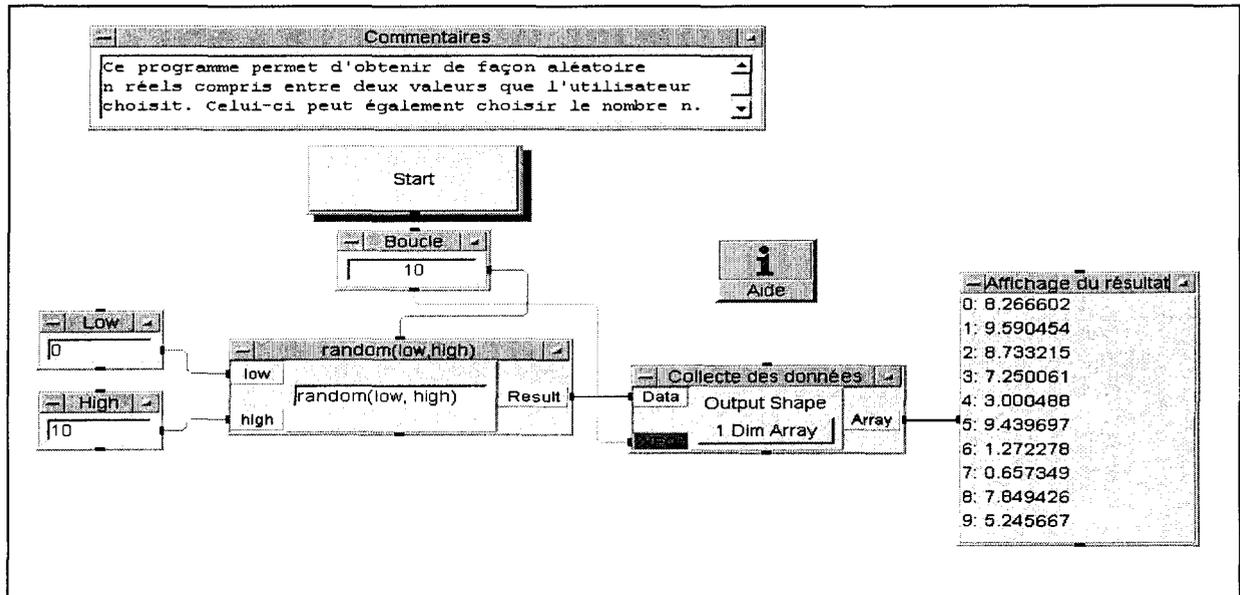
Celle-ci a été configurée pour contrôler un synthétiseur HP 3325b. Le programmeur a entré les commandes adaptées à l'intérieur de la boîte pour communiquer avec le synthétiseur.

*Figure n°8 : Exemple d'icône I/O du logiciel HP VEE*

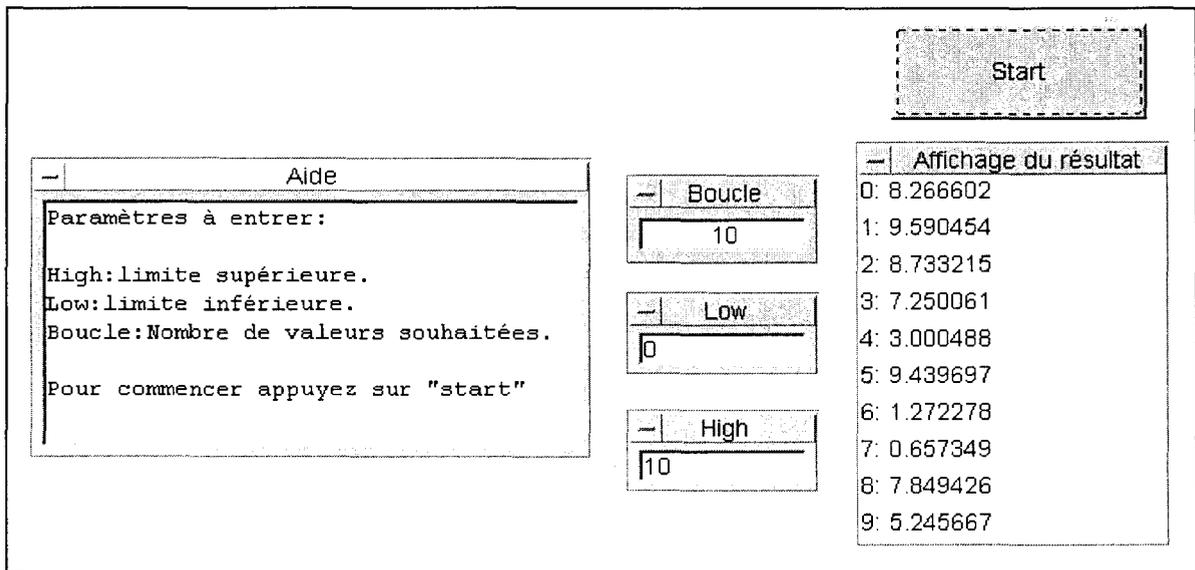
Un autre avantage de ce style de programmation est la création automatique d'une interface destinée à l'utilisateur. Le programmeur a bien entendu le choix des objets à placer dans cette "façade avant" et par conséquent, celui-ci n'y fait apparaître que les éléments nécessaires à la mise en œuvre du programme. Il peut également rendre conviviale et

attrayante la présentation puisqu'il a le choix des polices de caractères, des couleurs et que plusieurs accessoires (boutons, alarme, thermomètre...) sont à sa disposition.

Un exemple simple est présenté par la figure n°9 afin de mieux comprendre le principe de HP VEE.



**Fenêtre de programmation** : c'est dans cette partie normalement non visible par l'utilisateur que se trouve le programme.



**Fenêtre servant d'interface** entre le programme et l'utilisateur. On y trouve tous les éléments pour mettre en œuvre le programme.

Figure n°9 : Exemple de programme réalisé avec HP VEE

Le logiciel HP VEE a donc facilité la réécriture des programmes de contrôle du spectromètre et a permis de les rendre plus simples et plus rapides grâce aux nombreuses fonctions pré-programmées dont il dispose.

### **c. Les nouveaux programmes**

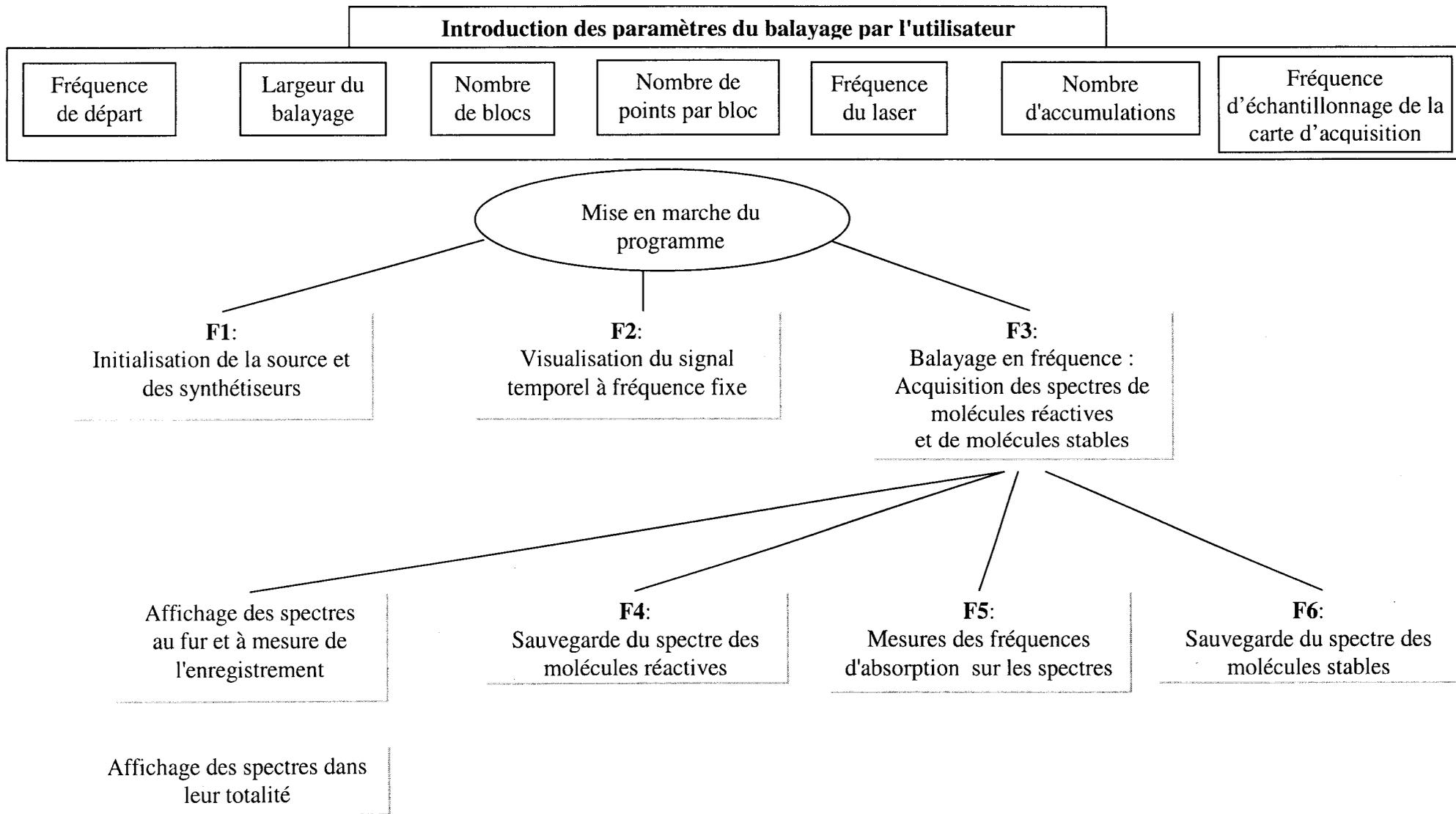
#### ***c<sub>1</sub>. Présentation générale***

Comme nous l'avons vu précédemment, la détection doit être adaptée au type de molécules recherchées d'où l'existence de deux programmes de balayage. Nous avons repris le principe de fonctionnement des anciens programmes écrits en Basic et nous les avons complétés et rendus plus performants.

Le premier programme appelé « Scanstable » a été conçu pour l'acquisition de spectres de molécules stables. Le second nommé « Laserscan » permet la mesure de spectres de molécules réactives produites par photolyse laser et simultanément celui des molécules stables présentes dans le réacteur (figure n°10). Le principe de fonctionnement de « Scanstable » ne sera pas décrit puisque ce programme est repris et mis en œuvre sous forme d'une procédure dans « Laserscan ». La première image du programme auquel l'utilisateur peut avoir accès est donnée par la figure n°11. A première vue, le programme paraît simple mais en fait la majorité des boîtes contient d'autres boîtes et ainsi de suite. On peut faire l'analogie avec un autre type de programmation dans lequel le programme serait divisé en sous-programme contenant des procédures ou encore des fonctions.

Les principales fonctions du programme sont les suivantes (figure n°12) :

- Balayage en fréquence de la source
- Acquisition des données pour chaque point en fréquence
- Fonction oscilloscope (absorption temporelle à une fréquence fixe)
- Visualisation des spectres
- Sauvegarde des données
- Mesure des fréquences de transitions



*Figure n°10 : Algorithme du programme « Laserscan »*

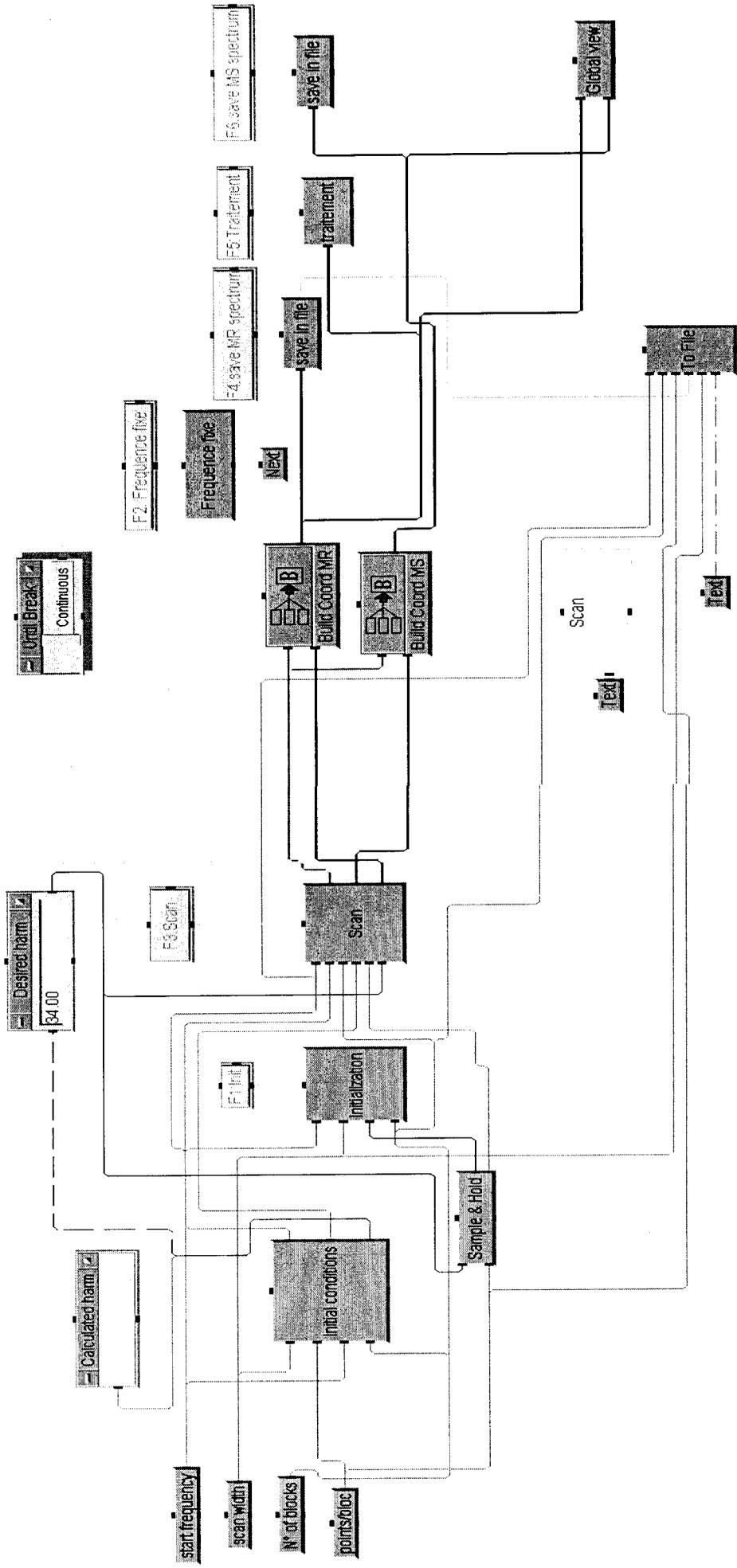


Figure n° 11: Programme « Laserscan » réalisé avec le logiciel HP Vee

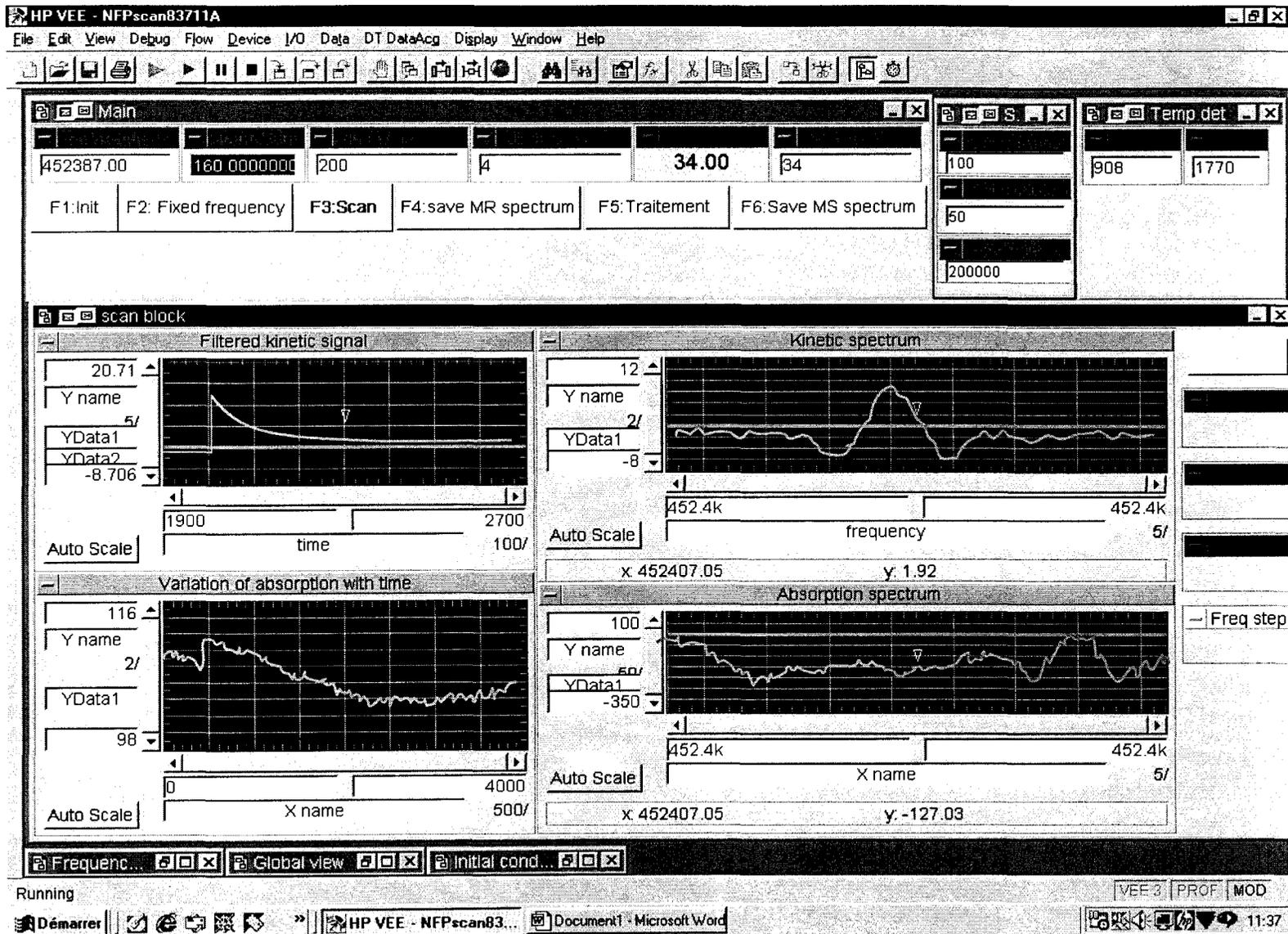


Figure n°12: Interface utilisateur du programme « Laserscan »

L'opérateur trouve sur l'interface utilisateur un menu qui lui donne accès aux différentes fonctions (figure n°13). Ainsi, il peut choisir d'observer le signal à une fréquence fixe, comme il pourrait le faire avec un oscilloscope numérique (bouton « F2 : Fréquence fixe »). Il a également la possibilité d'effectuer certains réglages sur le spectromètre (alignement source-détecteur, laser) avant le démarrage d'un balayage, il lui suffit d'actionner la touche « F1 : Init » qui aura pour effet de déplacer la fréquence de la source à la valeur entrée comme fréquence de départ.

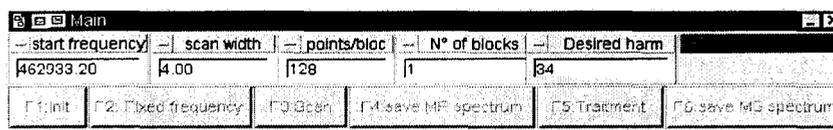


Figure n°13: Menu du programme « Laserscan »

Le but de ces programmes étant l'acquisition de spectres, la touche « F3 : Scan » démarre le balayage en fréquence.

### c<sub>2</sub>. Balayage en fréquence

Comme déjà expliqué (chapitre I. A. a. a<sub>2</sub>), la fréquence de la source micro-onde est stabilisée sur une valeur définie par référence à deux synthétiseurs. Leur programmation permet donc le contrôle direct de cette fréquence à partir d'un micro-ordinateur. En faisant varier la fréquence du synthétiseur Hewlett-Packard autour de 10 MHz et en laissant fixe la fréquence de l'autre synthétiseur, on réalise un balayage de la source limité à 50 MHz par la bande passante de l'amplificateur sélectif. Néanmoins, il est possible d'effectuer des balayages plus étendus en découpant l'intervalle de fréquence total à explorer en blocs de largeur maximale 50 MHz. Lors du passage d'un bloc à un autre, il y a une modification de la fréquence du synthétiseur référence (Giga ou Kvarz).

Le calcul des fréquences des synthétiseurs est réalisé par l'ordinateur en fonction des divers paramètres entrés par l'utilisateur et qui sont :

- La fréquence de départ du balayage :  $F_D$
- Le nombre de blocs :  $n$
- La largeur totale du balayage :  $L$   
 $L/n$  correspond donc à la largeur d'un bloc qui ne doit pas dépasser 50 MHz
- Le nombre de points par bloc :  $P$   
 $L/(n \times P)$  correspond à l'incrément en fréquence lors du balayage.

Une fois les données introduites, l'harmonique du synthétiseur référence (Giga ou Kvarz) est calculée d'après l'équation ci-dessous :

$$N = \text{int} \left[ \frac{\left( F_D + \left( \frac{L}{2n} \right) \right) - 320}{F_{\text{synthmaxi}}} \right]$$

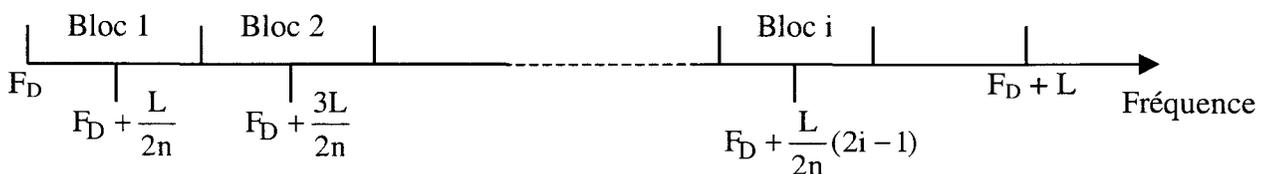
Le chiffre 320 correspond à  $F_{HP} \times 32$ , la fréquence du synthétiseur HP étant normalement égale à 10 MHz au milieu d'un bloc.

$F_{\text{synthmaxi}}$  est la fréquence à laquelle le synthétiseur référence a le plus de puissance (par exemple, 15 GHz pour le Giga).

Le calcul du rang d'harmonique  $N$  n'est exécuté qu'une seule fois pour la totalité du balayage. Cette valeur entre dans le calcul de la fréquence du synthétiseur référence. Toutefois, en cas de problème avec la stabilisation de la source, l'utilisateur a la possibilité de choisir une harmonique différente de celle calculée.

La détermination de la fréquence du synthétiseur référence se produit à chaque début de bloc d'après l'équation :

$$F_{\text{synth}} = \frac{\left( F_D + \frac{L}{2n} (2i - 1) - 320 \right)}{N}$$



$i$  variant de 1 à  $n$  ( $n$  : nombre de blocs).

Quant à la fréquence du synthétiseur HP, c'est elle qui permet le balayage de la source dans chaque bloc. Elle est donc calculée P fois par bloc (P étant le nombre de points par bloc) suivant la relation :

$$F_{HP}^j = \frac{(F_{DBloc} + j \times \frac{L}{nP} - NF_{synth})}{32}$$

j incrément variant de 0 à (P-1).

$F_{DBloc}$  correspond à la fréquence de départ d'un bloc, valeur également déterminée par l'ordinateur.

Dans les procédures de calcul, les fréquences des synthétiseurs sont arrondies en tenant compte du pas minimum de variation de leurs fréquences. Ainsi la fréquence du synthétiseur HP est calculée à  $10^{-3}$  Hz près et celle du synthétiseur Giga à  $10^{-1}$  kHz près. La fréquence de la source micro-onde est déterminée grâce à ces deux données, ce qui garantit une grande précision sur cette valeur sauvegardée par l'ordinateur.

Les fréquences calculées sont transmises aux synthétiseurs par un bus de données IEEE commandé par des sous-programmes (toujours présentés sous forme d'icône) dont disposent le logiciel HP VEE. Avant de lancer le balayage d'un bloc, l'utilisateur a la possibilité de vérifier que la source est correctement stabilisée. En effet, lors d'un saut en fréquence du synthétiseur référence, un saut de phase peut se produire et engendrer une discontinuité dans toute la boucle de stabilisation. C'est pourquoi à chaque début de bloc, c'est-à-dire à chaque changement de fréquence du synthétiseur Giga ou Kvarz, le programme marque une pause pour permettre un contrôle de la stabilisation et le cas échéant, une intervention manuelle au niveau du mélangeur. Le programme ne redémarre pas l'acquisition des données tant que la touche « OK » (figure n°12) n'est pas actionnée.

### ***c3. L'acquisition et le traitement des données***

Deux autres fonctions très importantes de ce programme sont l'acquisition et le traitement des données à chaque point en fréquence. Pour ce faire, les deux techniques de détection (détecteurs moyennés et temporels) peuvent être menées en parallèle. Le principe de la procédure d'acquisition est présenté sur la figure n°14.

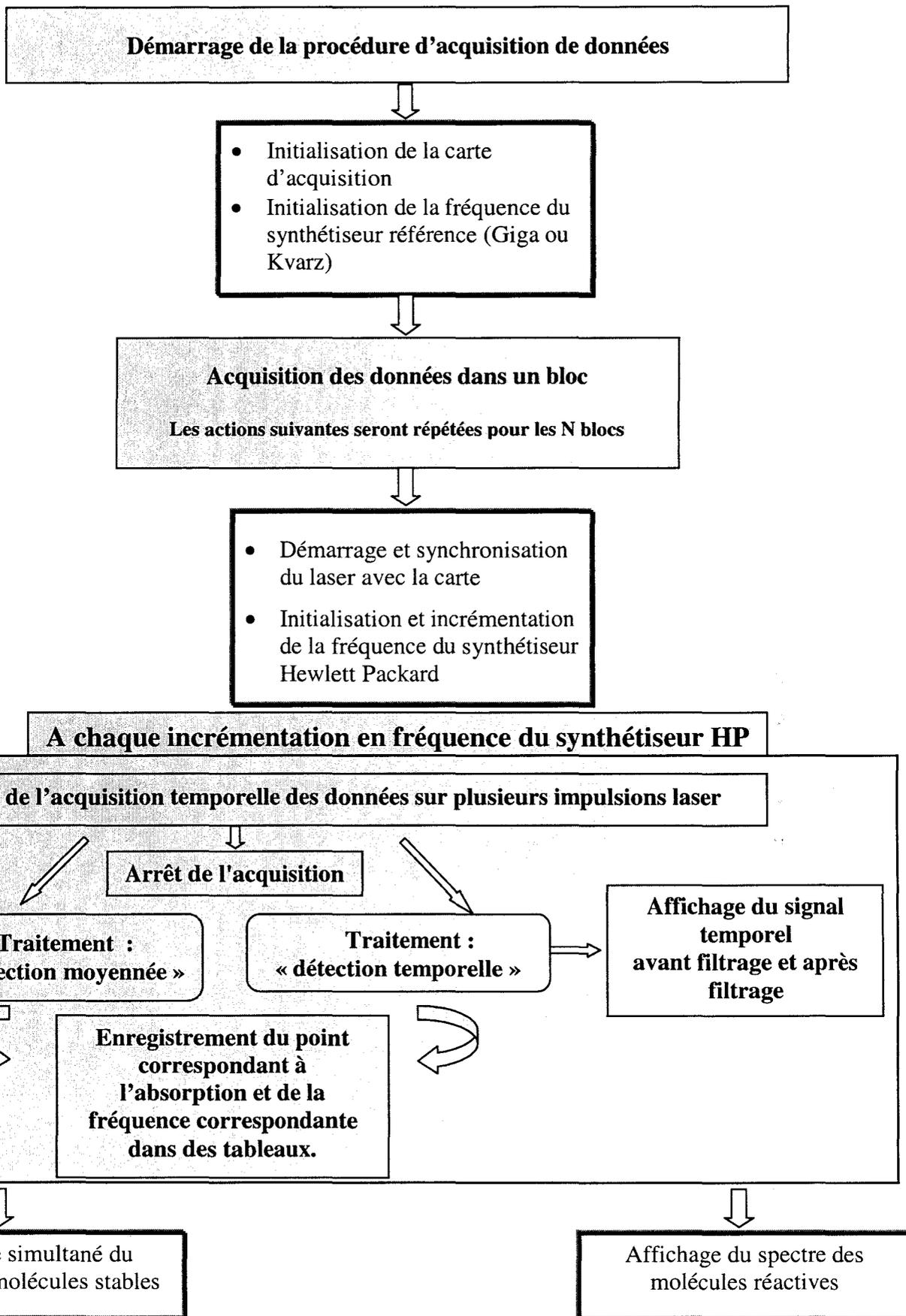
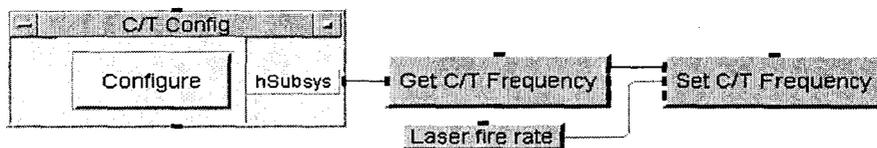


Figure n°14: Algorithme de la procédure d'acquisition des spectres

La détection temporelle étant basée sur la nature pulsée du laser à excimère, il est donc nécessaire de synchroniser l'acquisition avec les impulsions laser. Il est possible de déclencher automatiquement le laser à partir de la carte d'acquisition. En effet, le laser dispose de plusieurs modes de déclenchement dont un mode de déclenchement extérieur. Pour l'activer, il suffit de lui envoyer un signal positif d'amplitude comprise entre 5 V et 24 V.

Nous nous sommes servis de l'horloge interne de la carte pour envoyer ce type de signal au laser. Cette automatisation du laser est réalisée grâce à plusieurs icônes (ou sous-programmes) du logiciel HP VEE conçues pour dialoguer avec l'horloge interne de la carte. Ces sous-programmes permettent de synchroniser le laser au début de chaque bloc afin d'éviter tout décalage dans l'acquisition des données lors du changement de fréquence de la source plus long lors d'un changement de bloc.

C'est l'agencement des boîtes de la figure n°15 qui permet de contrôler le déclenchement du laser et la fréquence des tirs. Les icônes arborant les lettres C/T (counter/timer) sont utilisées pour communiquer avec l'horloge interne de la carte. La fréquence du laser est un des paramètres introduits par l'utilisateur au début du balayage.



*Figure n°15 : Icônes de contrôle de l'horloge interne de la carte*

Le principe de la procédure d'acquisition du programme est de recueillir les données transmises par l'amplificateur à détection synchrone et de les traiter numériquement. Le transfert du signal de l'amplificateur au micro-ordinateur est réalisé par l'intermédiaire de la carte d'acquisition. Lorsque l'utilisateur active la partie balayage du programme, la première action est la configuration de la carte à partir de la fréquence d'échantillonnage saisie par l'utilisateur (celle-ci change rarement et reste celle enregistrée par défaut soit 200 kHz) ainsi que le nombre total de points que celle-ci doit accumuler pour une fréquence fixe de la source.

Ce nombre de points est calculé par le programme en fonction de plusieurs données saisies par l'utilisateur. La procédure est la suivante :

A chaque point en fréquence, le signal d'absorption temporel est accumulé sur plusieurs impulsions laser. Avant de lancer le programme, l'utilisateur doit indiquer : le nombre d'accumulations ( $N_L$ ), la fréquence des tirs laser  $F_L$  et la fréquence d'échantillonnage de la carte d'acquisition  $F_c$ .  $N_L$  correspond au nombre d'impulsions laser sur lequel l'utilisateur désire accumuler le signal d'absorption temporel. A partir de ces valeurs, l'ordinateur calcule le nombre total de points (NPT) à accumuler sur  $N_L$  impulsions laser :

$$NPT = \frac{F_c}{F_L} \times N_L$$

La résolution du signal temporel est donc fixée par le nombre d'accumulations et la fréquence de la carte. La valeur de  $N_L$  est fixée selon l'intensité du signal observé mais dépasse rarement 100 à cause du temps d'acquisition nécessaire.

Lorsque la carte a été configurée et le laser déclenché, l'acquisition peut commencer. A chaque point en fréquence, la collecte des données par la carte est contrôlée par deux icônes « Startacq » et « Stopacq ». Une fois le signal temporel accumulé, celui-ci est traité dans deux autres procédures pour obtenir les deux spectres souhaités (moyenné et cinétique).

En ce qui concerne le spectre des molécules stables, le signal va être réduit à un point proportionnel à la moyenne de l'intensité du signal à une fréquence fixe. Cette étape est réalisée à chaque pas en fréquence lors du balayage. L'association d'une fréquence de la source à une intensité d'absorption aboutit à un point qui est affiché à l'écran et transmis à un tableau en vue d'une utilisation ultérieure.

Le traitement numérique subit par le signal temporel pour visualiser le spectre des molécules réactives est plus compliqué. Comme nous l'avons expliqué au chapitre 1. A. d., il est d'abord nécessaire de filtrer numériquement le signal temporel afin d'éliminer les signaux dus aux absorptions de molécules stables et aux ondes stationnaires. Pour ce faire, nous utilisons des fonctions disponibles dans HP VEE : transformée de Fourier, transformée de Fourier inverse et des filtres en fréquence. Grâce à ces outils, il est également possible de filtrer les bruits haute et basse fréquence. Le bruit basse fréquence est dû aux variations des ondes stationnaires dans la cellule non éliminées lors du premier moyennage. En cas d'apparition de bruit perturbant la détection pendant l'acquisition temporelle, l'utilisateur a la possibilité de

changer les fréquences de coupure de ces filtres en modifiant leur contenu dans le programme. Lors d'un balayage en fréquence, on visualise simultanément le signal temporel filtré et celui non filtré (figure n°12). Le filtrage numérique du bruit peut s'avérer très utile lors de la recherche de transitions de faibles intensités ce qui contribue donc à améliorer la sensibilité du spectromètre.

Après le filtrage, le signal est moyenné numériquement dans une porte dont la position a été préalablement définie par l'utilisateur. Pour déterminer la position optimale de la porte, l'utilisateur peut, en calant la source sur une fréquence d'absorption, utiliser la procédure « fréquence fixe » pour observer le signal d'absorption temporel comme sur un oscilloscope. Finalement, le résultat du moyennage numérique est stocké dans un tableau avec la fréquence correspondante et le point obtenu est affiché simultanément.

L'acquisition simultanée des deux spectres (moyenné et cinétique) est une nouveauté dans les programmes d'automatisation. Un avantage majeur est de pouvoir les comparer en temps réel ce qui permet une identification quasi immédiate des transitions qui correspondent aux molécules réactives même dans le cas où la position des portes n'aurait pas été optimisée comme c'est souvent le cas lors d'une première recherche. En effet, l'apparition d'une transition sur les deux spectres à la même fréquence permet d'affirmer que celle-ci correspond à l'absorption de molécules stables sauf si celle-ci est de faible intensité sur le spectre de molécules stables et de forte intensité sur l'autre. Avec l'ancien système (oscilloscope-ordinateur HP), il fallait, par exemple, pour vérifier qu'une transition correspondait effectivement à celle d'une molécule réactive balayer la même gamme de fréquence en détection moyennée afin d'examiner toutes les transitions sur lesquelles on avait des doutes ou réaliser un balayage plus court centré sur la raie à tester. Refaire un balayage en détection temporelle en déplaçant la porte était une autre alternative. L'acquisition simultanée des deux spectres contribue donc à l'optimisation du temps d'utilisation du spectromètre puisque le temps d'investigation a été réduit d'un facteur 2. De plus, nous avons comparé les temps d'acquisition du nouveau et de l'ancien système (ordinateur HP-oscilloscope) : Nous avons constaté que le nouveau système est deux fois plus rapide que l'ancien. Globalement, nous avons donc gagné un facteur 4 au niveau du temps.

Pendant le balayage, l'utilisateur n'observe que le résultat de l'acquisition pour le bloc en cours. Mais à la fin, il a la possibilité d'obtenir une vision globale des deux spectres et de

modifier les paramètres d'affichage (taille, position du pointeur pour mesurer approximativement la position d'une raie,...).

Une fois l'acquisition terminée, une sauvegarde des résultats ainsi qu'une mesure des fréquences de transition sont proposées à l'utilisateur.

### *c.4. Mesures des fréquences de transition*

Il existe dans le programme une procédure qui permet de mesurer les fréquences de transition aussitôt la partie acquisition terminée. La fréquence centrale de la raie est calculée à partir de la position du barycentre de son profil [Cor94]. Afin d'être en mesure de traiter les spectres comportant plusieurs raies, le pointage des profils d'absorption reste sous contrôle de l'utilisateur. Celui-ci dispose de deux pointeurs mobiles permettant de sélectionner la partie du spectre à traiter.

### *c.5. Les autres programmes*

Nous avons repris plusieurs procédures de ce programme principal pour réaliser d'autres petits programmes très utiles pour le traitement des spectres. Ainsi, il nous est possible de comparer plusieurs spectres correspondant à la même gamme de fréquence ce qui peut s'avérer très utile pour constater l'effet de certains paramètres sur les raies (comme par exemple la variation de la pression). Parfois, nous comparons également deux spectres enregistrés dans les mêmes conditions pour identifier certaines transitions tellement faibles qu'elles peuvent être confondues avec des pics de bruit. Il arrive que l'opérateur ne souhaite pas mesurer les fréquences immédiatement et préfère stocker les résultats de l'acquisition pour un traitement ultérieur. La procédure de mesure de fréquence a donc été reprise sous la forme d'un programme indépendant du programme « Laserscan » offrant ainsi la possibilité à l'utilisateur d'effectuer des mesures après l'arrêt du programme principal.

Pour conclure, nous avons réalisé de nombreux tests sur le programme en nous référant à des transitions du radical SO [Bog97] précédemment mesurées dans notre laboratoire. Ces

vérifications ont été réalisées en plusieurs étapes puisqu'elles portaient sur diverses parties du programme : contrôle des synthétiseurs et de leurs fréquences, synchronisation des tirs lasers et de l'acquisition, mesure de fréquence, sauvegarde des fichiers...

Finalement, la nouvelle organisation des programmes d'automatisation du spectromètre ainsi que leur réécriture avec le logiciel HP VEE a été positive à deux niveaux :

- Au niveau du temps : nous avons pu constater un gain de temps égale à un facteur 4.
- Au niveau sensibilité : nous avons pu grâce à l'emploi de filtres et de moyennages numériques éliminer le bruit haute et basse fréquence et observer ainsi des transitions avec un rapport signal / bruit très faible, ce qui n'aurait pas été possible avec l'ancienne configuration.

C'est donc avec cette nouvelle configuration du spectromètre que nous avons entrepris la recherche des spectres de rotation des radicaux CBr et HCBBr.

# *Chapitre 2*

## **Chapitre II. Etude du spectre de rotation des radicaux CBr et HCB**

### *A. Introduction*

#### **a. Intérêt de l'étude de CBr**

Les radicaux sont présents dans l'atmosphère comme intermédiaires réactionnels. Leur identification facilite la compréhension des différents processus physico-chimiques comme les cycles moléculaires (ex : le cycle du chlore ou du soufre). De plus en plus d'études sont menées sur les différents cycles moléculaires jouant un rôle dans la destruction de la couche d'ozone comme par exemple ceux du chlore et du brome. Le brome est présent dans l'atmosphère en quantité inférieure à celle du chlore. Cependant, il est 40 à 100 fois plus efficace que le chlore pour détruire l'ozone dans la stratosphère. L'identification des radicaux bromés formés dans l'atmosphère devrait donc permettre d'améliorer les connaissances sur ce processus. Les précurseurs photolytiques (les trihalométhanes:  $\text{CBr}_3\text{H}$ ,  $\text{CCl}_2\text{BrH}$ ,  $\text{CBr}_2\text{ClH}$ ) permettant l'apparition de ces radicaux sont présents dans l'atmosphère et ont des origines anthropogéniques mais aussi biogéniques contrairement au chlorofluorocarbones (CFC). Les trihalométhanes (THMs) peuvent être formés dans l'eau potable par les procédés de traitement des eaux. Les désinfectants ajoutés à l'eau pour tuer les microorganismes responsables de certaines maladies contiennent des molécules chlorées. Celles-ci réagissent avec les composants organiques naturels présents dans l'eau pour former des THMs ou d'autres sous-produits de désinfection (DBPs : disinfection byproducts). Les THMs produits sont par exemple, le bromodichlorométhane, le chlorodibrométhane, le chloroforme ou le bromoforme. Ces molécules ont des effets négatifs sur la santé et plusieurs entreprises de purification des eaux proposent aujourd'hui des filtres pour les éliminer. De plus, le bromoforme est utilisé comme solvant dans le secteur pharmaceutique ou comme agent de polymérisation. On peut également le trouver dans des engrais ou des pesticides. Les THMs

sont également présents dans les extincteurs [But98]. Une origine plus naturelle de la présence du bromoforme dans l'atmosphère peut s'expliquer par sa production par des macroalgues de zones tempérées [Gsc85], par des microalgues des zones glacières [Stu92] et par d'autres sources planctoniques [Cla88]. Les concentrations les plus élevées de bromoforme ont été mesurées au niveau des zones de production côtières et dans des eaux peu profondes [Yok97]. La répartition géographique du bromoforme dans l'atmosphère n'est donc pas uniforme.

La photolyse du bromoforme conduit à la production simultanée de plusieurs radicaux dont CBr et HCB. En ce qui concerne le radical CBr, peu d'études spectroscopiques ont été réalisées à ce jour. Par conséquent, afin d'enrichir les bases de données sur ce radical, nous avons décidé de mesurer, pour la première fois, son spectre millimétrique. En outre, mesurer le spectre de CBr constitue une étape préliminaire à l'étude du spectre de HCB pour lequel les connaissances spectroscopiques sont également limitées. En effet, cela permettra d'éliminer les raies de ce radical et de faciliter ainsi l'identification des transitions rotationnelles de HCB.

HCB fait partie des méthylecarbènes (comme par exemple  $\text{CH}_2$ ,  $\text{HCCl}$ ) qui sont des intermédiaires réactionnels importants lors de synthèses de produits organiques, dans la chimie atmosphérique ou encore dans la chimie de la combustion. Par exemple, le bromoforme est très largement utilisé dans l'industrie chimique ou en agriculture ; or en s'évaporant dans l'atmosphère, il réagit avec les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}$ ). Lors de ce processus, il y a perte d'un atome d'hydrogène et des espèces comme par exemple HCB (le bromométhylène) apparaissent. Or très peu de recherches ont été réalisées sur ce radical. Ceci peut s'expliquer par le fait que toute étude spectroscopique même sur le plus simple des carbènes s'avère très compliquée.

## **b. Etudes antérieures**

### ***b<sub>1</sub>. Etude bibliographique de CBr***

En 1961, Simons et Yarwood [Sim61] ont observé pour la première fois CBr qu'ils avaient produit par photolyse par lampes flash de trihalométhanes. Ils purent ainsi mesurer avec une résolution assez faible le spectre électronique de ce radical autour de 300 nm. Ils

observèrent deux bandes de forte intensité et deux autres bandes plus faibles qu'ils attribuèrent respectivement aux bandes 0-0 et 1-1 des états  ${}^2\Delta_{5/2} \leftarrow {}^2\Pi_{3/2}$  et  ${}^2\Delta_{3/2} \leftarrow {}^2\Pi_{1/2}$ . Ils proposèrent également une explication du processus réactionnel permettant la production de radicaux CBr. Deux ans plus tard, Dixon et col. [Dix63] réalisèrent de nouvelles mesures des transitions électroniques précédemment attribuées à CBr mais avec une plus grande précision. La plus grande sensibilité de leur spectromètre leur permit d'observer le spectre rovibronique du radical et donc d'obtenir les valeurs des constantes B et D. Ils mirent en évidence un fort couplage spin-orbite :  $A \approx 466 \text{ cm}^{-1}$ . Les mesures réalisées à cette époque n'ont pas permis de différencier les deux espèces isotopiques du brome,  ${}^{79}\text{Br}$  et  ${}^{81}\text{Br}$ , présents en concentrations sensiblement égales. Leur étude a confirmé que l'état électronique fondamental de CBr était effectivement un état  ${}^2\Pi_{1/2}$ .

En 1969, Tyerman [Tye69] attribua les mesures précédentes à des transitions entre les états  ${}^2\Sigma$  et  ${}^2\Pi$ .

Quant au premier spectre infrarouge, il fut mesuré par Marr et col. [Mar97] au moyen de la spectroscopie d'absorption par diodes laser. Les transitions ont été mesurées entre  $680 \text{ cm}^{-1}$  et  $760 \text{ cm}^{-1}$  et pour la première fois CBr a été produit par photolyse laser du bromoforme à 193 nm, la source UV mise en œuvre était un laser à excimère. Ils ont identifié plus de 600 transitions. Grâce à la haute sensibilité de leur spectromètre, ils ont déterminé de nouvelles constantes spectroscopiques et ont mis en évidence les deux espèces isotopiques du brome.

### ***b<sub>2</sub>. Etude bibliographique de HCB***

Les carbènes ont intrigué les chimistes pendant des décennies et ont fait l'objet de nombreux ouvrages scientifiques [Kir71], [Jon81], [Mos75]. Ces espèces possèdent deux états électroniques très proches et leurs propriétés chimiques diffèrent suivant l'état dans lequel elles sont [Scu85]. De nombreuses études ont été menées afin de déterminer la géométrie, la multiplicité de l'état fondamental électronique et l'énergie entre les deux états électroniques singulet et triplet les plus bas en énergie. Après le radical méthylène, ce sont les monohalocarbènes comme HCCl, HCF ou HCB qui ont été l'objet des plus nombreux calculs ab initio. En ce qui concerne HCB, Bauschlicher et col. [Bau77] ont été les premiers à examiner la structure des états électroniques triplet et singulet. Ils ont déterminé la géométrie

et les fréquences de vibration pour les deux états. Dans les années qui ont suivi, les autres calculs réalisés par différentes méthodes ont apporté des informations supplémentaires notamment sur l'intensité des transitions infrarouges, le moment dipolaire et ont permis d'améliorer la précision sur l'énergie entre les deux états électroniques triplet et singulet les plus bas. Des calculs ab initio ont également été réalisés sur les ions  $\text{HCB}^+$  [Li98] concernant sa structure et son spectre vibrationnel.

Peu d'études expérimentales ont été réalisées sur HCB. En 1994, Xu et col. [Xu94] ont produit pour la première fois le radical par pyrolyse de  $\text{BrCH}_2\text{COBr}$  et l'ont détecté par fluorescence induite par laser. Ils ont identifié le radical par comparaison du spectre obtenu avec celui de  $\text{HCCl}$  mieux connu à l'époque. Afin de confirmer leurs résultats, ils ont également étudié le spectre de DCB.

Chang et Sears [Cha96] ont mesuré par spectroscopie d'absorption le spectre électronique de HCB entre  $12760\text{ cm}^{-1}$  et  $12850\text{ cm}^{-1}$ . Ils ont observé la structure rotationnelle de la bande  $\tilde{\text{A}}^1\text{A}''(0,2,0) \leftarrow \tilde{\text{X}}^1\text{A}'(0,0,0)$  ( $K_a = 0 \leftarrow -1$ ) pour  $\text{HC}^{79}\text{Br}$  et  $\text{HC}^{81}\text{Br}$ .

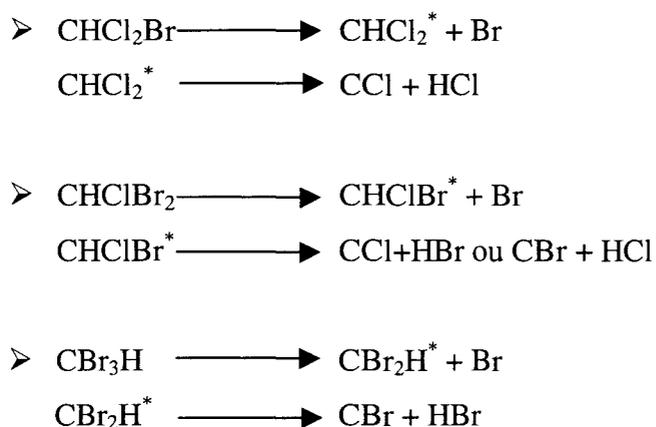
En 1998, Marr et col. [Mar98] ont mesuré une partie du spectre visible de HCB avec une très grande résolution. Ils ont ainsi identifié la transition  $\tilde{\text{A}}^1\text{A}'' \leftarrow \tilde{\text{X}}^1\text{A}'$  observée par spectroscopie d'absorption à l'aide d'un laser Saphir-Titane. Les bandes  $2_0^1$  de HCB ( $\nu_0 = 11957\text{ cm}^{-1}$ ) et  $2_0^2$  de DCB ( $\nu_0 = 12349\text{ cm}^{-1}$ ) ont été observées pour chaque espèce isotopique du brome.

### **c. Production de CBr et HCB par photolyse laser**

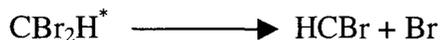
Dans le cadre de nos recherches, les deux radicaux ont été produits par photolyse laser du bromoforme  $\text{CBr}_3\text{H}$  à 193 nm.

Le processus de formation de CBr par photolyse n'est pas encore très bien connu. Simons et col. [Sim61] ont été les premiers à proposer une explication du mécanisme de photolyse. Lors de leurs recherches, les radicaux ont été produits par photolyse de polyhalométhanés ( $\text{CHCl}_2\text{Br}$ ,  $\text{CHClBr}_2$ ,  $\text{CHBr}_3$ ). Leur étude a montré que si l'énergie

absorbée par ces molécules dépasse une valeur donnée alors des décompositions unimoléculaires telles que celles exposées ci-dessous se produisent :



La production de HCB<sub>r</sub> à partir du bromoforme pourrait être due à une autre voie de décomposition :



## ***B. Etudes théoriques préliminaires***

### **a. Caractéristiques spectrales de CBr**

#### ***a<sub>1</sub>. Rappels***

Avant de présenter les niveaux d'énergie de CBr et HCB<sub>r</sub>, il paraît utile d'introduire les différents nombres quantiques et les différentes notations susceptibles d'intervenir (tableau n°5).

On note *z* l'axe internucléaire et *Z* un axe fixe de l'espace.

	<i>Module</i>	<i>Projection/z</i>
Moment orbital électronique <b>L</b> *	L	$\Lambda$
Spin électronique <b>S</b>	S	$\Sigma$
Rotation des noyaux <b>R</b>	R	--
Moment cinétique orbital <b>N = R + L</b>	N	$\Lambda$
Moment cinétique total <b>J = N + S</b> (hors spin nucléaire)	J	$\Omega = \Sigma + \Lambda$
Spin nucléaire <b>I</b>	I	$\Omega_I$
Moment cinétique total <b>F = J + I</b> (avec le spin nucléaire)	F	$\Omega_F = \Omega + \Omega_I$

\* La notation en caractère gras correspond aux opérateurs

Tableau n°5 : Les différents nombres quantiques utilisés pour définir les niveaux d'énergie

Dans le cas où  $\Lambda \neq 0$  et  $\Sigma \neq 0$ , les différents opérateurs introduits dans le tableau n°5 peuvent être représentés vectoriellement dans l'espace de la manière suivante [Tow75] (figure n°16) :

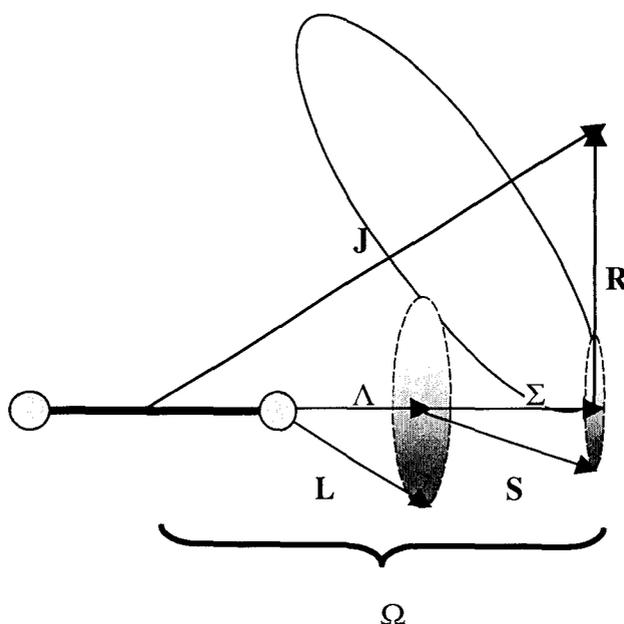


Figure n°16 : Représentation vectorielle des différents opérateurs

CBr est dans un état fondamental électronique  ${}^2\Pi$  ce qui correspond à  $\Lambda = 1$  (en réalité  $\Lambda = \pm 1$  mais les états correspondant à  $\Lambda = +1$  et  $\Lambda = -1$  sont dégénérés dans le cadre de l'approximation de Born Oppenheimer).

Le chiffre 2 correspond à la multiplicité de spin  $2S+1$  ( $S = 1/2$  puisqu'il n'y a qu'un seul électron non apparié). L'état est dit « doublet ». De plus, comme  $S = 1/2$  on a  $\Sigma = \pm 1/2$ . On peut définir plusieurs états caractérisés par  $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$ . Pour CBr, il y aura donc deux états électroniques:  ${}^2\Pi_{1/2}$ ,  ${}^2\Pi_{3/2}$  (chacun étant doublement dégénéré puisque  $\Lambda = \pm 1$ ). Ces états sont séparés par l'énergie d'interaction spin-orbite. En effet, l'électron non apparié se déplace dans le champ électrique moyen créé par la rotation des noyaux et génère un champ magnétique dirigé le long de l'axe internucléaire. Il y a donc un couplage entre ce champ magnétique et le moment magnétique de spin de la forme  $A \cdot \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$  où  $A$  est la constante de couplage spin-orbite. La séparation entre les états d'énergie produit un multiplet normal si le niveau caractérisé par la plus faible valeur de  $\Omega$  correspond à l'énergie la plus faible ( $A$  positif). C'est le cas de CBr [Mar97].

Le champ magnétique créé par la rotation des noyaux engendre une interaction entre les niveaux électroniques caractérisés par  $\Delta\Lambda = \pm 1$ , c'est-à-dire pour un état  $\Pi$  une interaction avec les niveaux  $\Sigma$  ou  $\Delta$  les plus proches. Celle-ci lève la dégénérescence des états  $|{}^2\Pi_{\Omega,+}\rangle$  et  $|{}^2\Pi_{\Omega,-}\rangle$  et conduit à l'apparition du dédoublement  $\Lambda$ . Celui-ci est schématisé sur la figure n°17.

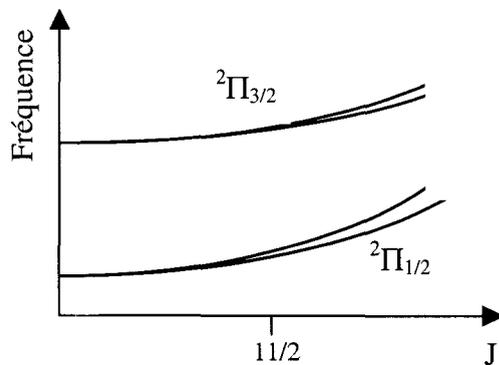


Figure n°17 : Dédoublement  $\Lambda$  pour les premiers états rotationnels

Ce dédoublement  $\Lambda$  est toujours plus grand dans l'état  ${}^2\Pi_{1/2}$  que dans l'état  ${}^2\Pi_{3/2}$ . Pour CBr, il est très bien résolu dans l'état  ${}^2\Pi_{1/2}$  pour les transitions que nous avons observées ( $J \geq 11/2$ ) alors que dans l'état  ${}^2\Pi_{3/2}$ , il n'est résolu que pour les valeurs de  $J$  supérieures ou égales à  $23/2$ .

On adoptera alors la convention de Kopp et Hougen [Kop67] pour nommer les différents états d'énergie de dédoublement  $\Lambda$  :

- Si  $(-1)^{j-1/2} = +1$  alors les états  $|{}^2\Pi_{\Omega,+}\rangle$  et  $|{}^2\Pi_{\Omega,-}\rangle$  ont respectivement les symétries e et f.
  - Si  $(-1)^{j-1/2} = -1$  alors les états  $|{}^2\Pi_{\Omega,+}\rangle$  et  $|{}^2\Pi_{\Omega,-}\rangle$  ont respectivement les symétries f et e.
- Aux composantes e et f, on associe respectivement les parités  $+(-1)^{j-1/2}$  et  $-(-1)^{j-1/2}$ .

L'atome de brome possédant un spin nucléaire égale à  $I = 3/2$ , une structure hyperfine d'origine magnétique et quadripolaire apparaît caractérisée par le nombre quantique  $F$ ,  $F = I + J$ .

Afin d'exprimer les différents niveaux d'énergie d'une molécule, il est nécessaire de trouver la base de l'espace dans laquelle les éléments de matrice se calculent facilement et les contributions les plus importantes sont diagonales. Pour l'étude de CBr, c'est la base correspondant au cas  $a$  de Hund qui s'impose. Elle s'écrit de la façon suivante :

$$|E_e, \Lambda\rangle \otimes |S, \Sigma\rangle \otimes |J, M, \Omega\rangle \text{ notée par commodité } |\Lambda, \Sigma, J, \Omega, M\rangle.$$

### ***a<sub>2</sub>. Les niveaux d'énergie de CBr***

Dans le spectre de CBr, on verra apparaître un dédoublement  $\Lambda$  et une structure hyperfine (due aux interactions magnétiques et électriques hyperfines). L'hamiltonien qui tient compte des différentes interactions s'exprime de la façon suivant [Bro78], [Kaw83] :

$$H = H_r + H_{SO} + H_{SR} + H_{\Lambda} + H_{hf}$$

$H_r$ : hamiltonien de rotation pure	$B (\mathbf{J} - \mathbf{L} - \mathbf{S})^2 + D/2 [ (\mathbf{J} - \mathbf{L} - \mathbf{S})^2, (\mathbf{J} - \mathbf{S})^2 ]_+$ <sup>1</sup>
$H_{SO}$ : termes de couplage spin-orbite	$A. \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + A_D/2 [ \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, (\mathbf{J} - \mathbf{S})^2 ]_+$
$H_{SR}$ : terme de couplage spin-rotation	$\gamma. \mathbf{N} \cdot \mathbf{S}$
$H_{hf}$ : hamiltonien de structure hyperfine	$a. \mathbf{L} \cdot \mathbf{I} + b. \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} + c/3 (3 I_z S_z - \mathbf{I} \cdot \mathbf{S})$ - $d (S_x I_x - S_y I_y) +$ interaction quadripolaire

$H_\Lambda$  : l'hamiltonien de dédoublement  $\Lambda$  connecte les niveaux électroniques caractérisés par  $\Delta\Lambda = \pm 1$ , qui sont généralement bien séparés en énergie. Par transformation de Van Vleck,  $H_\Lambda$  fait apparaître des termes de la forme [Bro78] :

$o (S_x^2 - S_y^2)$  ; Pour un état doublet, ce terme disparaît [Bro79].

$p\{-(N_x S_x - N_y S_y)\}$

$q (N_x^2 - N_y^2)$

Dans la base du cas *a* de Hund, les différents éléments de matrice de l'hamiltonien (sans tenir compte de la structure hyperfine) [End82] sont donnés par :

• *Termes diagonaux* :

$$\left\langle {}^2\Pi_{1/2, \pm} \left| H \right| {}^2\Pi_{1/2, \pm} \right\rangle = -A_v/2 + (B_v - A_J^v - D_v)X^2 - D_v X^4 \pm (-1)^{J-1/2} (q_v + P_v/2)X + D_v + H_e [X^6 + (X^2 - 1)(3X^2 - 2)]$$

$$\left\langle {}^2\Pi_{3/2, \pm} \left| H \right| {}^2\Pi_{3/2, \pm} \right\rangle = A_v/2 + (B_v + A_J^v + 3D_v)(X^2 - 2) - D_v X^4 - 3D_v + H_e [(X^2 - 2)^3 + (X^2 - 1)(3X^2 - 4)]$$

• *Termes non diagonaux* :

$$\left\langle {}^2\Pi_{3/2, \pm} \left| H \right| {}^2\Pi_{1/2, \pm} \right\rangle = - \left[ B_v - \gamma_v/2 - 2D_v(X^2 - 1) \pm (-1)^{J-1/2} \times q_v/2 X + H_e(3X^4 - 5X^5 + 3) \right] \times (X^2 - 1)^{1/2}$$

avec :

$$X = J + \frac{1}{2}$$

<sup>1</sup> L'anticommutateur  $[A, B]_+$  est défini par  $[A, B]_+ = AB + BA$ .

$$\text{Constante de rotation : } B_v = B_e - \alpha \left( v + \frac{1}{2} \right) + \gamma \left( v + \frac{1}{2} \right)^2$$

$$\text{Coefficient de distorsion centrifuge sur } B_v : D_v = D_e + \beta \left( v + \frac{1}{2} \right)$$

$$\text{Constante de couplage spin-orbite : } A_v = A_e - \alpha_A \left( v + \frac{1}{2} \right) + \beta_A \left( v + \frac{1}{2} \right)^2$$

$$\text{Coefficient de distorsion centrifuge sur } A_v : A_J^v = A_J - \alpha_{AJ} \left( v + \frac{1}{2} \right)$$

$$\text{Paramètres du dédoublement } \Lambda : p_v = p_e - \alpha_p \left( v + \frac{1}{2} \right) \text{ et } q_v$$

$$\text{Paramètre de distorsion centrifuge sextique : } H_e$$

Nous avons déterminé ces constantes uniquement pour l'état  $v=0$ . Lors de la présentation des résultats l'indice zéro sera sous-entendu.

L'énergie correspondant aux différents niveaux hyperfins peut-être exprimée sous formes de deux termes [Kak78] (on néglige les termes de second ordre):

$$E_{\text{hf}} = E_M + E_Q + E_{\text{MQ}}$$

$E_M$  et  $E_Q$  sont respectivement les énergies magnétique et quadripolaire hyperfine et  $E_{\text{MQ}}$  correspond aux termes de correction liés à la contribution non diagonale en  $J$  et  $\Omega$ .

- Pour l'état  $^2\Pi_{1/2}$ :

$$E_Q = \frac{S(J,F)}{2T(J)} \times \eta_0$$

$$E_M = \frac{[a_- \pm d(J+1)] \times R(J,F)}{4J(J+1)}$$

$$E_{\text{MQ}} = -\frac{b(J - \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})R(J,F)}{(2-\lambda)2J(J+1)} \pm \frac{\eta_2(J + \frac{1}{2})S(J,F)}{(2-\lambda)T(J)} + \text{termes de second ordre}$$

- Pour l'état  $^2\Pi_{3/2}$  :

$$E_Q = \frac{2 \times [6,75 - J(J+1)]}{T(J)(2J-1)(2J+3)} S(J, F) \eta_1$$

$$E_M = 3 \times a_+ \frac{R(J, F)}{4(J+1)J}$$

$$E_{MQ} = -\frac{b(J - \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})R(J, F)}{(2-\lambda)2J(J+1)} \pm \frac{\eta_2(J + \frac{1}{2})S(J, F)}{(2-\lambda)T(J)} + \text{termes de second ordre}$$

avec :

$$a_- = a - \frac{1}{2}(b+c)$$

$$a_+ = a + \frac{1}{2}(b+c)$$

$$R(J, F) = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)$$

$$S(J, F) = 3R(J, F)[R(J, F) + 1] - 4J(J+1)I(I+1)$$

$$T(J) = 16I(2I-1)J(J+1)$$

$$\lambda = \frac{A_v}{B_v}$$

a, b, c, d sont les paramètres hyperfins de « Frosch-Foley » [Dou55], [Ama90], [Fro52]. On peut les exprimer en fonctions des paramètres de structure magnétique hyperfine,  $\chi_1, \chi_2, \chi_3, \chi_4$  [Mee72], [Mee75]:

$$a = \frac{(3\chi_1 + \chi_3)}{3}$$

$$b = -2\chi_4$$

$$c = 2(\chi_4 - \chi_1) + 2 \times \frac{\chi_3}{3}$$

$$d = 2\chi_2$$

Les constantes de couplage quadripolaire électrique  $eQq_1$  et  $eQq_2$  sont définies en fonction des constantes hyperfines  $\eta_0, \eta_2$  et  $\eta_1$  de la manière suivante [Mee72], [Mee75] :

$$eQq_1 = \frac{(\eta_0 + \eta_1)}{2}$$

$$eQq_2 = 2\eta_2$$

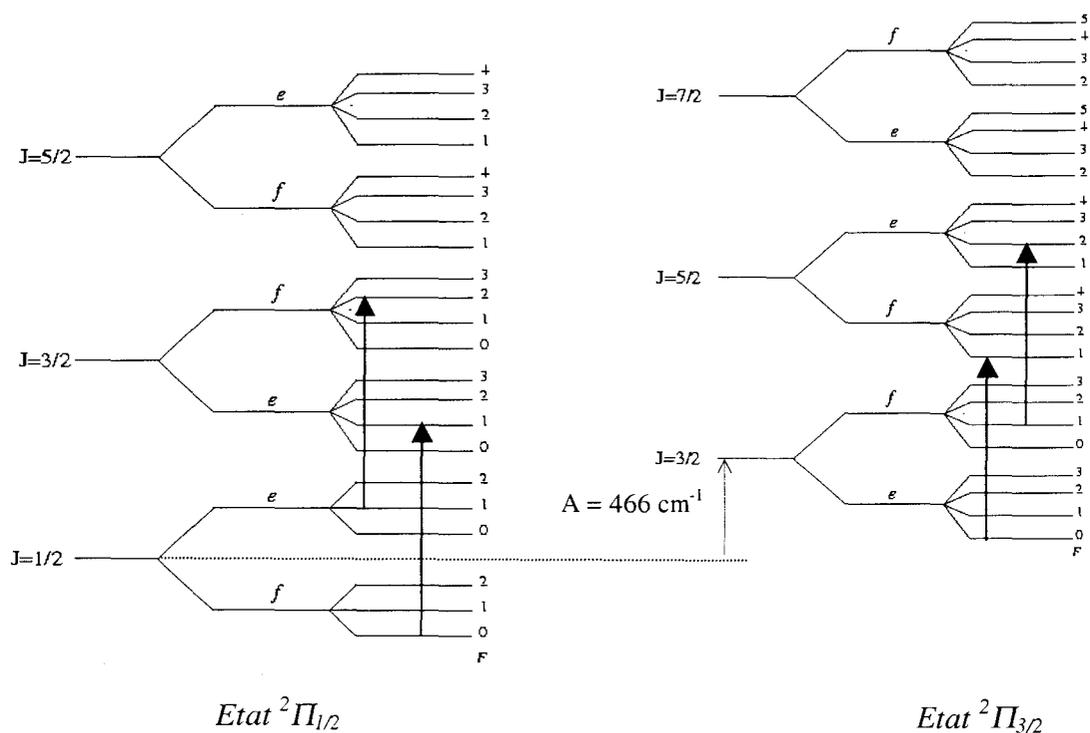
### a<sub>3</sub>. Les règles de sélection

Les règles de sélection des transitions de rotation sont les suivantes :

- $\Delta J = 0, \pm 1$
- $\Delta S = \Delta \Sigma = 0$
- $\Delta F = 0, \pm 1$
- parité :  $e \leftrightarrow f$

Les transitions  $\Delta F = \Delta J = 0$  et  $\Delta \Omega = \pm 1$  ont une intensité très faible et n'ont pas été observées.

Pour résumer, les niveaux d'énergie ainsi que le type de transition que nous avons pu observer sont représentés sur la figure n°19.



Les flèches illustrent le type de transitions observées.

Figure n°19 : Schéma des niveaux d'énergie de CBr

### b. Caractéristiques spectrales de HCBBr

HCBBr est une molécule plane asymétrique. Les constantes de rotation A, B et C déterminées par Marr et col. [Mar98] permettent de calculer le paramètre d'asymétrie de Ray,  $\kappa$ , qui caractérise l'asymétrie de la molécule :

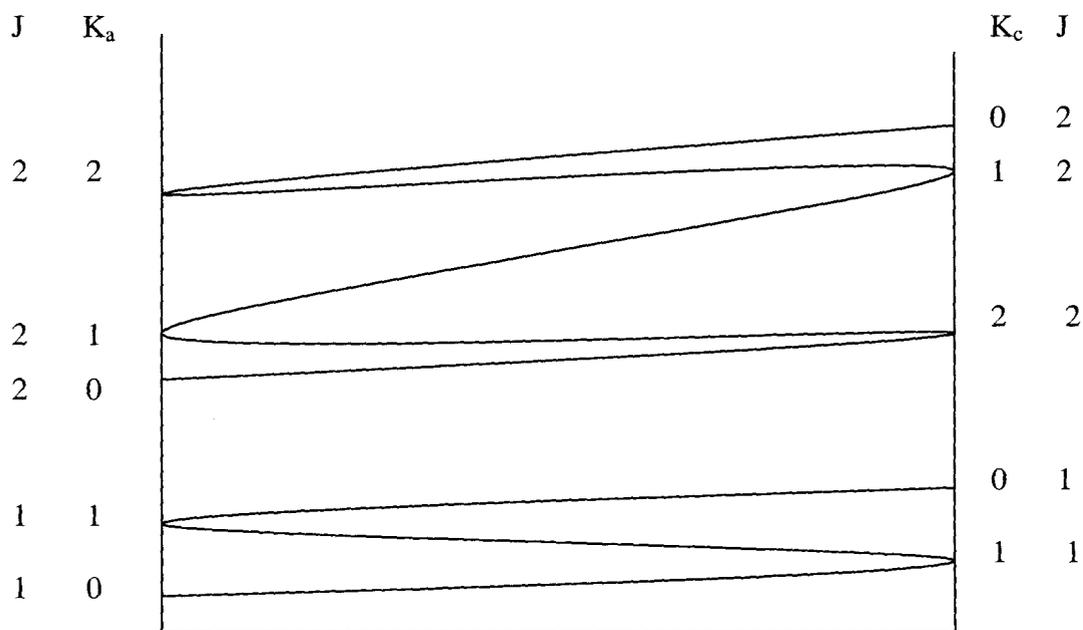
$$\kappa = (2B - A - C)/(A - C)$$

Sa valeur étant :  $\kappa = -0,998$

HCBBr est une toupie asymétrique proche d'une toupie symétrique allongée.

Pour les molécules asymétriques, les niveaux d'énergie sont repérés par rapport à ceux d'une toupie symétrique allongée caractérisés par les nombres quantiques J et  $K_a$  et ceux d'une toupie symétrique aplatie caractérisés par J et  $K_c$  (figure n°20). Ils sont notés  $J_{K_a K_c}$ ,  $K_a$  et  $K_c$  prennent des valeurs comprises entre 0 et J de telle sorte que  $K_a + K_c = J$  ou  $J+1$ .

On repère également par o (odd) ou e (even) la parité de  $K_a$  et  $K_c$ .



Toupie allongée (prolate) :

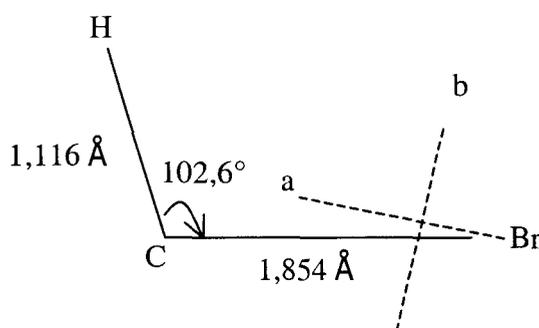
$$\begin{aligned} \kappa &= -1 \\ B &= C \end{aligned}$$

Toupie aplatie (oblate) :

$$\begin{aligned} \kappa &= 1 \\ B &= A \end{aligned}$$

Figure n°20 : Schéma qualitatif des niveaux d'énergie d'une toupie asymétrique

HCB $\dot{r}$  possède un moment dipolaire ayant une composante selon l'axe  $a$  (-0,26 D) et une autre selon l'axe  $b$  (-1,44 D) (ces valeurs ont été obtenues par calcul *ab initio* [Dem99]), l'axe  $a$  étant celui de plus faible inertie (figure n°21). Le spectre de rotation de ce radical comprendra donc des transitions de type  $\mu_a$  et des transitions de type  $\mu_b$ , ces dernières étant les plus intenses.



*Figure n° 21 : Le radical HCB $\dot{r}$*

Pour les transitions de type dipolaire électrique qui forment le spectre millimétrique de la molécule, les règles de sélection sont les suivantes :

- $\Delta J = 0, \pm 1$
- *Pour les transitions de type  $\mu_a$*   
 $ee \leftrightarrow eo$  et  $oo \leftrightarrow oe$  avec  $\Delta K_a = 0, \pm 2$   
 $\Delta K_c = \pm 1, \pm 3$

Les transitions les plus intenses sont celles du type  $\Delta K_a = 0, \Delta K_c = \pm 1$ .

- *Pour les transitions de type  $\mu_b$*   
 $ee \leftrightarrow oo$  et  $eo \leftrightarrow oe$  avec  $\Delta K_a = \pm 1, \pm 3$   
 $\Delta K_c = \pm 1, \pm 3$

Les transitions les plus intenses sont celles correspondant à  $\Delta K_a = \pm 1, \Delta K_c = \pm 1$ .

Le spectre de HCB comportera également une structure hyperfine due au spin nucléaire de l'atome de brome ( $I = 3/2$ ). Il y aura donc, comme dans le spectre de CBr, 4 composantes hyperfines pour une valeur de  $J$  et les règles de sélection sont:  $\Delta F = 0, \pm 1$ .

Nous nous sommes intéressés aux transitions de rotation pure dans l'état fondamental électronique et vibrationnel  $\tilde{X}^1A'$ .

## ***C. Résultats expérimentaux sur CBr***

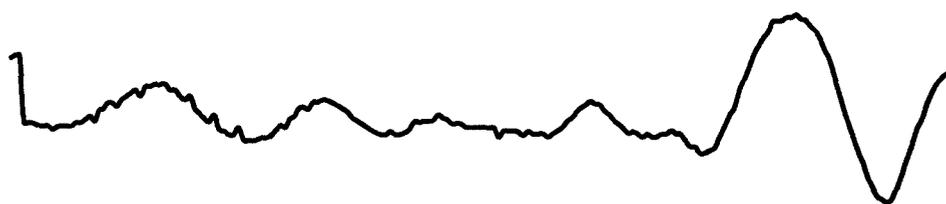
### **a. Identification du radical et recherche du spectre**

Nous avons réalisé des calculs de fréquences de transitions pour les deux espèces isotopiques ( $C^{79}Br$  et  $C^{81}Br$ ) à partir des constantes rotationnelles déterminées lors de la mesure du spectre infrarouge [Mar97]. La structure hyperfine n'ayant pas été résolue par spectroscopie infrarouge, aucune constante hyperfine n'était disponible et il ne nous a donc pas été possible de prévoir son influence sur le spectre de rotation.

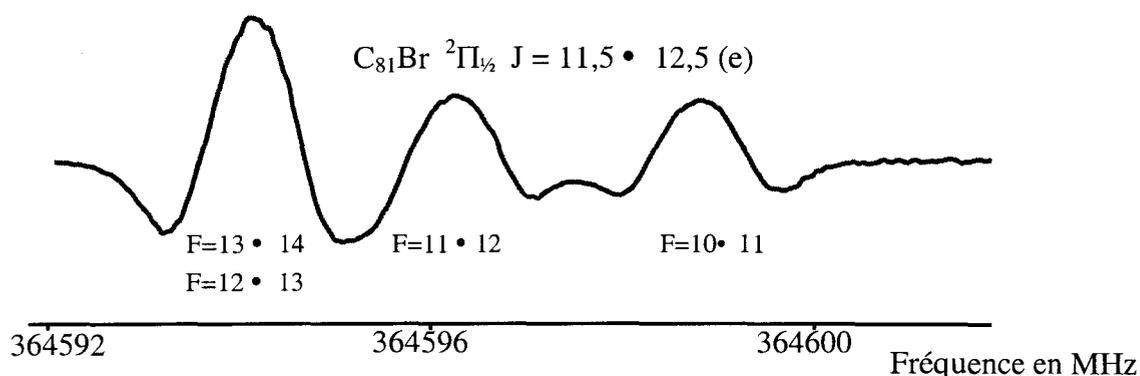
Nous nous sommes référés aux études précédentes sur CBr [Mar97] et CCl [Jin97] pour avoir une idée de l'ordre de grandeur de la durée de vie de CBr dans les conditions de pression dans lesquelles nous devons nous placer. Lors de la mesure du spectre infrarouge de CCl produit par photolyse laser de  $CHClBr_2$  (celle à laquelle se sont également référés Marr et col.), Jin et col. ont mesuré une durée de vie du radical voisine de 300  $\mu s$  pour une pression de 700 mTorr. Compte tenu des pressions de travail en spectroscopie millimétrique, la fréquence des tirs laser a été fixée à 100 Hz. CBr a été observé dès nos premiers balayages. La première transition que nous avons détectée se trouvait à environ 40 MHz de la fréquence prévue. Nous avons encore une fois mis en évidence l'intérêt de la détection temporelle (figure n°22).

Les différents paramètres expérimentaux comme la pression du précurseur à l'intérieur du réacteur, la fréquence des tirs laser ou l'énergie par pulse ont été optimisés en observant les premières raies de CBr.

Détection moyennée : les raies de CBr sont dissimulées par les raies du précurseur.



Détection temporelle : les raies du précurseur sont éliminées et seules les raies de CBr sont observables.



*Figure n°22 : Mise en évidence de l'intérêt de la détection temporelle*

Nous avons conservé la même fréquence de tir que celle utilisée lors de nos premières investigations puisque la durée de vie de CBr mesurée pour une pression de  $3 \times 10^{-2}$  mbar était environ égale à 500  $\mu s$ . Nous avons évalué le rendement de la photolyse laser à partir de la section efficace d'absorption du précurseur à 193 nm ( $356 \times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup> [Atk92]) et en fonction de l'énergie laser (tableau n°6).

Le calcul du rendement a été réalisé à partir de la formule suivante :

$$R = c/c_0 = 1 - \exp(-\sigma \times N)$$

- avec  $c$  concentration des radicaux produits
- $c_0$  concentration initiale du précurseur
- $\sigma$  la section efficace du précurseur à 193 nm
- $N$  le nombre de photons par cm<sup>2</sup>

On considère que le rendement quantique de photolyse est égal à 1 et que la surface du faisceau laser à l'entrée de la cellule est égale à 1 cm<sup>2</sup>.

<i>Energie laser (mJ)</i>	30	90	120	150	210	270	330
<i>Rendement (%)</i>	10	27	34	45	52	61	68

*Tableau n°6 : Rendement de la photolyse laser en fonction de l'énergie du laser*

Expérimentalement, nous n'avons pas observé le comportement prévu théoriquement puisque nous avons remarqué que pour une pression fixe du précurseur, l'intensité du signal d'absorption temporel de CBr atteignait une limite maximale pour une énergie de 210 mJ par pulse laser inférieure à l'énergie maximale du laser. Une explication possible pourrait être liée à une apparition plus rapide du dépôt carboné sur la fenêtre en suprasil quand l'énergie du laser augmente, ce qui conduirait à une limitation de l'énergie UV pénétrant dans la cellule. Lors de nos expériences, nous avons observé une fluorescence violette à l'intérieur de la cellule. Celle-ci correspondait à l'occupation spatiale du faisceau laser et a donc facilité son alignement, étape généralement difficile puisqu'il est invisible à l'œil. Marr et col. [Mar97] avaient également observé ce phénomène et l'avaient attribué à la fluorescence du radical CBr.

Quant à la pression du précurseur, elle est comprise entre  $2 \times 10^{-3}$  mbar et  $4 \times 10^{-2}$  mbar. Ces pressions résultent d'un compromis entre différents paramètres de raie (intensité, résolution, forme). Ainsi, dans le cas de transitions faibles, comme par exemple celles de l'état  $^2\Pi_{3/2}$ , nous avons utilisé la pression dans le réacteur la plus forte possible afin d'augmenter l'intensité des raies sans trop les élargir. Les pressions les plus faibles ont permis d'obtenir une meilleure résolution dans le cas de transitions hyperfines très proches. La résolution peut également être améliorée en diminuant l'amplitude de la modulation de fréquence de la source. L'exemple de la figure n°23 permet de mieux apprécier l'influence de ces deux paramètres.

La raie que l'on peut voir sur la figure n°23 a) nous est apparue anormalement large (la largeur attendue était environ 1 MHz). Deux raisons pouvaient expliquer ce phénomène :

- plusieurs raies étaient confondues et non résolues,
- il n'y avait qu'une seule transition mais la pression du précurseur était trop élevée.

Nous avons éliminé ce second argument puisque la pression avait déjà été optimisée lors des précédentes mesures. En analysant les prévisions et les balayages déjà effectués dans cette gamme de fréquence, nous avons trouvé que cet élargissement était provoqué par la

superposition de deux raies. En diminuant la pression et l'amplitude la modulation, nous avons vu apparaître deux transitions.

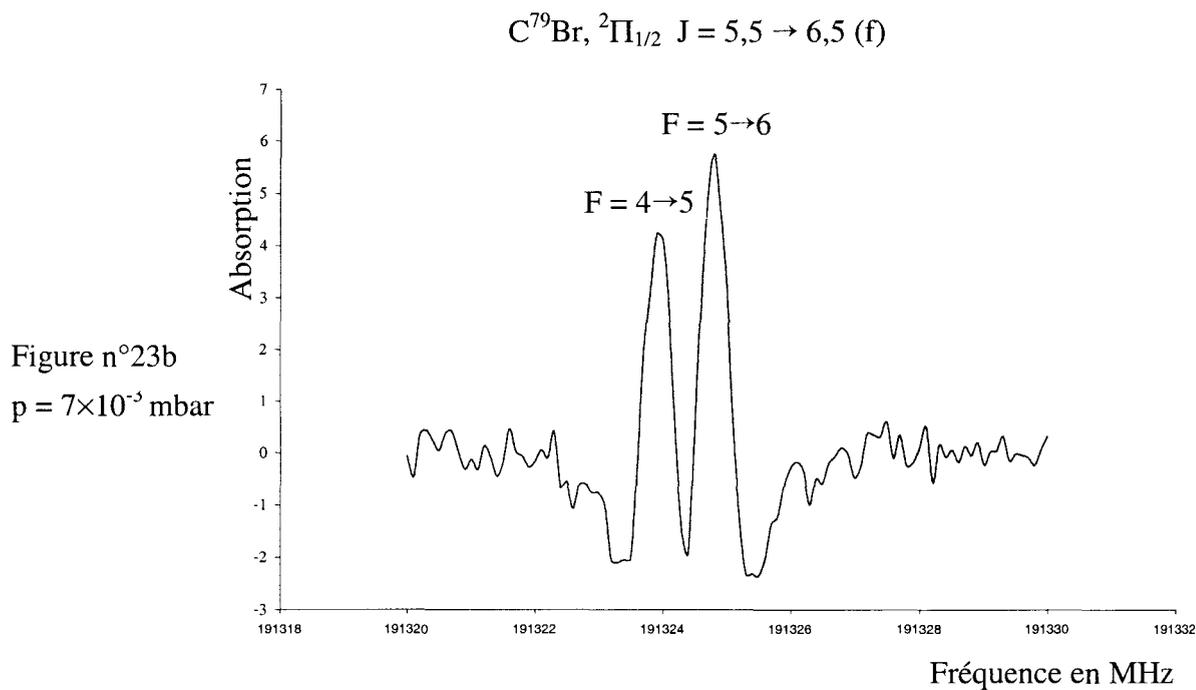
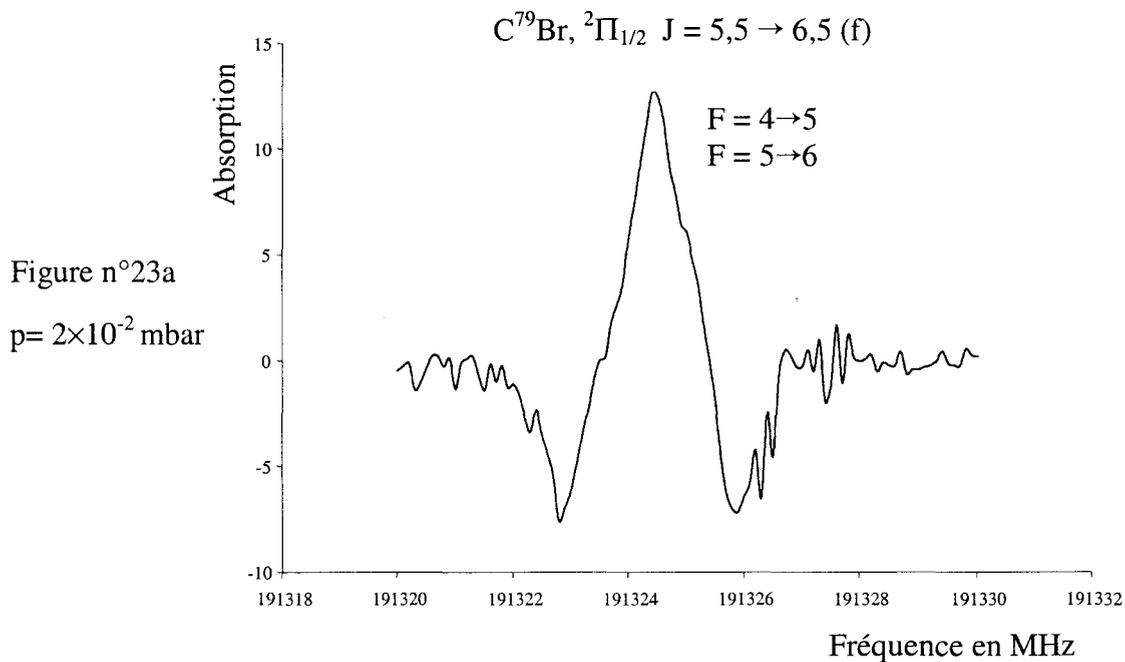


Figure n°23 : Les effets de la pression du précurseur et de la modulation sur les raies de CBr

## **b. Les résultats**

Le spectre de CBr a été mesuré entre 189 et 454 GHz grâce à la mise en œuvre de différentes sources millimétriques. 96 transitions ont été identifiées pour  $C^{79}Br$  et 82 pour  $C^{81}Br$ . La structure hyperfine a été observée pour un grand nombre de transitions. Celle-ci était très bien résolue pour l'état  ${}^2\Pi_{1/2}$  et pour des valeurs de  $J$  inférieures à 15/2. Pour les valeurs supérieures de  $J$ , la structure hyperfine n'était que partiellement résolue et l'utilisation du logiciel « Peakfit » s'est avérée nécessaire pour mesurer les fréquences. Celui-ci permet de déconvoluer des raies par ajustement avec un profil de raie théorique. Ce programme n'est efficace que dans le cas où le rapport signal sur bruit est élevé ; c'est pourquoi dans le cas de transitions très faibles et trop proches, la déconvolution n'a pas été possible. Toutefois « Peakfit » a donné des résultats très satisfaisants même dans les cas où la différence entre les deux raies à traiter était de l'ordre de 200 kHz (la largeur d'une raie étant environ 800 kHz à mi-hauteur).

L'identification des transitions fut une étape longue et difficile. Pour l'état  ${}^2\Pi_{3/2}$ , le dédoublement  $\Lambda$  était très faible en dessous de 250 GHz ( $J \leq 15/2$ ), ce qui a entraîné la superposition de transitions hyperfines des séries e et f (observation de 4 composantes au lieu de 8). Au-dessus de 365 GHz, les composantes hyperfines des séries e et f étaient mieux résolues (cependant certaines étaient encore très proches) (figure n°24). En outre, les transitions de l'état  ${}^2\Pi_{3/2}$  étant très faibles, l'acquisition des raies a nécessité de nombreuses accumulations ainsi qu'un filtrage numérique.

En ce qui concerne l'identification des transitions de l'état  ${}^2\Pi_{1/2}$ , le dédoublement  $\Lambda$  était plus important (environ 1,5 GHz), ce qui nous a permis une identification rapide des composantes e et f. Pour l'identification des composantes hyperfines, nous nous sommes appuyés sur l'observation de structures caractéristiques (figures n°25 et 26) pour chaque série e et f au-dessus de 219 GHz. Malgré cela, la mesure des fréquences des composantes hyperfines a été difficile et a nécessité l'utilisation du logiciel Peakfit puisque au-delà de 219 GHz, 2 raies étaient convoluées pour chacune des séries e et f (en dessous de cette fréquence, les 4 composantes hyperfines étaient résolues (figure n°27)).

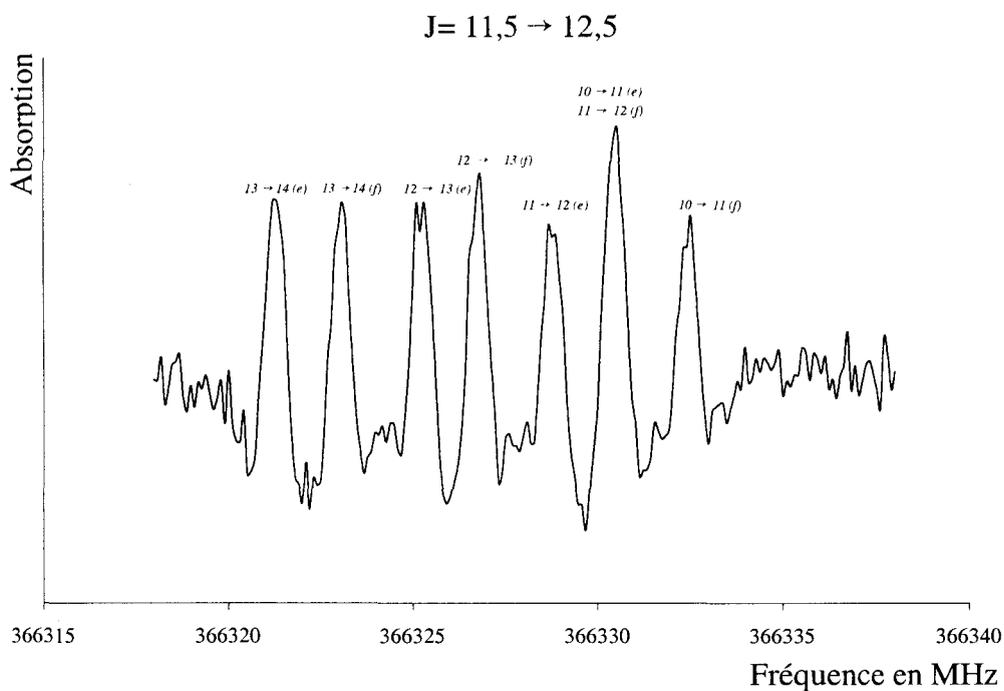


Figure n°24 : Dédoublé  $\Lambda$  et structure hyperfine du spectre de  $C^{79}Br$  dans l'état  $^2\Pi_{3/2}$

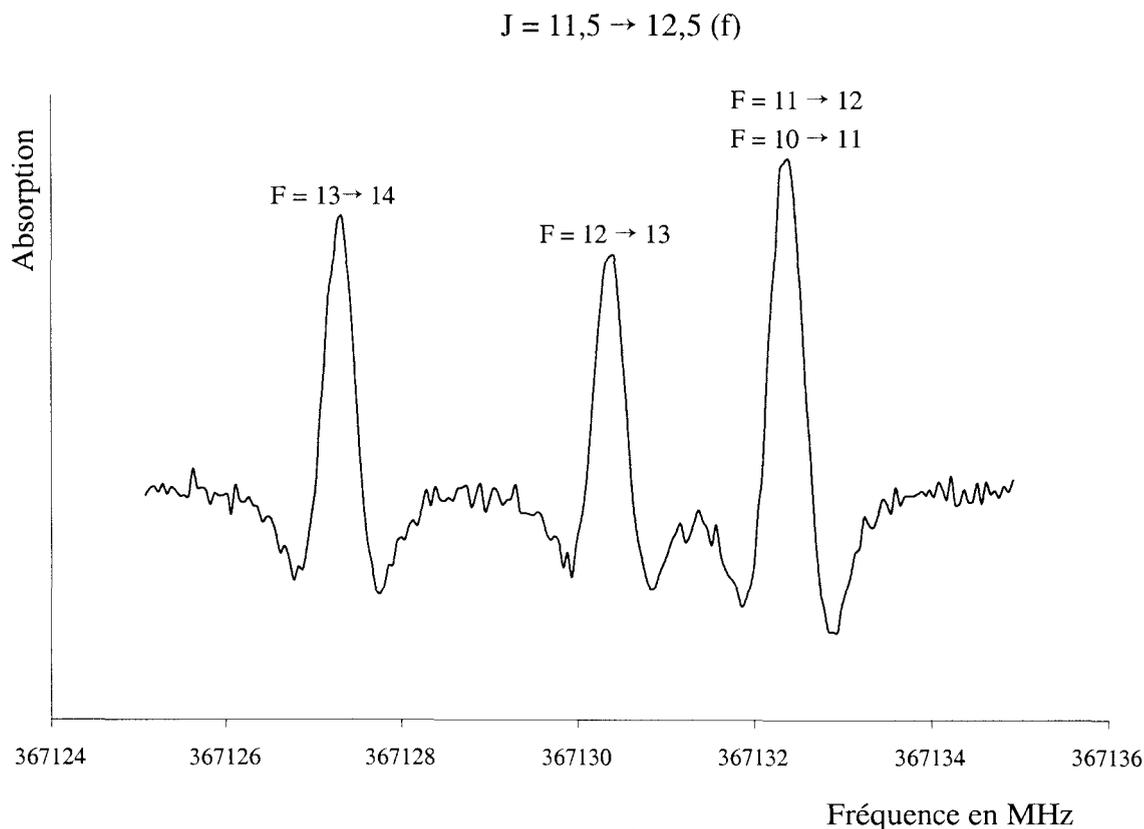


Figure n°25 : Structure hyperfine du spectre de  $C^{79}Br$  dans l'état  $^2\Pi_{1/2} (J=23/2 \rightarrow 25/2 (f))$ .

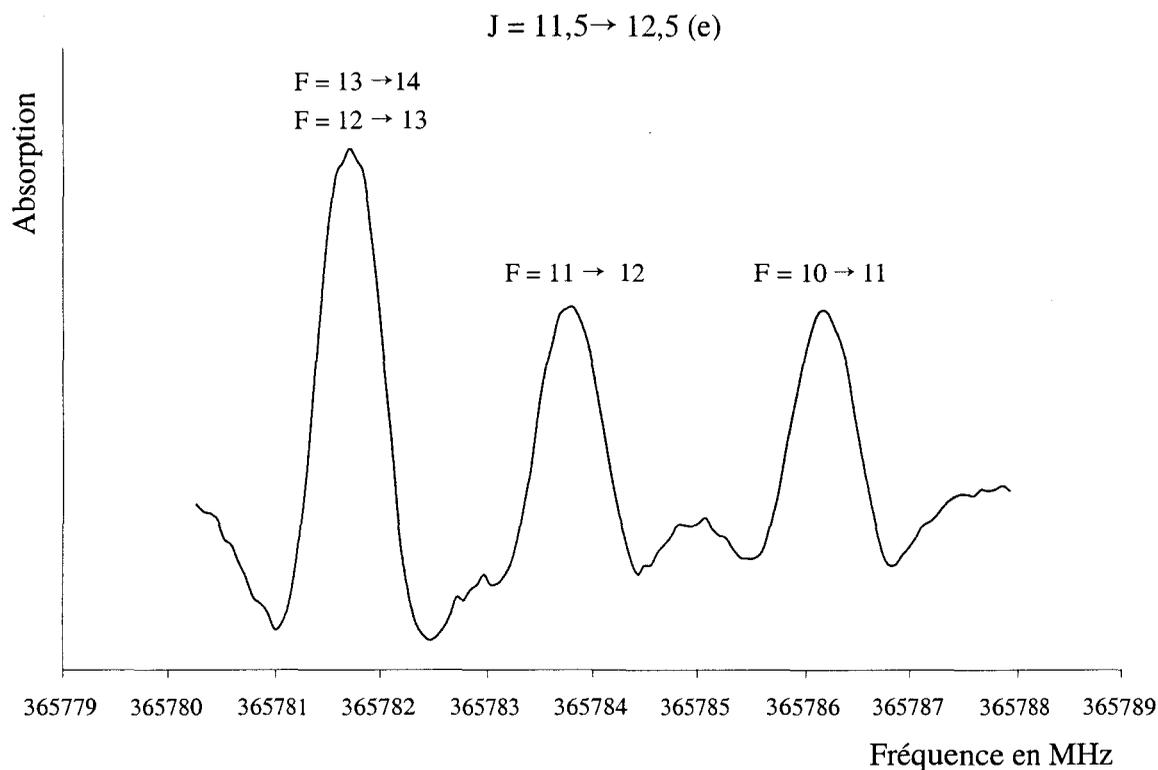


Figure n°26 : Structure hyperfine du spectre de  $C^{79}Br$  dans l'état  $^2\Pi_{1/2} (J=23/2 \rightarrow 25/2 (e))$

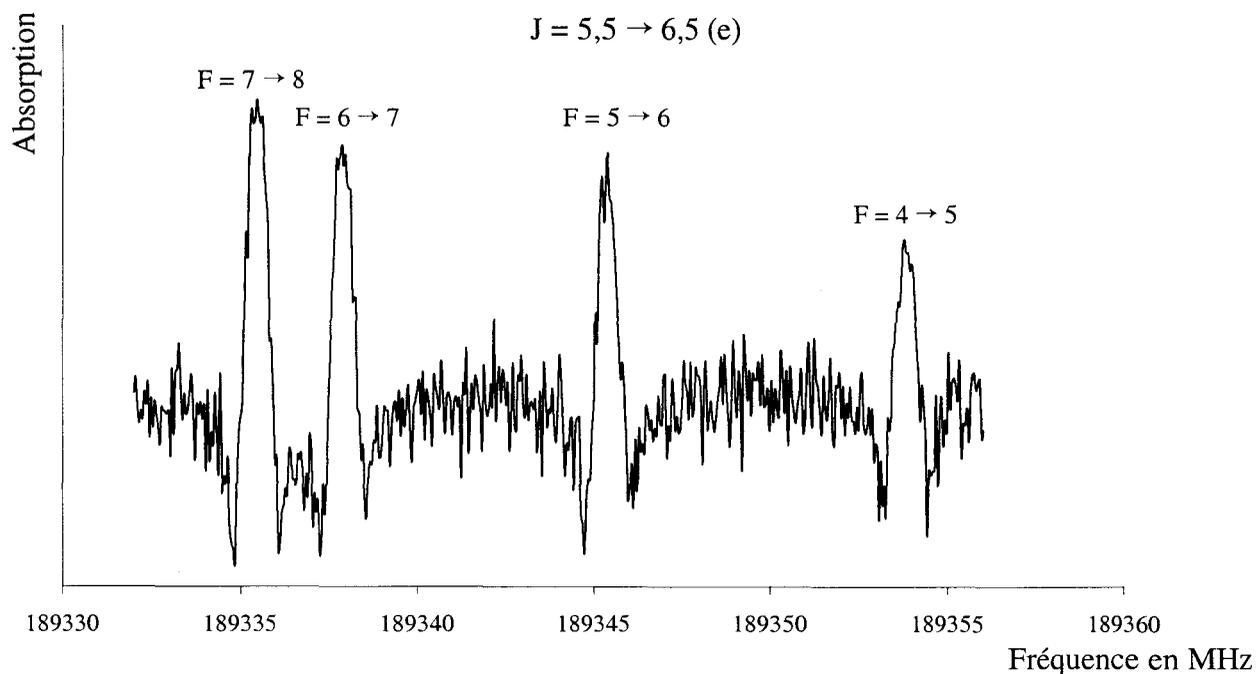
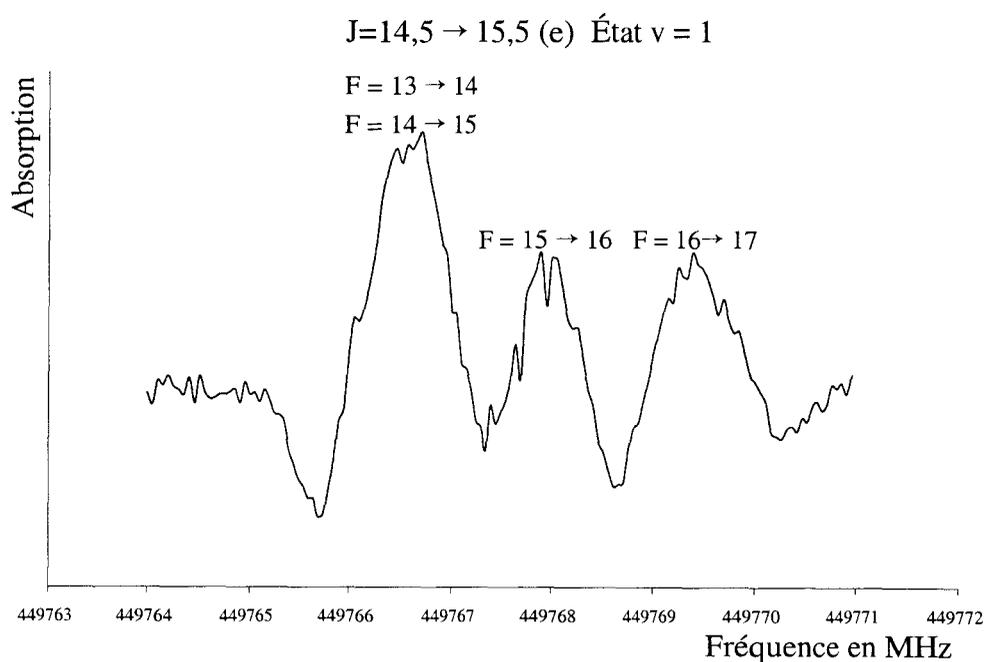


Figure n°27 : Structure hyperfine du spectre de  $C^{81}Br$  dans l'état électronique  $^2\Pi_{1/2}$

La sensibilité de notre dispositif nous a également permis d'observer quelques transitions de CBr dans le premier état excité ( $\approx 1080 \text{ cm}^{-1}$ ). De la même manière que pour les mesures précédentes, nous avons réalisé des prévisions en utilisant les constantes infrarouges. Le but de ces mesures n'était pas de déterminer des constantes rotationnelles dans un état vibrationnel excité mais uniquement de vérifier que la photolyse permettait la création de CBr dans ces états excités. Nous avons visualisé quelques transitions e et f dans l'état  ${}^2\Pi_{1/2}$  (figures n° 28 et 29).

Dans l'état électronique et vibrationnel fondamental, le but de notre travail était la détermination précise des constantes spectroscopiques. Nous avons utilisé nos résultats afin d'améliorer la précision de celles déjà obtenues par Marr et col. par spectroscopie infrarouge (notamment celles liées au dédoublement  $\Lambda$  : p et q) et afin de déterminer celles caractérisant la structure hyperfine (a, b, c, d, eQ<sub>1</sub> et eQ<sub>2</sub>). Pour ce faire, nous avons utilisé un programme disponible sur le site Internet du groupe de spectroscopie moléculaire du Jet Propulsion Laboratory à Pasadena (Etats Unis) appelé DPFIT.



*Figure n°28 : Structure hyperfine du spectre de  $C^{79}Br$  dans l'état  ${}^2\Pi_{1/2}$  ( $J=29/2 \rightarrow 31/2$  (e) et  $v=1$ )*

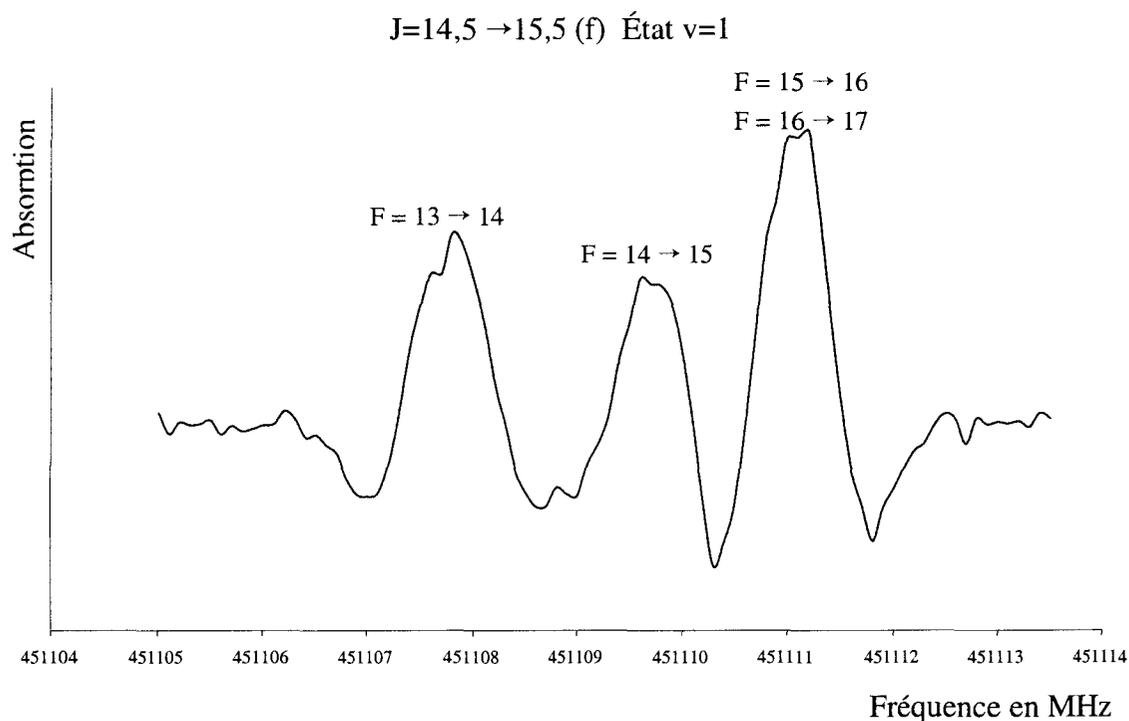


Figure n°29 : Structure hyperfine du spectre de  $C^{79}Br$  dans l'état  $^2\Pi_{1/2}(J=29/2 \rightarrow 31/2)$  (f) et  $\nu=1$

Celui-ci a été spécialement conçu pour les molécules dans un état électronique fondamental  $^2\Pi$  avec un spin nucléaire. L'analyse des spectres a été réalisée de façon indépendante pour chaque substitution isotopique.

Le programme DPFIT permet la détermination des constantes moléculaires par une procédure de moindres carrés. Lorsque les transitions ne sont pas résolues, la fréquence moyenne peut-être utilisée dans l'ajustement. La plupart des mesures ont été affectées d'une incertitude de 70 kHz. Lorsque le rapport signal sur bruit était faible, comme dans le cas des transitions basse fréquence de l'état  $^2\Pi_{3/2}$ , ou lorsque la déconvolution avec le logiciel Peakfit était incertaine, l'incertitude des mesures a été fixée à 200 ou 300 kHz.

Les tableaux n°7 et 8 présentent les fréquences mesurées ainsi que la différence entre fréquences calculées et mesurées, respectivement pour  $C^{79}Br$  et  $C^{81}Br$ . Les constantes moléculaires obtenues sont données dans les tableaux n°9 et 10.

Tableau n°7 : Fréquences mesurées des transitions rotationnelles de C<sup>79</sup>Br (en MHz) et leurs différences par rapport aux fréquences calculées à partir des constantes du tableau n°9.

2 Ω	J'	J''	F'	F''	e/f	observée <sup>a</sup>	o-c	Fréquence moyenne <sup>b</sup>	o-c
1	6,5	5,5	8	7	e	189952,969	-0,012		
1	6,5	5,5	7	6	e	189955,325	0,036		
1	6,5	5,5	6	5	e	189962,807	0,060		
1	6,5	5,5	5	4	e	189970,634	0,060		
1	6,5	5,5	8	7	f	191304,116	0,057		
1	6,5	5,5	7	6	f	191316,516	0,051		
1	6,5	5,5	5	4	f	191323,947	0,021		
1	6,5	5,5	6	5	f	191324,786	0,002		
1	7,5	6,5	9	8	e	219273,154	0,079		
1	7,5	6,5	8	7	e	219274,682	0,083		
1	7,5	6,5	7	6	e	219280,258	0,062		
1	7,5	6,5	6	5	e	219286,327	0,028		
1	7,5	6,5	9	8	f	220622,721	0,066		
1	7,5	6,5	8	7	f	220631,789	0,066		
1	7,5	6,5	6	5	f	220637,438	0,080		
1	7,5	6,5	7	6	f	220637,935	0,057		
1	8,5	7,5	10	9	e	248587,472	-0,120		
1	8,5	7,5	9	8	e	248588,535	-0,108		
1	8,5	7,5	8	7	e	248593,005	0,006		
1	8,5	7,5	7	6	e	248597,832	-0,062		
1	8,5	7,5	10	9	f	249936,073	-0,004		
1	8,5	7,5	9	8	f	249943,005	0,002		
1	8,5	7,5	8	7	f	249947,723	-0,020		
1	8,5	7,5	7	6	f	249947,340	-0,059		
1	12,5	11,5	14	13	e	365781,456	-0,069		
1	12,5	11,5	13	12	e	365781,740	-0,076		
1	12,5	11,5	12	11	e	365783,786	-0,041		
1	12,5	11,5	11	10	e	365786,178	-0,106		
1	12,5	11,5	14	13	f	367127,275	-0,028		
1	12,5	11,5	13	12	f	367130,366	-0,037		
1	12,5	11,5	11	10	f	367132,286	-0,121		
1	12,5	11,5	12	11	f	367132,464	-0,077		
1	14,5	13,5	16	15	e	424332,449	0,183	424332,342	0,107
1	14,5	13,5	15	14	e	424332,449	0,031	424332,342	0,107
1	14,5	13,5	14	13	e	424333,878	-0,030		
1	14,5	13,5	13	12	e	424335,785	-0,007		
1	14,5	13,5	16	15	f	425677,105	0,052		
1	14,5	13,5	15	14	f	425679,388	0,034		
1	14,5	13,5	14	13	f	425680,883	-0,049		
1	14,5	13,5	13	12	f	425680,783	-0,034		
1	15,5	14,5	17	16	e	453594,195	0,227	453594,020	0,175
1	15,5	14,5	16	15	e	453594,195	0,123	453594,020	0,175
1	15,5	14,5	15	14	e	453595,453	0,079		
1	15,5	14,5	14	13	e	453596,984	-0,064		
1	15,5	14,5	17	16	f	454938,330	0,047		
1	15,5	14,5	16	15	f	454940,344	0,043		
1	15,5	14,5	15	14	f	454941,673	-0,005		
1	15,5	14,5	14	13	f	454941,505	-0,062		

<sup>a</sup> Incertitude de 70 KHz sauf pour quelques transitions repérées par la lettre c ou d.

<sup>b</sup> Fréquence moyenne calculée à partir des nouvelles constantes moléculaires du tableau n°8 pour des transitions non résolues.

Tableau n°7 - Suite

2 $\Omega$	J'	J''	F'	F''	e/f	observée <sup>a</sup>	o-c	fréquence moyenne <sup>b</sup>	o-c
3	6.5	5.5	8	7	e	190553.647 <sup>c</sup>	0.108	190553.835	-0.188
3	6.5	5.5	8	7	f	190553.647 <sup>c</sup>	-0.484	190553.835	-0.188
3	6.5	5.5	7	6	e	190571.452 <sup>c</sup>	0.281	190571.323	0.129
3	6.5	5.5	7	6	f	190571.452 <sup>c</sup>	-0.023	190571.323	0.129
3	6.5	5.5	6	5	e	190584.080 <sup>c</sup>	0.571	190583.658	0.422
3	6.5	5.5	6	5	f	190584.080 <sup>c</sup>	0.273	190583.658	0.422
3	6.5	5.5	5	4	e	190588.325 <sup>c</sup>	0.373	190588.239	0.086
3	6.5	5.5	5	4	f	190588.325 <sup>c</sup>	-0.201	190588.239	0.086
3	7.5	6.5	9	8	e	219864.819	0.416	219864.775	0.044
3	7.5	6.5	9	8	f	219864.819	-0.327	219864.775	0.044
3	7.5	6.5	8	7	e	219877.191	0.227	219877.192	-0.001
3	7.5	6.5	8	7	f	219877.191	-0.229	219877.192	-0.001
3	7.5	6.5	7	6	e	219886.670	0.303	219886.591	0.079
3	7.5	6.5	7	6	f	219886.670	-0.145	219886.591	0.079
3	7.5	6.5	6	5	e	219890.367	0.067		
3	7.5	6.5	6	5	f	219891.124	0.101		
3	8.5	7.5	10	9	e	249169.847 <sup>d</sup>	0.673	249169.631	0.216
3	8.5	7.5	10	9	f	249169.847 <sup>d</sup>	-0.242	249169.631	0.216
3	8.5	7.5	9	8	e	249179.057 <sup>d</sup>	0.489	249178.882	0.175
3	8.5	7.5	9	8	f	249179.057 <sup>d</sup>	-0.139	249178.882	0.175
3	8.5	7.5	8	7	e	249186.382 <sup>d</sup>	0.424	249186.269	0.113
3	8.5	7.5	8	7	f	249186.382 <sup>d</sup>	-0.197	249186.269	0.113
3	8.5	7.5	7	6	e	249189.601 <sup>d</sup>	0.236	249189.811	-0.210
3	8.5	7.5	7	6	f	249189.601 <sup>d</sup>	-0.656	249189.811	-0.210
3	12.5	11.5	14	13	e	366321.292	-0.038		
3	12.5	11.5	14	13	f	366323.105	-0.041		
3	12.5	11.5	13	12	e	366325.291	-0.019		
3	12.5	11.5	13	12	f	366326.772	-0.065		
3	12.5	11.5	12	11	e	366328.771	-0.023		
3	12.5	11.5	12	11	f	366330.252	-0.058		
3	12.5	11.5	11	10	e	366330.555	-0.161		
3	12.5	11.5	11	10	f	366332.383	-0.115		
3	14.5	13.5	16	15	e	424850.096	0.047		
3	14.5	13.5	16	15	f	424852.522	0.080		
3	14.5	13.5	15	14	e	424853.024	0.072		
3	14.5	13.5	15	14	f	424855.074	0.019		
3	14.5	13.5	14	13	e	424855.585	0.028		
3	14.5	13.5	14	13	f	424857.656	0.010		
3	14.5	13.5	13	12	e	424856.979	-0.066		
3	14.5	13.5	13	12	f	424859.352	-0.047		
3	15.5	14.5	17	16	e	454100.561	0.067		
3	15.5	14.5	17	16	f	454103.234	0.027		
3	15.5	14.5	16	15	e	454103.122	0.100		
3	15.5	14.5	16	15	f	454105.479	0.035		
3	15.5	14.5	15	14	e	454105.312	0.005		
3	15.5	14.5	15	14	f	454107.724	0.009		
3	15.5	14.5	14	13	e	454106.567	-0.059		
3	15.5	14.5	14	13	f	454109.230	-0.069		

<sup>c</sup> Incertitude de 300KHz

<sup>d</sup> Incertitude de 200KHz

Tableau n°8 : Fréquences mesurées des transitions rotationnelles de C<sup>81</sup>Br (en MHz) et leurs différences par rapport aux fréquences calculées à partir des constantes du tableau n°9.

2 Ω	J'	J''	F'	F''	e/f	observée <sup>a</sup>	o-c	Fréquence moyenne <sup>b</sup>	o-c
1	6,5	5,5	8	7	e	189335,461	-0,039		
1	6,5	5,5	7	6	e	189337,917	0,010		
1	6,5	5,5	6	5	e	189345,398	0,023		
1	6,5	5,5	5	4	e	189353,836	-0,023		
1	6,5	5,5	8	7	f	190682,578	-0,031		
1	6,5	5,5	7	6	f	190695,915	0,052		
1	6,5	5,5	5	4	f	190703,353	-0,088		
1	6,5	5,5	6	5	f	190704,297	0,025		
1	7,5	6,5	9	8	e	218560,583	0,016		
1	7,5	6,5	8	7	e	218562,223	0,061		
1	7,5	6,5	7	6	e	218567,790	0,029		
1	7,5	6,5	6	5	e	218574,317	-0,031		
1	7,5	6,5	9	8	f	219906,081	0,011		
1	7,5	6,5	8	7	f	219915,745	0,000		
1	7,5	6,5	6	5	f	219921,602	0,144		
1	7,5	6,5	7	6	f	219922,003	0,049		
1	8,5	7,5	10	9	f	249124,314	-0,061		
1	8,5	7,5	9	8	f	249131,712	-0,039		
1	8,5	7,5	8	7	f	249136,330	-0,194	249136,363	-0,032
1	8,5	7,5	7	6	f	249136,330	0,129	249136,363	-0,032
1	12,5	11,5	14	13	e	364594,195	0,205	364594,148	0,047
1	12,5	11,5	13	12	e	364594,195	-0,110	364594,148	0,047
1	12,5	11,5	12	11	e	364596,270	-0,029		
1	12,5	11,5	11	10	e	364598,822	-0,073		
1	12,5	11,5	14	13	f	365935,450	-0,028		
1	12,5	11,5	13	12	f	365938,717	-0,028		
1	12,5	11,5	11	10	f	365940,727	-0,030		
1	12,5	11,5	12	11	f	365940,842	-0,037		
1	14,5	13,5	16	15	e	422955,055	0,073		
1	14,5	13,5	15	14	e	422955,185	0,034		
1	14,5	13,5	14	13	e	422956,583	-0,038		
1	14,5	13,5	13	12	e	422958,530	-0,063		
1	14,5	13,5	16	15	f	424295,489	0,038		
1	14,5	13,5	15	14	f	424297,922	0,063		
1	14,5	13,5	14	13	f	424299,480	0,056		
1	14,5	13,5	13	12	f	424299,347	0,027		
1	15,5	14,5	17	16	e	452122,044	0,153	452121,951	0,093
1	15,5	14,5	16	15	e	452122,044	0,033	452121,951	0,093
1	15,5	14,5	15	14	e	452123,274	-0,017		
1	15,5	14,5	14	13	e	452124,971	-0,063		
1	15,5	14,5	17	16	f	453461,861	-0,019		
1	15,5	14,5	16	15	f	453463,968	-0,015		
1	15,5	14,5	15	14	f	453465,350	0,005		
1	15,5	14,5	14	13	f	453465,194	-0,050		

<sup>a</sup> Incertitude de 70 KHz.

<sup>b</sup> Fréquence moyenne calculée à partir des nouvelles constantes moléculaires du tableau n°9 pour des transitions non résolues.

Tableau n°8 - Suite

2 $\Omega$	J'	J''	F'	F''	e/f	observée <sup>a</sup>	o-c	Fréquence moyenne <sup>b</sup>	o-c
3	7,5	6,5	9	8	e	219148,110	-0,055		
3	7,5	6,5	9	8	f	219148,826	-0,043		
3	7,5	6,5	8	7	e	219161,452	0,124	219161,570	-0,118
3	7,5	6,5	8	7	f	219161,452	-0,360	219161,570	-0,118
3	7,5	6,5	7	6	e	219171,074	-0,144		
3	7,5	6,5	7	6	f	219171,929	0,235		
3	8,5	7,5	10	9	e	248357,700	-0,044		
3	8,5	7,5	10	9	f	248358,674	0,056		
3	12,5	11,5	14	13	e	365129,326	0,038		
3	12,5	11,5	14	13	f	365131,097	0,044		
3	12,5	11,5	13	12	e	365133,492	0,043		
3	12,5	11,5	13	12	f	365135,017	0,026		
3	12,5	11,5	12	11	e	365137,164	0,030		
3	12,5	11,5	12	11	f	365138,597	-0,067		
3	12,5	11,5	11	10	e	365139,258	0,047		
3	12,5	11,5	11	10	f	365140,933	-0,007		
3	13,5	12,5	15	14	e	394303,030	0,009		
3	13,5	12,5	15	14	f	394305,104	0,043		
3	13,5	12,5	14	13	e	394306,565	0,016		
3	13,5	12,5	14	13	f	394308,326	-0,039		
3	13,5	12,5	13	12	e	394309,617	-0,106		
3	13,5	12,5	13	12	f	394311,437	-0,088		
3	13,5	12,5	12	11	e	394311,437	-0,118		
3	13,5	12,5	12	11	f	394313,563	0,007		
3	14,5	13,5	16	15	e	423468,004	0,062		
3	14,5	13,5	16	15	f	423470,338	0,060		
3	14,5	13,5	15	14	e	423471,024	0,048		
3	14,5	13,5	15	14	f	423473,409	0,322	423473,412	-0,003
3	14,5	13,5	14	13	e	423473,409	-0,329	423473,412	-0,003
3	14,5	13,5	14	13	f	423475,827	-0,008		
3	14,5	13,5	13	12	e	423475,323	-0,040		
3	15,5	14,5	17	16	f	452626,153	0,060	452626,087	0,066
3	15,5	14,5	16	15	e	452626,153	0,073	452626,087	0,066
3	15,5	14,5	16	15	f	452628,510	0,003	452628,507	0,003
3	15,5	14,5	15	14	e	452628,510	0,002	452628,507	0,003
3	15,5	14,5	15	14	f	452630,830	-0,090		
3	15,5	14,5	14	13	e	452629,896	-0,061		
3	15,5	14,5	14	13	f	452632,531	-0,034		

	$C^{79}Br$	$C^{81}Br$	$C^{79}Br$ (Marr et col.)	$C^{81}Br$ (Marr et col.)
A	13 970 300 <sup>a</sup>	13 970 300 <sup>a</sup>	14 050 180	14 050 180
$A_J$	-18,7423(13) <sup>b</sup>	-18,6820(13)	-18,605 (66)	-18,544(66)
$10^5 A_H$	7,09(32)	6,82(34)	-	-
$B + q/2$	14 664,0250(13)	14 616,3412(13)	14 664,68 (11)	14 616,93(11)
D	0,0267841(31)	0,0266063(34)	0,0264 (11)	0,0263(11)
$10^9 H$	-0,45 <sup>a</sup>	-0,45 <sup>a</sup>	-0,45	-0,45
p	1344,075(38)	1339,613(39)	1346,7(44)	1342,3(43)
q	0,928(20)	0,919(22)	0,824	0,819
$\chi_1$	228,5(17)	247,3(18)	-	-
$\chi_2$	193,8(11)	210,4(11)	-	-
$\chi_3$	456,3(18)	477,7(43)	-	-
$\chi_4$	-7,6(61)	-22,2(70)	-	-
$\eta_0$	266,0(86)	226,3(91)	-	-
$\eta_1$	248,2(69)	263(13)	-	-
$\eta_2$	-257(33)	-196(33)	-	-

<sup>a</sup> Valeur fixée

<sup>b</sup> La valeur entre parenthèse est égale à  $1\sigma$

Tableau n°9 : Constantes moléculaires de CBr dans l'état  $X^2\Pi$  et  $v=0$  (en MHz)

Constantes de Frosch-Foley (en MHz)	Expression	$C^{79}Br$	$C^{81}Br$
a	$(3\chi_1 + \chi_3)/3$	380,6(18) <sup>a</sup>	406,5(23)
b	$-2\chi_4$	15,2(12)	44,4(14)
c	$2(\chi_4 - \chi_1) + 2\chi_3/3$	-168(13)	-221(15)
d	$2\chi_2$	387,6(22)	420,8(22)
eQq <sub>1</sub>	$(\eta_0 + \eta_1)/2$	258(18)	245(17)
eQq <sub>2</sub>	$2\eta_2$	-514(58)	-392(66)

<sup>a</sup> erreur estimée

Tableau n°10 : Constantes de Frosch-Foley calculées à partir des constantes hyperfines du tableau n°8

La mesure du spectre de rotation de CBr ne permet pas d'apporter plus de précision sur la valeur de la constante de couplage spin-orbite  $A_0$ . Par conséquent, pour déterminer les autres constantes, nous avons fixé ce paramètre moléculaire que nous avons calculé grâce aux valeurs de  $A_e$ ,  $\alpha_A$ ,  $\beta_A$  données par Marr et col.

$$A_0 = A_e - \frac{\alpha_A}{2} + \frac{\beta_A}{4}$$

La valeur obtenue est voisine de  $466 \text{ cm}^{-1}$  ( $13\,970\,300 \text{ MHz}$ ).

Une autre constante que nous avons dû fixer est H : la constante de distorsion centrifuge sextique. En effet, lors de nos premiers essais avec le programme d'ajustement, nous avons noté des variations très importantes de H. Nous avons également observé une différence anormale entre les valeurs de H pour les deux espèces isotopiques. H n'ayant qu'une faible influence sur les fréquences calculées, nous avons décidé de fixer sa valeur à celle déterminée par Marr et col.. De plus n'ayant pas réalisé de mesure de transitions correspondant à des très grandes valeurs de J, nous n'étions pas en mesure d'améliorer la précision sur cette valeur.

Les signes des constantes p, q et  $\chi_2$  dépendent de la convention choisie pour les états e et f. Nous avons conservé celle adoptée par Endo et col. [End82] lors de leurs travaux sur CCl.

### **c. Conclusion**

Nous avons déterminé la valeur de  $B_0$  pour chaque espèce :

$$B_0 = 14\,663,561 \text{ MHz} \quad \text{pour } \text{C}^{79}\text{Br}$$

$$B_0 = 14\,615,881 \text{ MHz} \quad \text{pour } \text{C}^{81}\text{Br}$$

Comme  $B_0 = B_e - \frac{\alpha_e}{2} + \frac{\gamma_e}{4}$ , nous en avons déduit les deux valeurs de  $B_e$  ( $14\,725,726 \text{ MHz}$  et  $14\,677,743 \text{ MHz}$ ) à partir des valeurs de  $\alpha_e$  et  $\gamma_e$  données par Marr et col. et calculé la longueur de la liaison C—Br suivant la relation :

$$r_e = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 B_e \mu}} \text{ avec } \mu \text{ masse r\u00e9duite de la mol\u00e9cule}$$

Nous avons obtenu une unique valeur de  $r_e = 1,81517 \text{ \AA}$ .

Nos r\u00e9sultats concernant les valeurs de B, D et p sont en assez bon accord avec ceux de Marr et col. et ont \u00e9t\u00e9 d\u00e9termin\u00e9s avec une plus grande pr\u00e9cision. En ce qui concerne la valeur de q, nous avons obtenu une valeur sup\u00e9rieure \u00e0 celle adopt\u00e9e par Marr et col. puisque nous avons pu observ\u00e9 le d\u00e9doublement lambda dans l'\u00e9tat  $^2\Pi_{3/2}$  ce qui n'avait pas \u00e9t\u00e9 possible lors de leur \u00e9tude. Toutefois notre valeur reste proche de la limite sup\u00e9rieure qu'ils avaient propos\u00e9e.

Gr\u00e2ce \u00e0 l'observation de la structure hyperfine, nous avons pu d\u00e9terminer les param\u00e8tres magn\u00e9tiques hyperfins  $\chi_1, \chi_2, \chi_3, \chi_4$  qui nous ont permis de calculer les constantes de Frosch - Foley a, b, c, d [Has00]. Il en est de m\u00eame pour les param\u00e8tres de couplage quadripolaire \u00e9lectrique  $eQq_1$  et  $eQq_2$  exprim\u00e9s en fonction de  $\eta_0, \eta_1$  et  $\eta_2$ .

## D. Mesure du spectre de HCBBr

### a. Les prévisions

Nous avons réalisé des prévisions des fréquences d'absorption de HCBBr à partir des constantes spectroscopiques déterminées par Marr et col. [Mar98] lors de la mesure du spectre électronique dans l'infrarouge proche. Ce spectre étant de type *a*, son analyse ne permettait pas la détermination de la constante de rotation *A*. Or les transitions les plus intenses dans le domaine millimétrique étant de type *b*, leurs fréquences dépendent beaucoup de la valeur de la constante *A*. Nous avons donc dû utiliser une valeur *ab initio*, ce qui a conduit à une incertitude importante sur les fréquences des raies.

De plus, les constantes hyperfines n'étant pas disponibles, nous n'avons pas pu obtenir de prévisions concernant la structure hyperfine. Nous n'avons donc qu'une estimation de la fréquence moyenne des 4 composantes hyperfines pour une valeur de *J*, *K<sub>a</sub>* et *K<sub>c</sub>*.

Nous avons été conduit à effectuer un balayage d'une dizaine de gigahertz pour rechercher une branche caractéristique du spectre de type *b* de HCBBr.

### b. Identification du radical

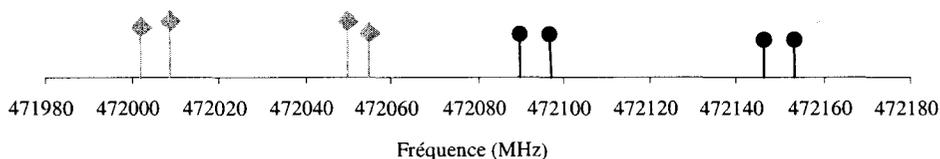
Même si le processus de photolyse laser du bromoforme à 193 nm n'est pas parfaitement compris, les études précédentes réalisées par Chang et col. [Cha97] et Marr et col. [Mar98] ont prouvé que la génération de radicaux HCBBr par cette technique était efficace. Ne connaissant pas les conditions expérimentales optimales pour la production de HCBBr, lors de nos premiers balayages, nous avons optimisé les conditions expérimentales (pression du précurseur et débit de pompage) sur une transition de  $C^{79}Br$  dans l'état  $^2\Pi_{1/2}$ . Nous avons considéré que la durée de vie de HCBBr dans les conditions de pression dans lesquelles nous travaillons était du même ordre de grandeur que celle de CBr. Nous avons donc conservé la même fréquence de tirs laser et avons mis en œuvre la détection temporelle pour réaliser nos investigations.

Nous avons débuté notre recherche avec le carcinotron Thomson dans la gamme 405–470 GHz puisqu'il s'agit d'une de nos sources les plus puissantes et que l'intensité des raies d'absorption évolue en fonction de ce paramètre.

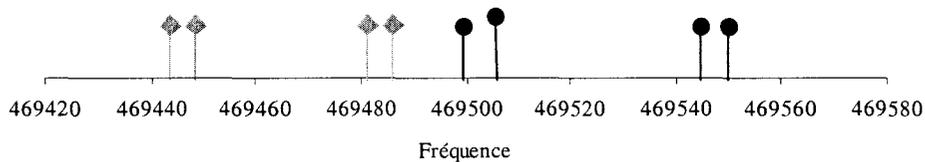
Nous avons commencé par balayer 10 GHz et avons observé un grand nombre de raies. Puis, nous avons testé chacune d'entre elles (la plupart étant très faible) en analysant leur comportement en fonction des différents paramètres (pression du précurseur, puissance laser, fréquence des tirs laser). Nous avons pu de cette manière mettre en évidence une série de raies correspondant à l'absorption d'une espèce instable ayant une durée de vie d'environ 150  $\mu$ s pour une pression de précurseur d'environ  $3 \times 10^{-2}$  mbar. Afin de confirmer que ces transitions correspondaient bien au spectre de HCBr, nous avons comparé ce spectre expérimental (fréquences et intensités) avec le spectre prévu (figure n°30). L'identification s'est faite non pas en comparant directement les fréquences des transitions observées avec celles calculées, mais plutôt par comparaison des intensités relatives et des intervalles de fréquences entre les transitions. Dans certaines gammes de fréquence, l'observation de 8 raies isolées (figure n°31) nous a permis d'identifier les 4 composantes hyperfines de chaque espèce isotopique.

La réalisation de ce travail de recherche et l'identification du spectre a été longue et difficile. En effet, compte tenu de l'incertitude sur la valeur de la constante rotationnelle A, il a été nécessaire de balayer une large gamme en utilisant la détection temporelle, ce qui représente un travail de longue haleine. De plus, l'identification des raies observées a été compliquée par la présence simultanée de la structure hyperfine quadripolaire des deux espèces isotopiques  $\text{HC}^{79}\text{Br}$  et  $\text{HC}^{81}\text{Br}$ , ces deux structures étant mélangées pour certaines valeurs de J (figure n°32). Une comparaison attentive des spectres expérimentaux et prévus et une première analyse de la structure hyperfine nous a permis d'identifier une branche de type  $\mu_b$  de HCBr, la branche  ${}^1\text{Q}_0$ . Cette branche présente les transitions les plus intenses dans la gamme de fréquence explorée.

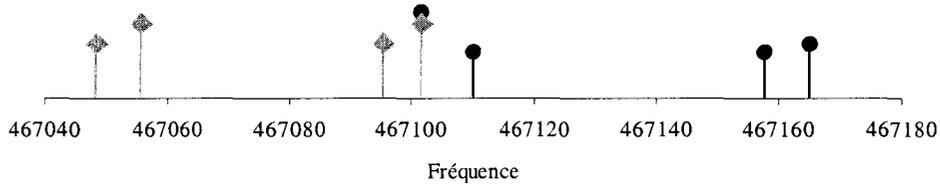
Transition  $14_{0,14} \leftarrow 14_{1,13}$



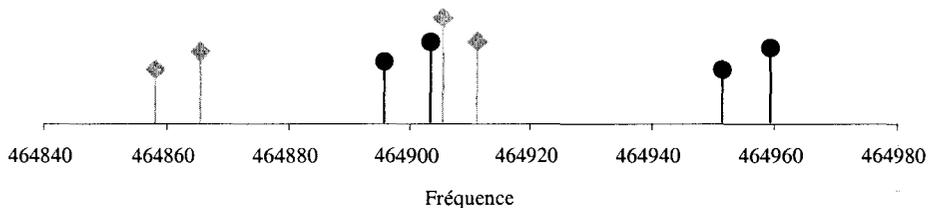
Transition  $13_{0,13} \leftarrow 13_{1,12}$



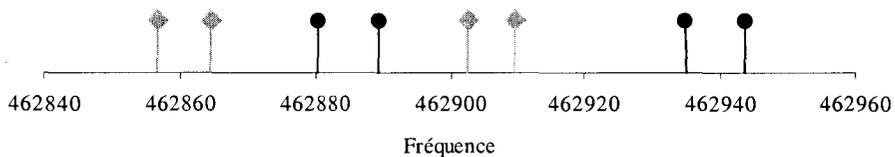
Transition  $12_{0,12} \leftarrow 12_{1,11}$



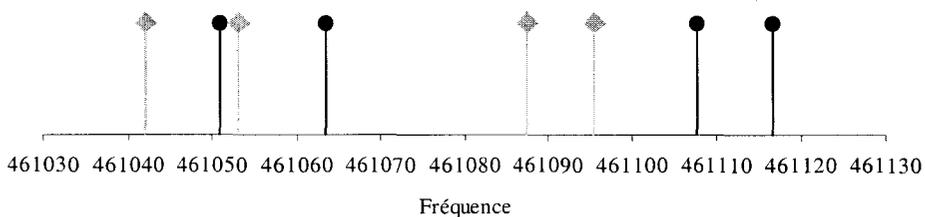
Transition  $11_{0,11} \leftarrow 11_{1,10}$



Transition  $10_{0,10} \leftarrow 10_{1,9}$



Transition  $9_{0,9} \leftarrow 9_{1,8}$



◆ Raies de  $\text{HC}^{81}\text{Br}$

● Raie de  $\text{HC}^{79}\text{Br}$

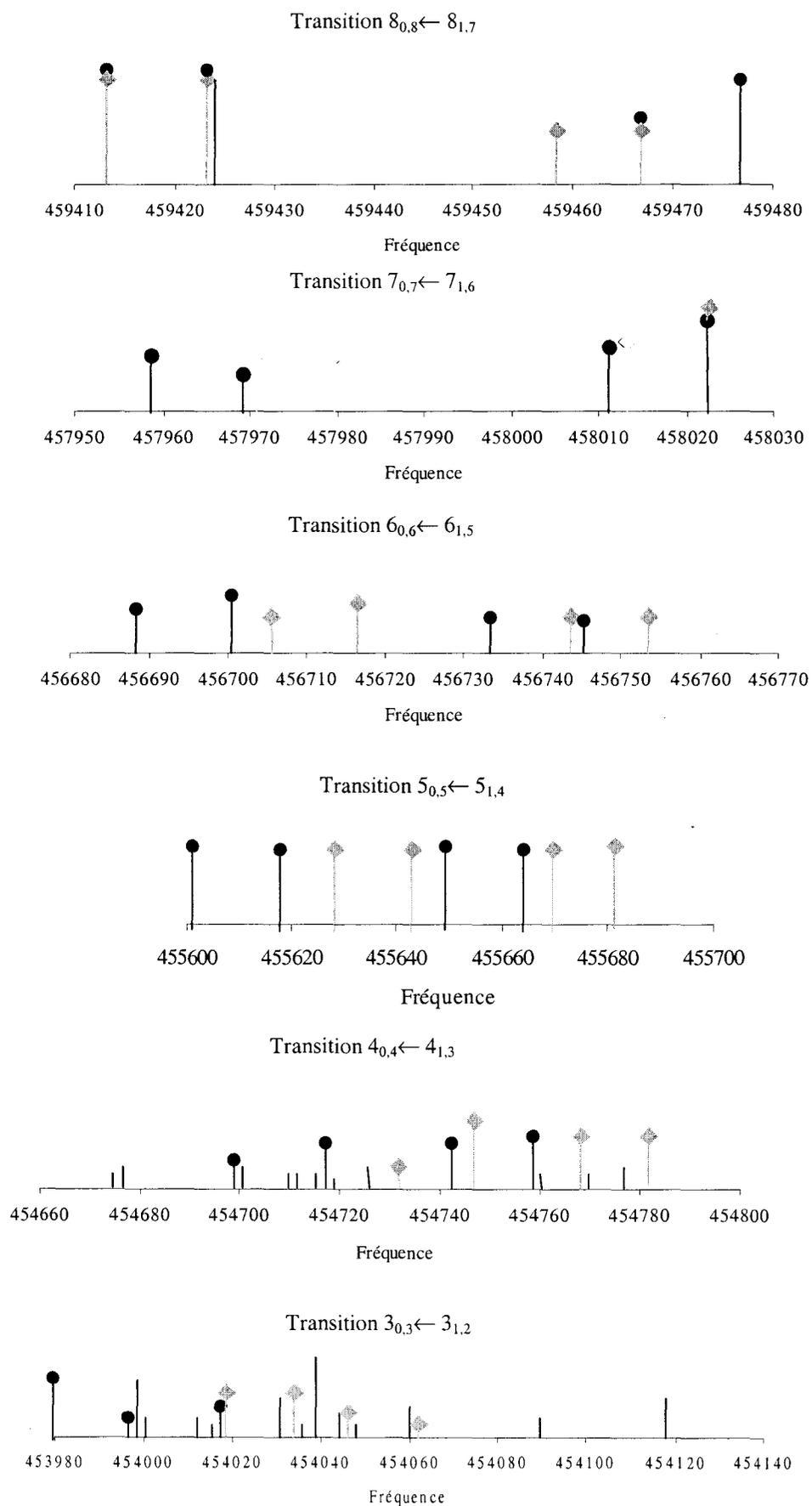


Figure n° 30 : Spectre expérimental

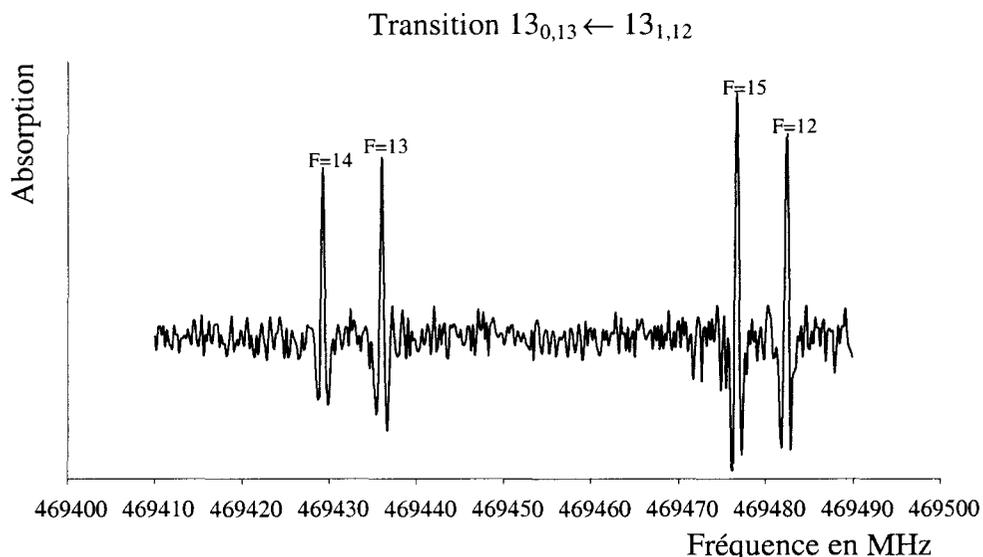


Figure n° 31 : Structure hyperfine du spectre de  $HC^{79}Br$

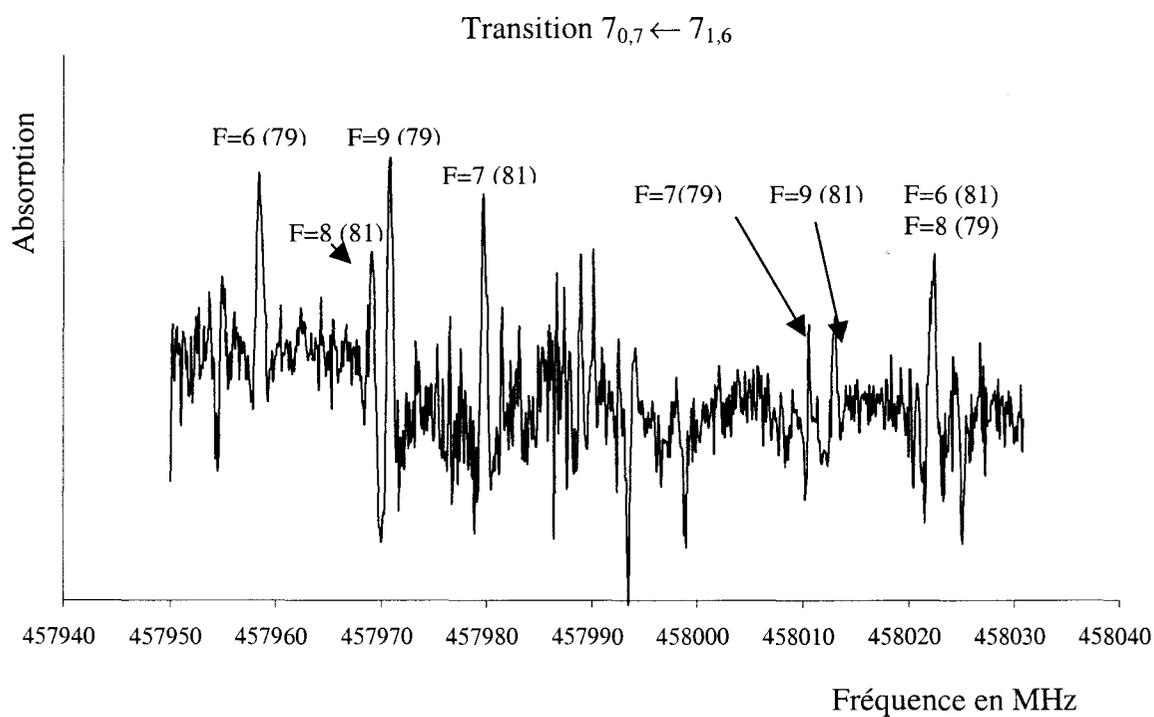


Figure n° 32 : Structure hyperfine de  $HC^{79}Br$  et  $HC^{81}Br$

### c. Ajustement des constantes

Afin de déterminer de nouvelles constantes, en particulier les constantes hyperfines, nous avons essayé d'inclure les transitions identifiées pour HC<sup>81</sup>Br et HC<sup>79</sup>Br ( $J_{1,J-1} \leftarrow J_{0,J}$  avec  $2 \leq J \leq 14$ ) dans le programme SPFIT (disponible sur le site Internet du groupe de spectroscopie moléculaire du Jet Propulsion Laboratory) conçu pour déterminer les constantes spectroscopiques d'une toupie asymétrique. Si l'on essaie d'ajuster les constantes en introduisant la fréquence moyenne des 4 transitions hyperfines, l'ajustement des constantes introduites donne des résultats satisfaisants. C'est ce que nous avons fait avec les premières transitions identifiées (tableau n°11). Par contre, si l'on prend en compte chaque composante hyperfine, on constate que la différence entre les valeurs mesurée et calculée est plus grande que l'incertitude expérimentale (de l'ordre de 50 KHz) et peut atteindre 1,8 MHz (tableaux n°12 et n°13).

J''	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	J'	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	observée	calculée	o - c
14	1	13	14	0	14	472122,6690	472122,6523	0,0167
13	1	12	13	0	13	469531,1490	469531,1547	-0,0057
12	1	11	12	0	12	467133,4510	467133,5049	-0,0539
11	1	10	11	0	11	464927,7780	464927,7741	0,0039
10	1	9	10	0	10	462912,2430	462912,1763	0,0667
9	1	8	9	0	9	461085,0970	461085,0699	0,0271
8	1	7	8	0	8	459444,8910	459444,9589	-0,0679
6	1	5	6	0	6	456720,4870	456720,4738	0,0132

Tableau n° 11 : Fréquences moyennes mesurées et calculées des transitions de HC<sup>79</sup>Br en MHz

### d. Conclusion et perspectives

Pour l'instant, les résultats obtenus concernant l'ajustement des constantes ne sont pas satisfaisants. La constante de rotation A (importante dans le cas de spectre de type  $\mu_b$ ) n'a pas pu être déterminée plus précisément puisque pour ce faire, il nous faut identifier des transitions correspondant à d'autres valeurs de K (comme  $K = 1 \leftarrow 2$ ). Nous espérons pouvoir les identifier parmi toutes les raies que nous avons mesurées.

J''	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	F''	J'	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	F'	observée	calculée	o - c
14	1	13	13	14	0	14	13	472090,75800	472091,36688	-0,60888
14	1	13	16	14	0	14	16	472098,08900	472097,26658	0,82242
14	1	13	14	14	0	14	14	472147,68700	472148,12908	-0,44208
14	1	13	15	14	0	14	15	472154,14300	472154,04266	0,10034
13	1	12	12	13	0	13	12	469499,24400	469499,81602	-0,57202
13	1	12	15	13	0	13	15	469506,97900	469506,11129	0,86771
13	1	12	13	13	0	13	13	469555,80400	469556,16426	-0,36026
13	1	12	14	13	0	13	14	469562,56900	469562,47438	0,09462
12	1	11	11	12	0	12	11	467101,53400	467102,11756	-0,58356
12	1	11	14	12	0	12	14	467109,73500	467108,86941	0,86559
12	1	11	12	12	0	12	12	467157,66000	467158,02333	-0,36333
12	1	11	13	12	0	12	13	467164,87500	467164,79122	0,08378
11	1	10	10	11	0	11	10	464895,83800	464896,33556	-0,49756
11	1	10	13	11	0	11	13	464904,63900	464903,61928	1,01972
11	1	10	11	11	0	11	11	464951,44000	464951,75412	-0,31412
11	1	10	12	11	0	11	12	464959,19500	464959,05529	0,13971
10	1	9	9	10	0	10	9	462880,29800	462880,65633	-0,35833
10	1	9	12	10	0	10	12	462889,67200	462888,56591	1,10609
10	1	9	10	10	0	10	10	462935,32500	462935,51827	-0,19327
10	1	9	11	10	0	10	11	462943,67900	462943,44712	0,23188
9	1	8	8	9	0	9	8	461052,80000	461053,48132	-0,68132
9	1	8	11	9	0	9	11	461063,40000	461062,13507	1,26493
9	1	8	9	9	0	9	9	461107,59400	461107,67645	-0,08245
9	1	8	10	9	0	9	10	461116,59400	461116,35174	0,24226
8	1	7	7	8	0	8	7	459413,18800	459413,29212	-0,10412
8	1	7	10	8	0	8	10	459423,18800	459422,84161	0,34639
8	1	7	8	8	0	8	8	459466,59400	459466,65011	-0,05611
8	1	7	9	8	0	8	9	459476,59400	459476,22413	0,36987
7	1	6	6	7	0	7	6	457958,52600	457958,75918	-0,23318
7	1	6	9	7	0	7	9	457969,13000	457969,40167	-0,27167
7	1	6	7	7	0	7	7	458010,90900	458011,01639	-0,10739
7	1	6	8	7	0	7	8	458022,27900	458021,68743	0,59157
6	1	5	5	6	0	6	5	456688,55300	456688,70399	-0,15099
6	1	5	8	6	0	6	8	456702,32900	456700,68566	1,64334
6	1	5	6	6	0	6	6	456739,26300	456739,38274	0,01390
6	1	5	7	6	0	6	7	456751,80500	456751,39894	0,40606
5	1	4	4	5	0	5	4	455601,85800	455602,21665	-0,35865
5	1	4	5	5	0	5	5	455650,20000	455650,45706	-0,25706
5	1	4	6	5	0	5	6	455664,50000	455664,11258	0,38742
4	1	3	3	4	0	4	3	454698,79200	454698,80140	-0,00940
4	1	3	4	4	0	4	4	454742,51200	454742,86612	-0,35412
4	1	3	5	4	0	4	5	454758,57000	454758,38843	0,18157
3	1	2	3	3	0	3	3	454014,87100	454015,04720	-0,17620
3	1	2	5	3	0	3	5	453996,62000	453995,97084	0,64916
3	1	2	2	3	0	3	2	453979,40000	453979,23832	0,16168

Tableau n°12 : Fréquences mesurées et calculées des transitions rotationnelles de HC<sup>79</sup>Br en MHz

J''	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	F''	J'	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	F'	observée	calculée	o - c
14	1	13	15	14	0	14	15	472002,51800	472003,22826	-0,71026
14	1	13	14	14	0	14	14	472008,95300	472008,13430	0,81870
14	1	13	16	14	0	14	16	472050,24800	472050,50908	-0,26108
14	1	13	13	14	0	14	13	472055,61500	472055,42479	0,19021
13	1	12	14	13	0	13	14	469429,24200	469429,98492	-0,74292
13	1	12	13	13	0	13	13	469436,03300	469435,21997	0,81303
13	1	12	15	13	0	13	15	469476,60700	469476,92304	-0,31604
13	1	12	13	13	0	13	12	469482,36900	469482,16843	0,20057
12	1	11	13	12	0	12	13	467048,40100	467049,14991	-0,74891
12	1	11	12	12	0	12	12	467055,61900	467054,76469	0,85431
12	1	11	14	12	0	12	14	467095,36100	467095,72140	-0,36040
12	1	11	11	12	0	12	11	467101,53400	467101,34734	0,18666
11	1	10	12	11	0	11	12	464858,13400	464858,82610	-0,69210
11	1	10	11	11	0	11	11	464865,78600	464864,88314	0,90286
11	1	10	13	11	0	11	13	464904,63100	464904,99347	-0,36247
11	1	10	10	11	0	11	10	464911,29800	464911,06268	0,23532
10	1	9	11	10	0	10	11	462856,66700	462857,25962	-0,59262
10	1	9	12	10	0	10	12	462902,71300	462902,96502	-0,25202
10	1	9	9	10	0	10	9	462909,85700	462909,55579	0,30121
10	1	9	10	10	0	10	10	462864,86200	462863,83699	1,02501
9	1	8	10	9	0	9	10	461042,40000	461042,84345	-0,44345
9	1	8	11	9	0	9	11	461087,80000	461087,99730	-0,19730
9	1	8	8	9	0	9	8	461095,40000	461095,20862	0,19138
8	1	7	10	8	0	8	10	459458,20000	459458,58421	-0,38421
8	1	7	9	8	0	8	9	459413,20000	459414,12311	-0,92311
8	1	7	8	8	0	8	8	459423,20000	459422,06448	1,13552
8	1	7	7	8	0	8	7	459466,60000	459466,54263	0,05737
7	1	6	8	7	0	7	8	457969,13300	457969,80723	-0,67423
7	1	6	7	7	0	7	7	457979,84500	457978,65540	1,18960
7	1	6	9	7	0	7	9	458012,99800	458013,34593	-0,34793
7	1	6	6	7	0	7	6	458022,27900	458022,21401	0,06499
6	1	5	7	6	0	6	7	456707,86200	456708,79072	-0,92872
6	1	5	6	6	0	6	6	456719,86700	456718,75050	1,11650
6	1	5	8	6	0	6	8	456750,37900	456751,01515	-0,63615
6	1	5	5	6	0	6	5	456761,02800	456760,99902	0,02898
5	1	4	6	5	0	5	6	455628,88500	455630,21301	-1,32801
5	1	4	5	5	0	5	5	455642,43400	455641,52403	0,90997
5	1	4	7	5	0	5	7	455669,80000	455670,40682	-0,60682
5	1	4	4	5	0	5	4	455681,40000	455681,74858	-0,34858
4	1	3	4	4	0	4	4	454746,99000	454746,46923	0,52077
4	1	3	3	4	0	4	3	454781,87700	454783,22888	-1,35188
3	1	2	3	3	0	3	3	454033,48300	454033,49970	-0,01670
3	1	2	2	3	0	3	2	454061,60000	454063,41656	-1,81656

Tableau n°13 : Fréquences mesurées et calculées des transitions rotationnelles de HC<sup>81</sup>Br en MHz

De plus, les fréquences mesurées ne sont pas en nombre suffisant pour déterminer les termes de distorsion centrifuge d'ordres plus élevés ayant une influence importante sur le calcul des fréquences dans le domaine submillimétrique. Il nous faudra donc également mesurer des transitions pour de grandes valeurs de  $J$  (donc à plus haute fréquence) associées à des valeurs de  $K_a \neq 1$ . Ces travaux risquent d'être difficiles puisque les intensités de ces transitions seront sans doute très faibles.

# *Chapitre 3*

## **Chapitre III. Présentation du dispositif expérimental et quelques éléments de cinétique**

Afin d'élucider les mécanismes physico-chimiques mettant en jeu des polluants d'origine anthropogéniques et de déterminer leur évolution spatio-temporelle, il est nécessaire d'élaborer des modèles atmosphériques prédictifs fiables. Ceux-ci requièrent la prise en compte de facteurs cinétiques et dynamiques parmi lesquels les constantes de vitesse de réactions entre espèces.

La démarche environnementale du LPPC s'inscrit dans cet objectif. Le groupe « réaction élémentaire » étudie principalement les constantes de vitesse de réactions mettant en jeux des radicaux d'intérêt atmosphérique ou combustionnel. Actuellement, deux dispositifs expérimentaux sont disponibles :

- le réacteur à écoulement couplé à la fluorescence induite par laser (FIL) permettant de mesurer des constantes de vitesse pour des pressions de l'ordre du Torr.
- le réacteur quasi-statique également couplé à la fluorescence induite par laser. Ce dispositif permet de travailler à plus haute pression : de 30 à 760 Torr.

Le mode de formation du radical que l'on étudie diffère selon le dispositif. Pour le premier, on utilise la dissociation moléculaire en décharge micro-onde. Pour le réacteur quasi-statique, on photolyse un précurseur de radicaux. Ce chapitre est consacré dans un premier temps à la description de ce dispositif de photolyse laser / FIL. Puis quelques éléments de cinétique seront apportés afin de comprendre parfaitement la troisième partie de ce chapitre concernant le protocole de détermination de la constante de vitesse recherchée.

### ***A. Le dispositif expérimental***

Le principe du dispositif expérimental (figure n°33) utilisé pour des mesures de constantes de vitesse de réaction est globalement identique à celui mis en œuvre pour la

mesure des spectres de rotation de molécules réactives. Il se compose principalement de trois éléments :

- le laser à excimère pour produire les radicaux,
- le réacteur pour contenir le mélange réactionnel,
- le laser à colorant pour détecter les radicaux par fluorescence induite par laser.

### **a. La production des radicaux**

Les espèces réactives sont également produites par photolyse laser. Le laser mis en oeuvre est un laser à excimère Lambda Physik LPX 202i pouvant émettre à 5 longueurs d'onde différentes suivant le mélange gazeux : 193 (ArF), 248 (KrF), 308 (XeCl), 351 (XeF) et 151 nm (F<sub>2</sub>). Pour la production des radicaux vinoxyle et méthylevinoxyle, nous avons utilisé le laser à 193 nm avec une énergie moyenne de 80 mJ par impulsion.

Le rayonnement UV est dévié vers le réacteur grâce à un prisme et pénètre à l'intérieur par un collimateur. Le faisceau de photolyse devient alors circulaire avec un diamètre d'environ 1 cm au centre du réacteur.

### **b. La détection des radicaux**

Le processus mis en oeuvre pour détecter les radicaux est la fluorescence induite par laser.

#### ***b<sub>1</sub>. La fluorescence***

Une molécule qui absorbe un quantum d'énergie  $h\nu$  peut effectuer une transition de son état fondamental  $E_0$  vers un niveau vibrationnel ( $v'$ ) de son premier état électronique excité (état singulet)  $E_1$ . La désexcitation de la molécule se produit suivant divers processus comme la conversion interne, la phosphorescence ou la fluorescence. Ce dernier processus de désexcitation s'explique de la manière suivante : la molécule revient à l'un des niveaux vibrationnels  $v''$  de son état électronique fondamental  $E_0$  en effectuant une transition radiative, c'est-à-dire que l'énergie correspondant à  $E_{1v'} - E_{0v''}$  est émise sous forme de rayonnement appelé fluorescence.

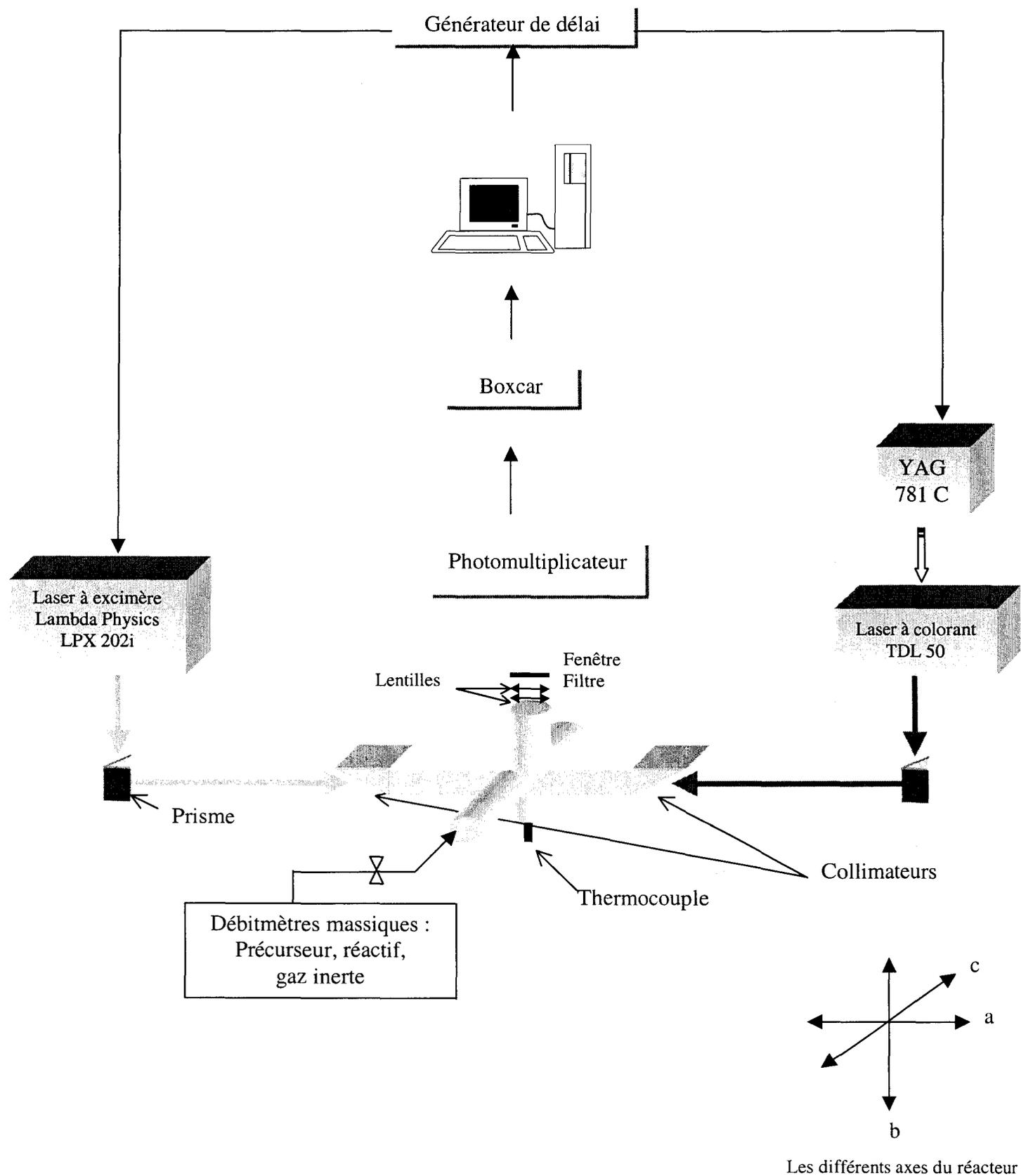


Figure n°33 : Schéma du dispositif expérimental

### *b<sub>2</sub>. La fluorescence induite par laser*

Le principe expérimental que nous mettons en œuvre pour détecter les radicaux est la fluorescence induite par laser. Pour ce faire, nous utilisons un laser accordable à colorant. Ce type de laser permet de couvrir une large bande spectrale allant du visible à l'ultraviolet. Le système Quantel utilisé au laboratoire est un laser à colorant TDL50 comportant trois cuves à colorant : l'oscillateur, le préamplificateur et l'amplificateur. Dans un premier temps, l'oscillateur est irradié par une petite fraction du faisceau de pompage émis par un laser Nd : YAG ( $\lambda_{\text{fondamental}} = 1064 \text{ nm}$  et l'énergie par impulsion  $\approx 1 \text{ J}$ ) de type YAG781C doublé en fréquence ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) par un cristal non linéaire. Le colorant émet alors une fluorescence dans une large gamme de longueurs d'onde dont une seule ( $\lambda_{\text{col}}$ ) est sélectionnée par un réseau. Le rayonnement du laser de pompe va exciter le colorant dans les cuves préamplificateur et amplificateur. L'émission du préamplificateur est ensuite stimulée par les photons du rayonnement de longueur d'onde ( $\lambda_{\text{col}}$ ) et va par la suite se coupler à ce même rayonnement pour stimuler l'émission de l'amplificateur. Enfin, la fréquence du faisceau laser est doublée par un cristal de KDP afin d'obtenir la longueur d'onde d'excitation ( $\lambda_{\text{exc}} = \lambda_{\text{col}} / 2$ ) qui va permettre d'exciter les radicaux. Finalement, les deux longueurs d'onde  $\lambda_{\text{exc}}$  et  $\lambda_{\text{col}}$  sont séparées par un prisme Pellin Broca. Le rayonnement de longueur d'onde  $\lambda_{\text{col}}$  est utilisé pour déclencher l'acquisition du boxcar. La fréquence de tir maximale est de 10 Hz et la durée de l'impulsion est de l'ordre de 10 ns.

De la même manière que pour le rayonnement UV, le faisceau du laser à colorant est envoyé vers le réacteur après son passage au travers d'un prisme à réflexion totale et pénètre dans le milieu réactionnel par un collimateur. Au centre du réacteur, il a pour dimension : 4 mm de hauteur et 3 mm de largeur, et l'énergie est de quelques millijoules.

En ce qui concerne la détection du vinoxyle et du 1-méthylevinoxyle, le colorant utilisé est le LDS 698 (dissout dans du méthanol). La gamme spectrale couverte par ce colorant est 685 - 725 nm avec un maximum d'émission à 700 nm.

### **c. Le réacteur**

Le réacteur est un tube en acier inoxydable percé selon trois axes perpendiculaires **a**, **b**, **c** (figure n°33).

Les deux faisceaux laser se propagent antiparallèlement l'un par rapport à l'autre le long de l'axe **a** du réacteur. Les faisceaux doivent être alignés de façon à ce que le rayonnement issu du laser à excimère recouvre largement celui émis par le laser à colorant au centre du réacteur (domaine d'observation). A chaque extrémité de l'axe **a** sont placés des collimateurs. Ces extrémités sont fermées par des fenêtres en quartz inclinées à l'angle de Brewster.

Aux extrémités de l'axe **c** se trouvent respectivement les éléments permettant l'introduction des gaz et le pompage du réacteur. Le mélange réactionnel est constitué de trois types de gaz : le précurseur (pour la photolyse), les réactifs (monoxyde d'azote et oxygène dans le cadre de nos études) et le gaz diluant (hélium). Le débit de chaque gaz est contrôlé par un débitmètre massique (type Tylan FC260). La gamme des débitmètres utilisés varie de 10 à 1000 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> (STP) selon le composé. L'ordinateur est programmé non seulement pour lire les débits des différents gaz mais également pour commander le débit du réactif. Pour ce faire, il suffit de saisir avant le début des acquisitions la concentration de réactif que l'on souhaite introduire dans le réacteur. L'ordinateur calcule alors le débit correspondant à partir de la formule suivante :

$$D_r = [r] \times D_t \times \frac{100}{x} \times \frac{RT}{PN_a}$$

avec :

$D_r$  : débit du réactif en cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> (conditions STP 760 Torr, 273 K),

$[r]$  : concentration du réactif dans le réacteur en molécule cm<sup>-3</sup>

$D_t$  : débit total en cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>,

$x$  : fraction molaire du réactif dans le ballon ou la bouteille (%),

$P$  : pression dans le réacteur exprimée en Torr,

$N_a$  : nombre d'Avogadro ( $6,02 \times 10^{23}$ ),

$R$  : constante des gaz parfaits ( $62363 \text{ Torr cm}^3/\text{K mol}$ ),

$T$  : température dans le réacteur exprimée en Kelvin.

C'est ce type de formule qui est utilisée pour calculer la concentration des autres gaz à partir de leurs débits.

Le mélange gazeux s'écoule à faible vitesse ( $1 \text{ cm s}^{-1}$ ) dans la cellule réactionnelle. Pour cette raison, le réacteur est dit quasi-statique. La vitesse d'écoulement est ajustée par pompage de façon à renouveler le mélange réactionnel dans le volume d'observation entre deux impulsions du laser à excimère.

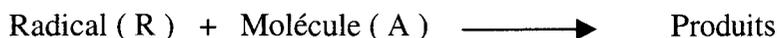
Le dernier axe du réacteur, l'axe **b**, comporte les divers éléments de mesure, à savoir un thermocouple en bas et au-dessus un ensemble de détection comprenant des lentilles, un filtre et un photomultiplicateur. Ces éléments permettent d'observer la fluorescence des radicaux. Celle-ci est toujours observée perpendiculairement à la direction de la source excitatrice (le faisceau du laser à colorant). Elle est focalisée par une combinaison de deux lentilles de focale 60 mm sur la photocathode du photomultiplicateur (Hamamatsu R928). Après son passage au travers des deux lentilles, la fluorescence est filtrée spectralement au moyen d'un filtre choisi en fonction du spectre de fluorescence des radicaux à identifier. Puis, le signal du photomultiplicateur est transmis à un boxcar (EG&G Princeton Applied Research Model 4121 B).

La pression et la température à l'intérieur du réacteur sont des paramètres maîtrisés. La pression est mesurée par un manomètre capacitif « MKS Baratron 270 » dont la gamme est 0-1000 Torr. Elle est maintenue constante par un régulateur à membrane de type Leybold Heraeus MR16. Quant à la température, 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. La température maximale pouvant être atteinte par le réacteur est  $300^\circ\text{C}$ . Mais à partir de  $150^\circ\text{C}$ , il est nécessaire d'activer une circulation d'eau afin de refroidir les joints en viton qui maintiennent l'étanchéité de la cellule.

## B. Quelques éléments de théorie

### a. Les conditions de « pseudo-premier ordre »

Nous mesurons les constantes de vitesse de réactions du type :



Nous nous plaçons dans des conditions de pseudo-premier ordre c'est-à-dire que le réactif (la molécule) est en excès par rapport au radical ( $[A] \gg [R]$ ). Nous considérons donc que la concentration du réactif est constante dans le temps ( $[A] = [A]_0 = \text{cste}$ ).

La disparition du radical dans la zone de collection de la fluorescence au cours du temps est due à deux phénomènes en compétition : la réaction chimique et la diffusion des radicaux hors du domaine d'observation.

- *Pour la réaction chimique*



La vitesse de cette réaction est donnée par :

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

$k$  est une constante bimoléculaire donnée en  $\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

Or la concentration de l'espèce A est très supérieure à celle des espèces réactives. On peut donc la considérer comme constante au cours du temps.

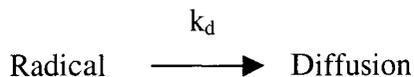
En posant  $k[A] = k'$  et on obtient :

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

$k'$  la constante de pseudo premier ordre donnée en  $\text{s}^{-1}$ .

- *Pour la diffusion des radicaux hors du domaine d'observation*

Les radicaux peuvent disparaître hors du domaine d'observation ou réagir avec des impuretés présentes dans le réacteur ou avec le précurseur. On appelle  $k_d$  la constante de vitesse qui caractérise ces processus. Ceux-ci peuvent être schématisés de la manière suivante :



On en déduit l'équation suivante :  $-\frac{d[R]}{dt} = k_d [R]$

$k_d$  est exprimée en  $s^{-1}$ .

Si on réunit les deux processus dans une même équation afin de tenir compte de tous les facteurs responsables de la disparition des radicaux, on a :

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

En intégrant, on aboutit à l'équation caractéristique de l'évolution de la concentration du radical en fonction du temps :

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

avec :  $k' = k[A] + k_d$

### **b. Dépendance en température : loi d'Arrhénius**

Pour qu'une réaction se produise, les réactifs doivent subir une collision pour atteindre un niveau d'énergie caractéristique d'une réaction. Ensuite, ils pourront former un complexe activé dont l'évolution ultérieure va rendre compte des produits de la réaction. En une première interprétation simpliste, la quantité d'énergie requise pour que le choc soit efficace est appelée énergie d'activation  $E_a$  (figure n°34).  $E'_a$  est l'énergie d'activation correspondant à la réaction inverse. Le nombre de collisions réactives est très petit par rapport à celui des chocs réels. Arrhénius a exprimé ce facteur restrictif en donnant à la constante de vitesse  $k$  la forme universelle suivante :

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

A, facteur constant dans une gamme limitée de températures, est appelé facteur de fréquence.

La courbe  $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$  est donc une droite dans un intervalle de température plus ou moins large. Dans certains cas, il faut tenir compte de la variation du facteur A et de l'énergie d'activation avec la température. On aura alors une variation non linéaire de  $\ln k$  en fonction de la température.

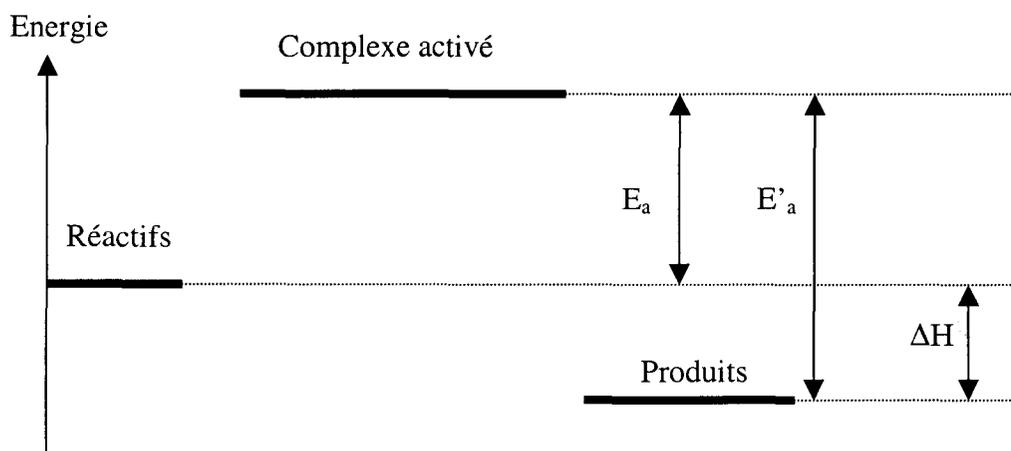
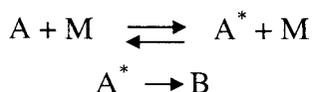


Figure n°34 : L'énergie d'activation

### c. Dépendance en pression : « courbe de fall-off »

La constante de vitesse d'une réaction peut aussi dépendre de la pression. C'est le cas notamment des réactions unimoléculaires (décomposition, isomérisation) et de recombinaison. La représentation de  $\log k = f(\log[M])$  s'appelle courbe de "fall-off". La molécule M est presque toujours celle du gaz inerte qui sert de diluant.

Exemple d'isomérisation :



D'après Lindemann et Hinshelwood (théorie de L-H), la variation de  $k$  en fonction de la pression peut s'écrire de la manière suivante :

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

avec :

- $k_0$  limite " basse pression " de la réaction,
- $k_\infty$  limite " haute pression " de la réaction.

A partir de cette expression, il est possible de réaliser des calculs pour déterminer  $k_0$  et  $k_\infty$  et tracer une courbe théorique de L-H qui se trouve toujours au-dessus de la courbe expérimentale (figure n°35).

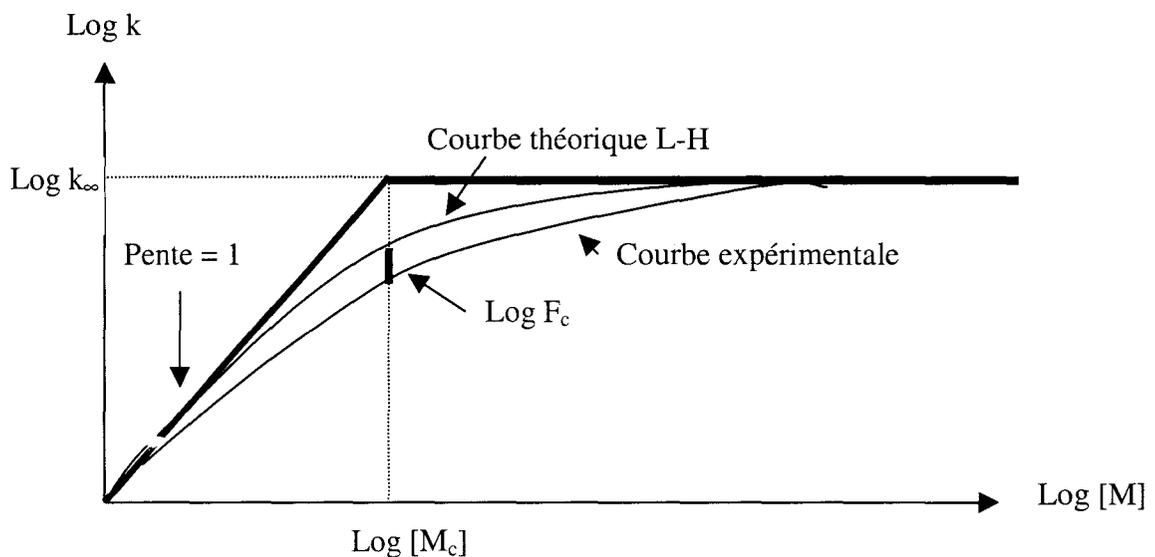


Figure n°35 : Courbe de fall-off

On appelle centre de la courbe de fall-off, la valeur de  $[M]$  pour laquelle  $k_0[M_c] = k_\infty$ .

Lors du calcul de  $k_0$  et  $k_\infty$  par des théories plus élaborées, il est possible d'introduire un facteur correctif  $F$  ( $0 < F < 1$ ) de façon à ce que la courbe calculée coïncide avec la courbe

expérimentale. La théorie semi-empirique développée par Troe [Tro79], [Tro83] donne cette nouvelle expression de  $k$  :

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

avec :

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

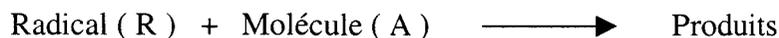
$$N = 0,75 - 1,27 \log F_c$$

La valeur de  $k$  va donc être déterminée à partir de trois paramètres :  $k_0$ ,  $k_\infty$  et  $F_c$ .

On remarque qu'à basse pression  $k$  tend vers  $k_0[M]$  ; la constante de vitesse est alors proportionnelle à la pression. En ce qui concerne la limite haute pression,  $k$  tend vers une limite finie notée  $k_\infty$ .

### ***C. Mesure d'une constante de vitesse***

Nous voulons mesurer la constante de vitesse d'une réaction type :



#### **a. Principe de détermination de la constante de vitesse**

Pour une température, une pression et une concentration de molécules [A] données, nous déterminons la constante de vitesse de pseudo-premier ordre de la manière suivante:

A un instant  $t_0$  : une impulsion du laser à excimère dissocie une partie du précurseur et il y a production de radicaux au sein du réacteur. La concentration des radicaux, qui décroît ensuite en fonction du temps, est alors maximale.

A  $t_0 + \Delta t$  : le laser à colorant est déclenché et sonde le milieu réactionnel. La fluorescence des radicaux peut alors être détectée par le photomultiplicateur et transmise à un boxcar. Celui-ci va intégrer, après un délai  $t_1$ , le signal sur une porte de largeur  $t_p$  (figure n°36 a). L'intensité  $I$  de la fluorescence est proportionnelle à la concentration des radicaux.

Lors de cette étape, on obtient donc une valeur proportionnelle à la concentration des radicaux dans le réacteur pour un temps donné.

En reproduisant cette mesure pour différentes valeurs de  $\Delta t$ , on peut tracer la courbe donnant les variations de l'intensité de fluorescence ( $I$ ) en fonction du temps (figure n°36 b). A partir de cette courbe, on trace  $\ln[I] = f(t)$  puisque la pente nous donne directement la valeur de  $k'$  (on rappelle que  $[I] = [I]_0 \exp(-k' t)$ ).

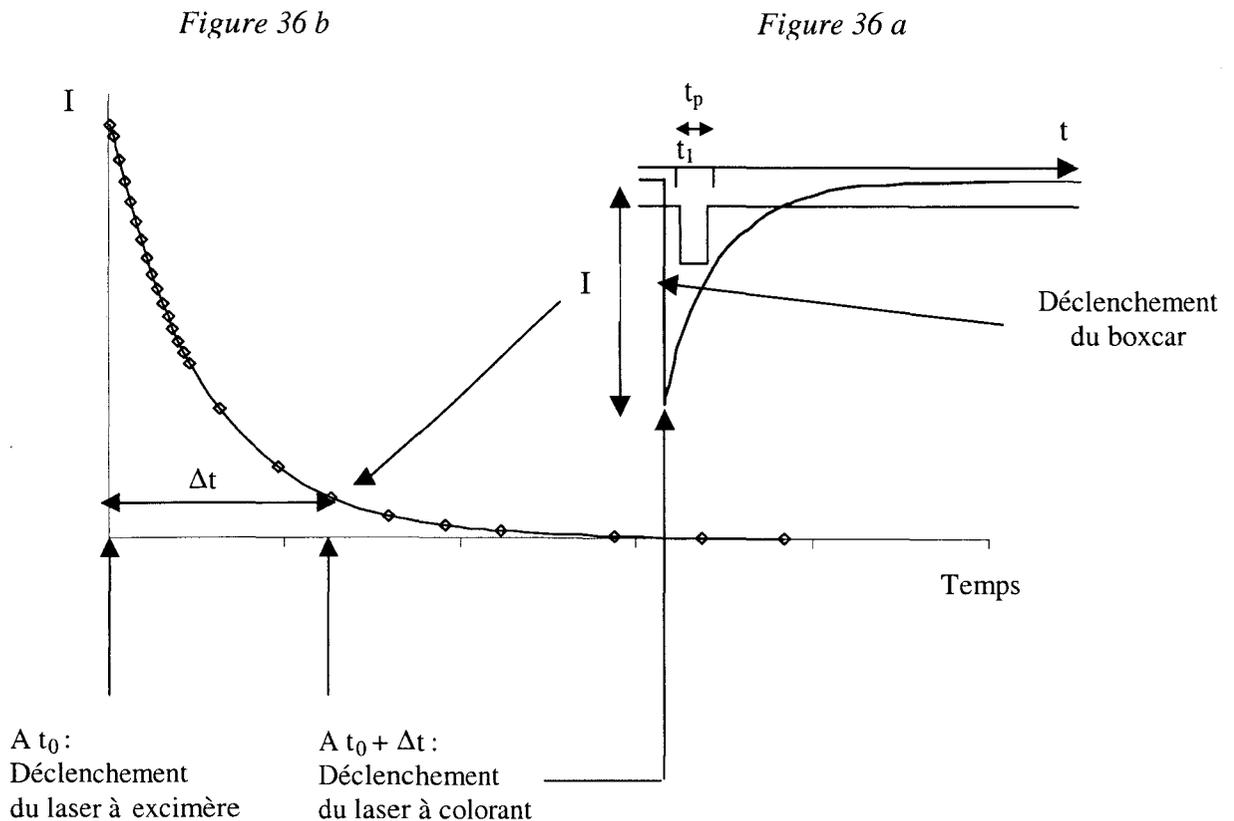
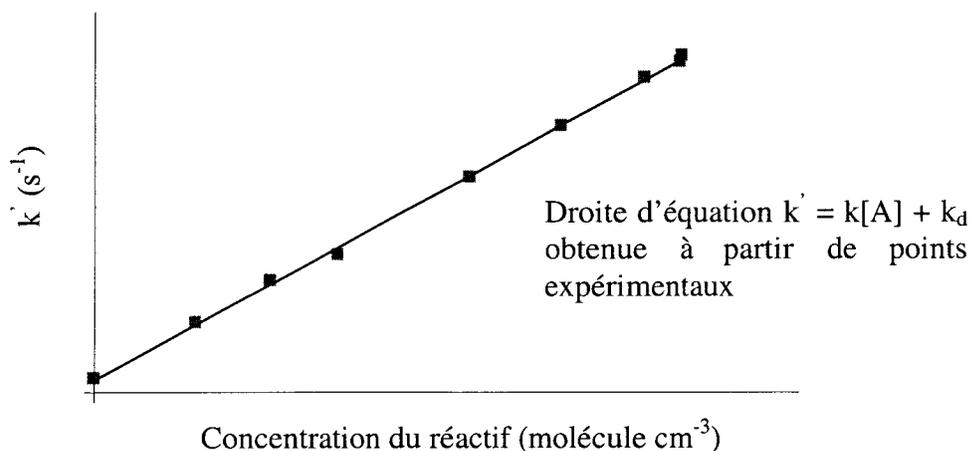


Figure n°36 : Mesure de la variation temporelle du signal de fluorescence du radical

En faisant des mesures pour des différentes valeurs de  $[A]$  incluant  $[A]=0$ , on aboutira à la détermination de  $k$  en traçant la droite  $k' = k[A] + k_d$  (figure n°37).

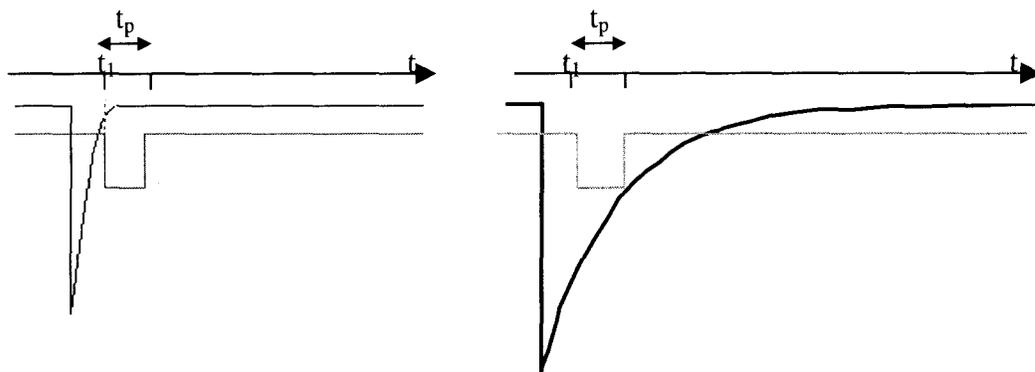


*Figure n°37 : Détermination de la constante de vitesse bimoléculaire  $k$*

### **b. Mise en œuvre expérimentale**

Le dispositif expérimental est entièrement automatisé afin de pouvoir parfaitement maîtriser le décalage temporel entre les deux lasers (figure n°39). Ceux-ci sont déclenchés grâce à un générateur de délais EG&G 9650 relié à l'ordinateur par une connexion IEEE 488. Les variations de  $\Delta t$  sont réglées par l'ordinateur. L'utilisateur doit préalablement entrer le nombre de points (soit le nombre de  $\Delta t$  différents) qu'il souhaite avoir pour une mesure de  $k'$  ainsi que la valeur maximale du délai (valeur maximale de  $\Delta t$ ) entre les deux lasers au-delà de laquelle on n'observe plus de fluorescence. La cinétique n'est pas mesurée avec des délais consécutifs mais aléatoires afin de déceler une éventuelle dérive du signal. Pour la même raison, le point correspondant à la valeur de  $\Delta t$  la plus courte est mesuré au début et à la fin de l'acquisition. Quant au bruit de fond, il est mesuré trois fois, à différents moments de l'acquisition pour la valeur  $\Delta t$  maximale. Il est ensuite moyenné et détermine le niveau de référence de la courbe  $I = f(\text{Temps})$ .

En ce qui concerne le traitement du signal avec le boxcar, le déclenchement de la porte à un instant  $t_i$  et la durée de l'intégration  $t_p$  sont optimisés avant le début des acquisitions (figure n°38 [Gom99]) en fonction de la durée de vie de la fluorescence de R. Ces paramètres resteront fixes pour une même série de mesures.



<b>Sans radicaux</b> : on voit seulement l'impulsion du laser à colorant.	<b>Avec radicaux</b> : on voit la fluorescence du radical.
---	--

*Figure n°38 : Positionnement de la porte du boxcar*

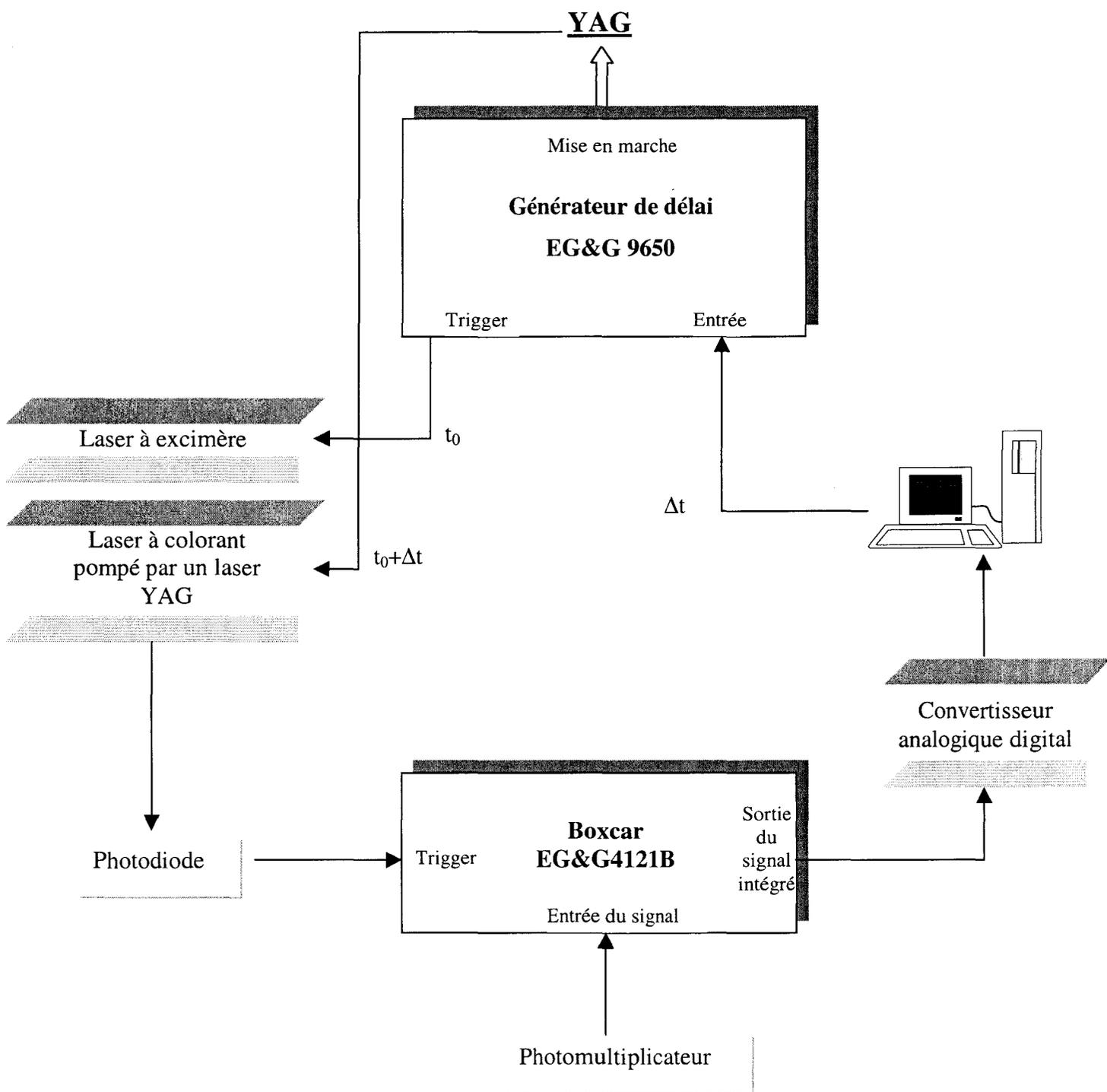


Figure n°39 : Principe du contrôle du dispositif expérimental et de l'acquisition des données

# *Chapitre 4*

## Chapitre IV. Etude cinétique des radicaux vinoxyle et

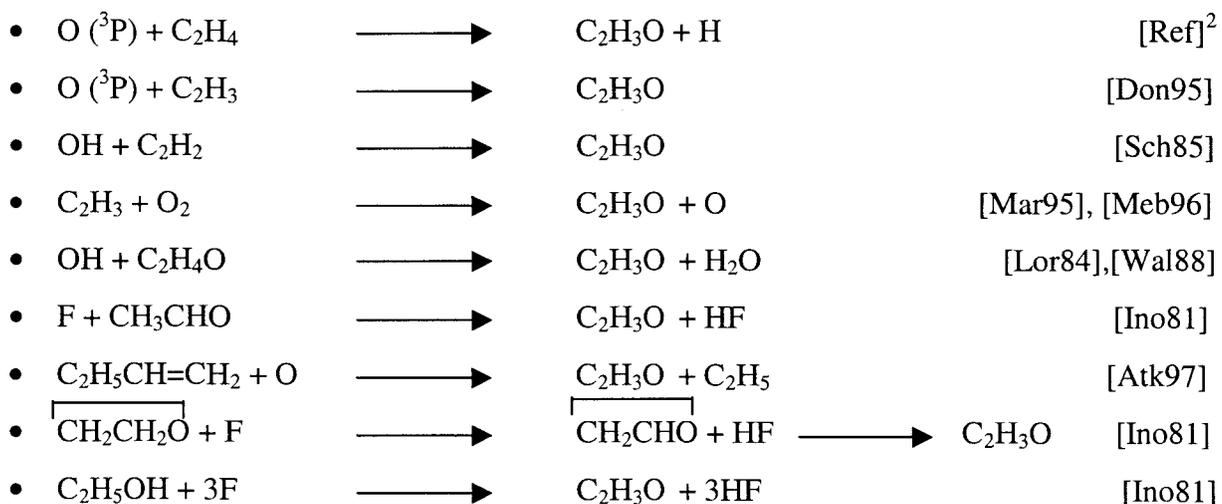
### 1-méthylevinoxyle

Dans le but de compléter les bases de données existantes, nous avons mené des études cinétiques des réactions du vinoxyle ( $C_2H_3O$ ) avec l'oxygène et avec le monoxyde d'azote. Nous nous sommes également intéressés à la réaction mettant en jeu le 1-méthylevinoxyle ( $C_3H_5O$ ) et l'oxygène.

#### *A. Etude bibliographique du radical vinoxyle*

##### a. Présentation du radical vinoxyle

Le radical vinoxyle  $C_2H_3O$  intervient comme intermédiaire réactionnel dans de nombreuses réactions de la chimie atmosphérique ou de la combustion comme par exemple :



---

<sup>2</sup> [Sch89], [Was73], [Bus81], [Qua98], [Sri83], [End86].

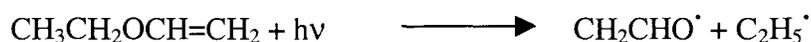
La première réaction a fait l'objet de nombreuses études puisque celle-ci est une étape élémentaire importante de la chimie de la combustion mais aussi parce que la complexité des différents chemins réactionnels est un véritable défi pour les expérimentateurs et les théoriciens. Ces études ont montré que le chemin réactionnel ci-dessous est la voie majoritaire de l'oxydation de l'éthylène :



Les réactions d'oxydation du propène et du butène passent également par une étape mettant en jeu le vinoxyle.

Ce radical a également été observé comme le produit direct des réactions suivantes :

- La photolyse de l'éthyle vinyle éther [Mur61]



- La décomposition photosensibilisée du méthyle vinyle éther par le mercure [Mor70]



- La décomposition thermique du divinyle éther [Tay36], [Mac73]



Au cours des études expérimentales menées sur le vinoxyle, plusieurs voies de formation ont été mises en œuvre pour le produire :

Les trois principales sont :

- la réaction  $\text{O } (^3\text{P}) + \text{C}_2\text{H}_4$  [Ino81], [Kle81], [Hun81].
- la photolyse du méthyle vinyle éther à 193 nm [Ref]<sup>3</sup>.
- la photolyse de l'éthyle vinyle éther à 193 nm [Bro97], [Hea83].

---

<sup>3</sup> [Zhu95], [Bar91], [Lor85], [Gut83], [Hea83], [Wan96].

Dans le cadre de notre étude, nous avons généré le vinoxyle par photolyse laser de l'éthyle vinyle éther à 193 nm.

Diverses études spectroscopiques expérimentales et théoriques ont permis de déterminer la structure géométrique du vinoxyle (figure n°40).

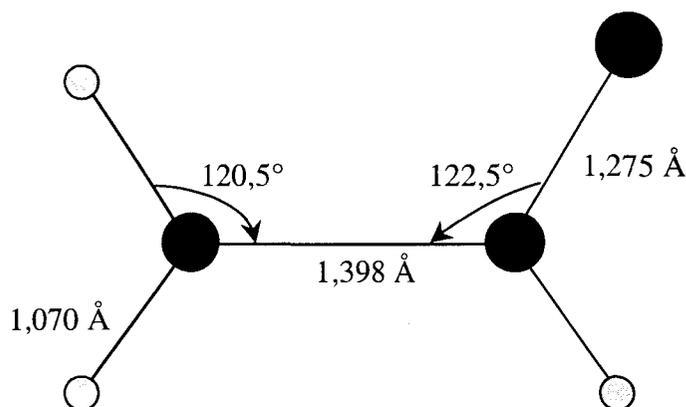
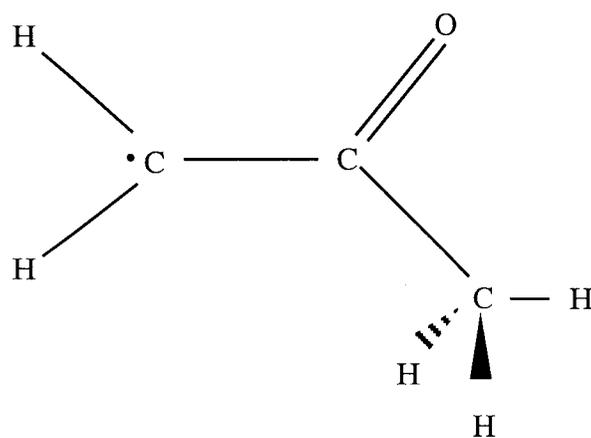


Figure n°40: Structure géométrique du radical vinoxyle  $C_2H_3O$

La représentation du vinoxyle sur la figure n°40 a été réalisée conformément aux paramètres déterminés par Y. Endo, S. Saito et E. Hirota à partir des mesures des spectres millimétrique [End85] et submillimétrique [End88].

### b. Présentation du méthylevinoxyle

Il existe trois isomères du méthylevinoxyle (figure n°41) [Wil99] :



1-méthylevinoxyle

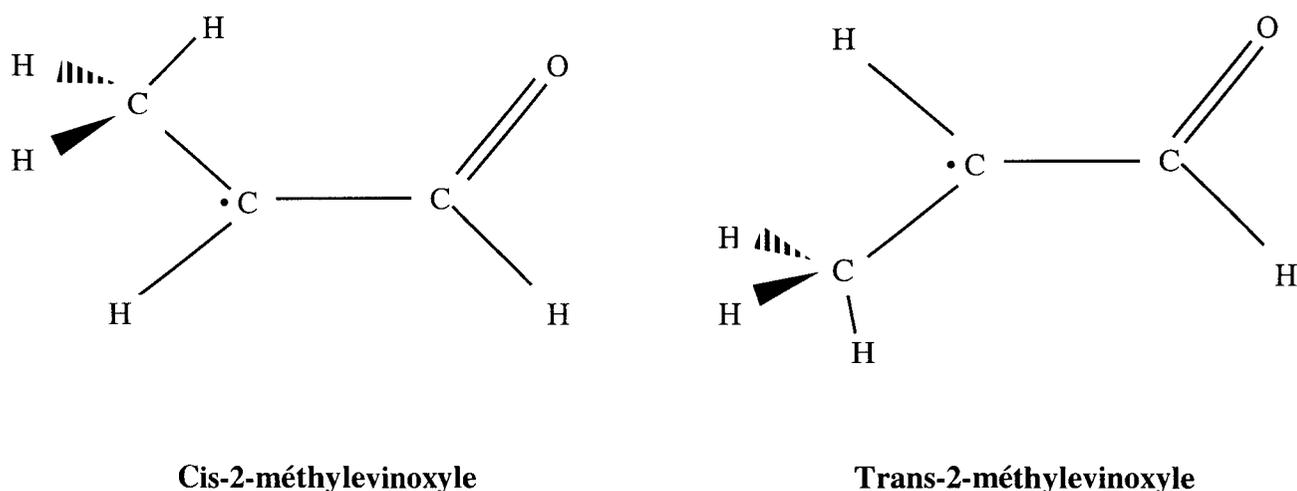
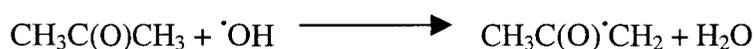


Figure n°41 : Les trois isomères du méthylevinoxyle

Le radical acétonyle ou le 1-méthylevinoxyle a été observé comme intermédiaire réactionnel dans le mécanisme de destruction atmosphérique de l'acétone [Seh98]. En effet, l'oxydation de cette molécule peut être initiée par réaction avec un radical hydroxyle suivant la réaction :



Le sort du radical ainsi formé a fait l'objet de plusieurs investigations [Cox66], [Jen93], [Bri93]. D'après Cox et col., le 1-méthylevinoxyle réagit avec l'oxygène pour former des radicaux peroxy d'acétonyle :



On pense que dans la troposphère, par analogie avec d'autres radicaux peroxy,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$  réagit avec  $\text{HO}_2$ ,  $\text{NO}$  ou  $\text{NO}_2$  ou d'autres radicaux peroxy  $\text{R}'\text{O}_2$ .

Une étude cinétique de la réaction  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2 + \text{O}_2$  devrait donc permettre d'améliorer les connaissances sur le mécanisme de destruction atmosphérique de l'acétone.

### c. Etude bibliographique sur la spectroscopie du radical vinoxyle

Dans ce paragraphe, seul un bilan des études spectroscopiques sera établi. Une étude bibliographique sur les recherches menées en cinétique sera réalisée dans les paragraphes B. a et C. a.

Le spectre du vinoxyle a été mesuré dans différentes gammes de fréquence (spectre d'excitation et de fluorescence (UV et visible), de rotation pure, d'absorption UV) [ref]<sup>4</sup>.

En 1981, Inoue et col [Ino81] ont observé le spectre d'excitation du vinoxyle entre 28500 cm<sup>-1</sup> et 30500 cm<sup>-1</sup> et le spectre de fluorescence à 29230 cm<sup>-1</sup> et à 28798 cm<sup>-1</sup>. Ils ont testé différentes réactions de formation et le spectre d'excitation du vinoxyle a été mesuré avec un bon rapport signal/bruit pour la majorité d'entre elles. En considérant le radical comme une molécule triatomique (CH<sub>2</sub>)-(CH)-O, les 4 pics les plus intenses du spectre d'excitation ont été identifiés de la manière suivante (tableau n°14) :

Les transitions se font de l'état fondamental vibronique  $(v_1'', v_2'', v_3'') = (0'', 0'', 0'')$  (état électronique  $\tilde{X}^2A''$ ) vers le premier état électronique excité  $\tilde{B}^2A''$  dans l'état vibrationnel  $(v_1', v_2', v_3')$ .

<i>Transition vers l'état vibrationnel</i> $(v_1', v_2', v_3')$	$(0', 0', 0')$	$(0', 0', 1')$	$(1', 0', 0')$	$(0', 1', 0')$
<i>Nombre d'onde d'absorption (cm<sup>-1</sup>)</i>	28798	29230	29670	29908

Tableau n°14 : Spectre d'excitation du vinoxyle entre 28500 cm<sup>-1</sup> et 30500 cm<sup>-1</sup>[Ino81].

Ils n'ont observé aucune émission au-dessus de 30300 cm<sup>-1</sup>.

Le vinoxyle a deux structures mésomères possibles : CH<sub>2</sub>=CH-O<sup>•</sup> (éthényloxyle ou vinyloxyle) ou <sup>•</sup>CH<sub>2</sub>-CH=O (formyle méthyle ou 2-oxoéthyle). Inoue et col. ont montré que le

<sup>4</sup> [Ino81], [Hea83], [End85], [End88], [DiM84], [Kle81],

formyle méthyle correspond davantage à la structure du vinoxyle dans l'état fondamental électronique.

En 1983, Heaven et col [Hea83] ont mesuré le spectre d'excitation du vinoxyle produit par photolyse laser du méthyle et de l'éthyle vinyle éther. Grâce à la mise en œuvre d'un jet supersonique couplé à la fluorescence induite par laser, ils ont pu observer le spectre rovibronique du vinoxyle entre  $29896\text{ cm}^{-1}$  et  $29912\text{ cm}^{-1}$  (bande  $\tilde{B}^2A''\ v_2' = 1 \leftarrow \tilde{X}^2A''\ v_2'' = 0$ ). Un an plus tard, Di Mauro et col. [DiM84] ont mesuré à nouveau ce spectre en améliorant la résolution. En utilisant comme Inoue et col. un modèle triatomique, ils ont déterminé des constantes rotationnelles pour différents états vibroniques. Ils se sont également intéressés au changement de géométrie du vinoxyle lorsque celui-ci est dans un état excité.

En 1996, Wan et col.[Wan96] ont mesuré de nouvelles transitions vibroniques du vinoxyle par fluorescence induite par laser entre  $28653$  et  $31700\text{ cm}^{-1}$ . L'observation du spectre d'excitation et la comparaison avec d'autres résultats [Yam90], [Gej93] leur a permis d'identifier trois transitions supplémentaires non identifiées ou observées lors des études précédentes :

$$\tilde{B}^2A''\ v_6' = 1 \leftarrow \tilde{X}^2A''\ v_6'' = 0 \text{ observée à } 30211\text{ cm}^{-1}.$$

$$\tilde{B}^2A''\ v_5' = 1 \leftarrow \tilde{X}^2A''\ v_5'' = 0 \text{ observée à } 30381\text{ cm}^{-1}.$$

$$\tilde{B}^2A''\ v_4' = 1 \leftarrow \tilde{X}^2A''\ v_4'' = 0 \text{ observée à } 30637\text{ cm}^{-1}.$$

Plus récemment, Brock et col. [Bro97] ont mis en œuvre plusieurs techniques couplées à un jet supersonique et ont déterminé les constantes rotationnelles pour 9 états vibroniques (état électronique  $\tilde{B}$ ). Ils ont également mesuré la durée de vie de fluorescence du vinoxyle dans 19 états vibrationnels de  $\tilde{B}$  et obtenu 7 spectres de fluorescence à des fréquences d'excitation correspondant aux fréquences des transitions les plus intenses du spectre d'excitation. Les nouvelles mesures ont permis d'identifier 57 niveaux de vibration dans l'état  $\tilde{X}$  et 54 dans l'état  $\tilde{B}$ .

Pour confirmer ces résultats expérimentaux et répondre à d'autres questions sur la configuration électronique du vinoxyle, quelques études théoriques ont été réalisées.

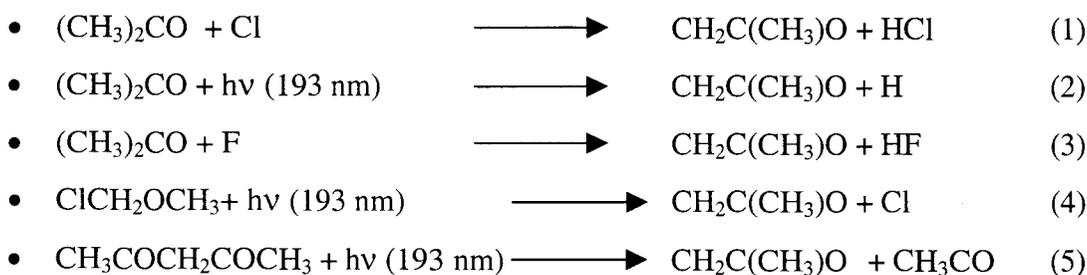
Dupuis et col. [Dup82] ont calculé la structure électronique du vinoxyle en utilisant une multiconfiguration Hartree-Fock. Ils ont comparé leurs résultats concernant la différence d'énergie entre le premier état électronique fondamental  $\tilde{X}^2A''$  et le premier état excité  $1^2A''$  avec des données expérimentales (valeur théorique : 3,22 eV ; valeur déterminée expérimentalement : 3,57 eV [Ino81]). Ils ont également réalisé quelques prévisions pour la transition  $\tilde{X}^2A'' \rightarrow 1^2A'$  dans le proche infrarouge.

En 1990, Yamaguchi et col. [Yam90] ont calculé ab initio les fréquences de vibration du vinoxyle ainsi que les facteurs Franck-Condon. Grâce à leurs calculs, ils ont reproduit les spectres d'absorption et de fluorescence induite. Ils ont ensuite proposé une nouvelle interprétation des spectres expérimentaux en tenant compte des douze modes normaux de vibration du radical. Yamaguchi et col. [Yam94] ont aussi calculé les courbes d'énergie potentielle des états  $\tilde{X}^2A''$  et  $\tilde{B}^2A''$ .

#### **d. Etude bibliographique sur les méthylevinoxyles**

En 1998, Washida et col. [Was98] ont mesuré le spectre de fluorescence du 1-méthylevinoxyle, du 2-méthylevinoxyle, du 1,2-diméthylevinoxyle, du 2,2-diméthylvinoxyle et du 1,2,2-triméthylevinoxyle entre 330 et 370 nm. Ces radicaux ont été produits par photolyse laser ou par réaction d'un atome de fluor ou de chlore avec des cétones, des aldéhydes ou des éthers comme précurseurs. Ils ont également été observés comme produits des réactions de l'oxygène avec les alcènes suivants : le propène, le *cis*- et le *trans*-butène, l'isobutène, 2-méthyle-2-butène et le 2,3-diméthyle-2-butène.

D'après Washida et col. [Was98], le 1-méthylevinoxyle fait partie des produits des réactions suivantes :





Washida et col. ont identifié le radical par comparaison des deux spectres d'excitation obtenus lors de l'étude des réactions 1 et 5 (page 125) avec celui enregistré par Williams et col. [Wil98].

Williams et col. [WIL98] ont mesuré le spectre d'excitation du 1-méthylevinoxyle entre 27000 et 30000  $\text{cm}^{-1}$ . Ils ont identifié 50 bandes dans le spectre du radical produit par photolyse du méthyle isopropényle éther ( $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$ ) à 193 nm.

## ***B. Etude de la réaction $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ (vinoxyle) + $\text{O}_2$***

### **a. Etude bibliographique**

Gutman et col. [Gut83] ont réalisé des mesures de constante de vitesse de la réaction du vinoxyle avec l'oxygène :



La technique mise en œuvre est, comme dans ce travail, la technique photolyse laser / fluorescence induite par laser. Ils ont étudié les variations de la constante de vitesse en fonction de la pression (de 1,5 Torr à 100 Torr), du gaz tampon ( $\text{N}_2$  et  $\text{SF}_6$ ) et de la température (295 K et 476 K avec  $\text{N}_2$ ; 292 K, 385 K et 473 K avec  $\text{SF}_6$ ). Ils ont observé une faible dépendance de la constante de vitesse avec la pression et la température et en ont conclu que la réaction (R1) était une réaction d'addition.

Le second groupe qui s'est intéressé à la cinétique de cette réaction est Lorenz et col. [Lor85]. En utilisant la même technique que Gutman et col., ils ont varié la pression entre 7,6 Torr et 212,8 Torr à 298 K avec l'hélium comme gaz diluant. En analysant la courbe de fall-off obtenue à partir de leurs données expérimentales, ils ont pu déterminer par extrapolation avec le formalisme de Troe (avec  $F_c = 0,6$ ) les valeurs suivantes :

- la valeur limite à « haute pression » :  $k_{\infty} = (2,6 \pm 0,5) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- la valeur limite à « basse pression » :  $k_0 = (2 \pm 1) \times 10^{-30} \text{ cm}^6 \text{ molécule}^{-2} \text{ s}^{-1}$

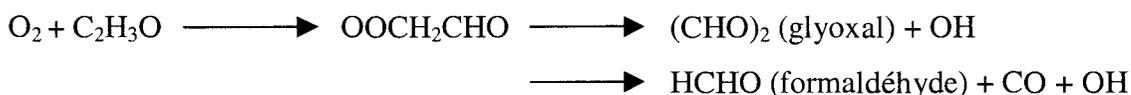
L'étude de la variation de la constante de vitesse avec la température leur a permis en outre de déterminer l'équation d'Arrhénius suivante :

Pour une pression de 99 Torr :  $k = (2,7 \pm 1,5) \cdot 10^{-14} \exp(668\text{K}/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$

L'analyse des résultats a amené Lorenz et col. à la même conclusion que Gutman et col. : la réaction étudiée est un processus de recombinaison avec formation d'un radical peroxy :



En 1995, Zhu et col. [Zhu95] ont également étudié la réaction (R1) en mettant en œuvre un dispositif photolyse laser / Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS). Les mesures ont été effectuées à température ambiante (298 K) à des pressions variant entre 2,5 Torr et 400 Torr. N<sub>2</sub> ou un mélange N<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> (cyclohexane) ont été utilisés comme gaz tampon. Le cyclohexane a été ajouté pour « piéger » les radicaux hydroxyles formés au cours de la réaction. Zhu et col. n'ont noté aucune différence significative entre la constante de vitesse mesurée avec ou sans cyclohexane. Au cours de leur étude, ils ont observé l'apparition du glyoxal (CHO)<sub>2</sub>. La comparaison entre les temps d'apparition de ce dernier (~ 900 μs) et de disparition du vinoxyle (> 90 μs) leur a permis d'affirmer que le glyoxal est un produit secondaire de réaction. Leur conclusion (qui rejoint celles de Lorenz et col. et de Gutman et col.) est qu'il y a formation dans un premier temps d'un adduit (O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O). Ils ont également mesuré le rendement en glyoxal : 0,15 ± 0,05 par molécule de vinoxyle consommée. Une étude préliminaire des mêmes auteurs semble indiquer que la réaction est un mécanisme à deux voies :



Le formaldéhyde (HCHO) serait le produit formé sur la seconde voie.

Le tableau n°15 reprend les différents résultats concernant les constantes de vitesse mesurées à température ambiante lors des études répertoriées dans ce paragraphe.

<i>Auteurs</i>	<i>Gutman et col.</i>	<i>Lorenz et col.</i>	<i>Zhu et col.</i>
<i>Technique expérimentale</i>	Photolyse laser / FIL	Photolyse laser / FIL	Photolyse laser / CRDS
<i>Gaz tampon</i>	N <sub>2</sub>	He	7,5 % de C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> dans N <sub>2</sub> ou N <sub>2</sub> seul
<i>Gammes de température et de pression</i>	296 et 476 K entre 1,5 et 100 Torr	298 K entre 7,6 et 212,8 Torr	298 K 2,5 et 400 Torr
<i>Constante de vitesse en cm<sup>3</sup> molécule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup></i>	1,09×10 <sup>-13</sup> à 2 Torr 2,46×10 <sup>-13</sup> à 100 Torr	8,5×10 <sup>-14</sup> à 7,6 Torr 2,3×10 <sup>-13</sup> à 212,8 Torr	7,9×10 <sup>-14</sup> à 10 Torr 1,7×10 <sup>-13</sup> à 300 Torr

*Tableau n°15 : Constantes de vitesse mesurées lors de travaux antérieurs*

On constate qu'il y a un désaccord flagrant entre les divers auteurs puisque la valeur de Gutman et col. mesurée à 2 Torr est supérieure à celles des deux autres études à 7,6 et 10 Torr. C'est donc la raison pour laquelle nous avons décidé de réaliser de nouvelles mesures.

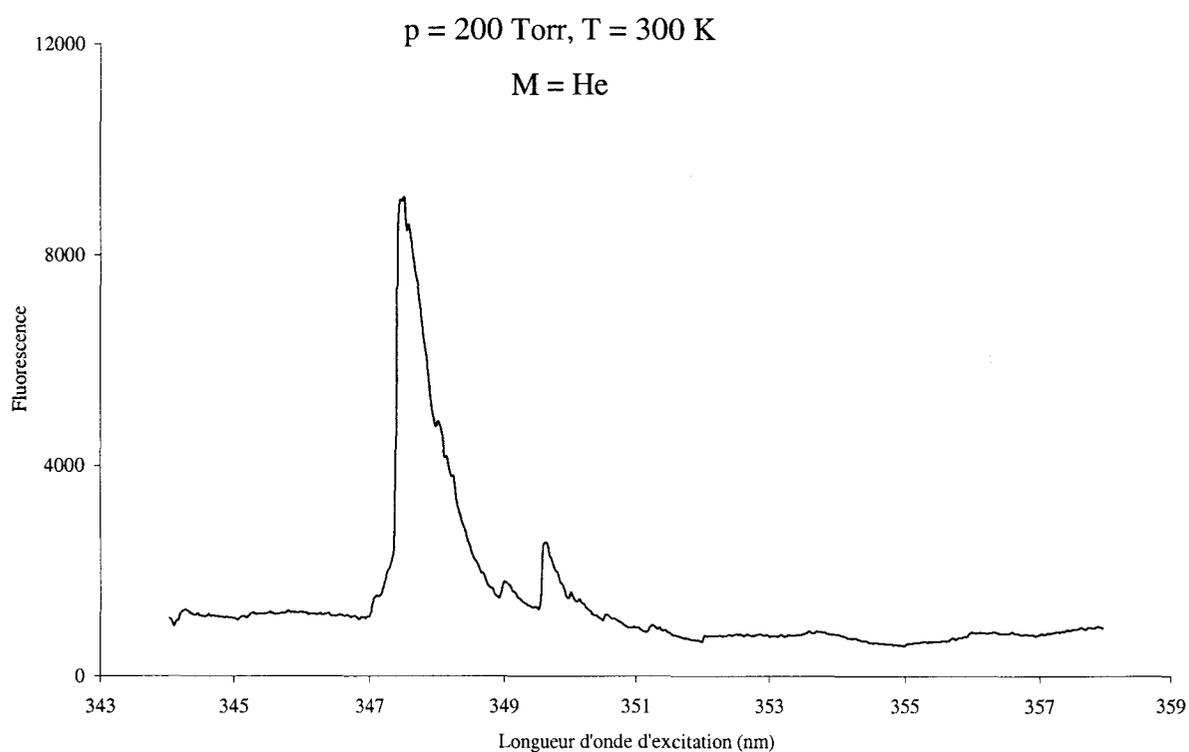
### **b. Conditions expérimentales et spectre d'excitation du vinoxyle**

Pour mesurer les constantes de vitesse de la réaction vinoxyle + O<sub>2</sub>, nous avons utilisé trois gaz :

- un gaz diluant : l'hélium
  - Air liquide - He N45
  - concentration dans le réacteur : 1,5×10<sup>18</sup> à 1,6×10<sup>19</sup> molécule cm<sup>-3</sup>
- le précurseur : l'éthyle vinyle éther (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-O-CH=CH<sub>2</sub>)
  - Fluka - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O à 99%
  - concentration dans le réacteur : 0,7 à 1,5×10<sup>12</sup> molécule cm<sup>-3</sup>
- l'oxygène
  - Air liquide - O<sub>2</sub> N48
  - concentration dans le réacteur : 1×10<sup>15</sup> à 8×10<sup>16</sup> molécule cm<sup>-3</sup>

Le précurseur est dilué à 0,002 % dans l'hélium et stocké dans un ballon. L'oxygène a été utilisé sans dilution préalable.

Afin de confirmer la production du vinoxyle par photolyse laser et de trouver la longueur d'onde d'excitation optimale pour la détection, nous avons mesuré le spectre d'excitation entre 344 et 358 nm (figure n°42) et nous l'avons comparé avec celui mesuré par Inoue et col. (figure n°43). La similitude des deux spectres entre 345 et 351 nm notamment en ce qui concerne la bande (0,0,0) nous a permis d'identifier le radical.



**Figure n°42 : Spectre d'excitation du vinoxyle mesuré au LPPC**

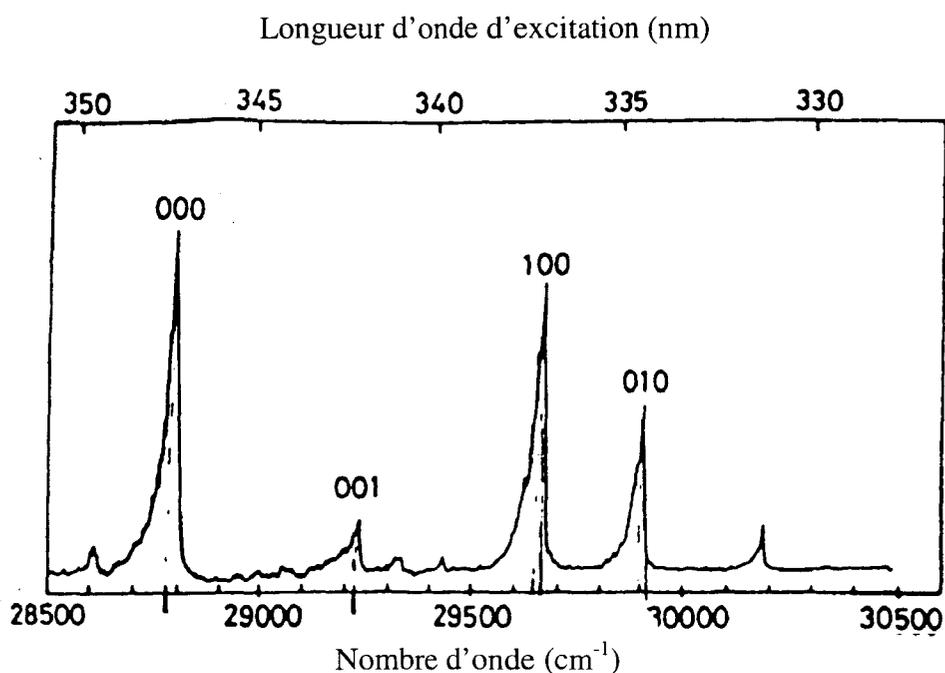


Figure n°43 : Spectre d'excitation du vinoxyle mesuré par Inoue et col. [Ino81].

### c. Résultats

#### *c<sub>1</sub>. Mesure de la constante de vitesse de la réaction*

Nous avons entrepris plusieurs séries de mesures dans des différentes conditions de température et de pression :

- gamme de pression : 30 - 500 Torr
- gamme de température : 296 - 428 K

Nous avons effectué la démarche présentée ci-dessous (expliquée au chapitre 4. C. a.) pour chaque couple de paramètres (température ; pression).

Pour une concentration donnée en oxygène, on enregistre le signal de fluorescence du vinoxyle en fonction du temps. On peut constater que celui-ci a bien la forme  $I = I_0 \exp(-k't)$  attendue qui permet après une transformation logarithmique d'obtenir la constante de vitesse de pseudo premier ordre  $k'$ . La figure n°44 reproduit quelques exemples de courbes expérimentales.

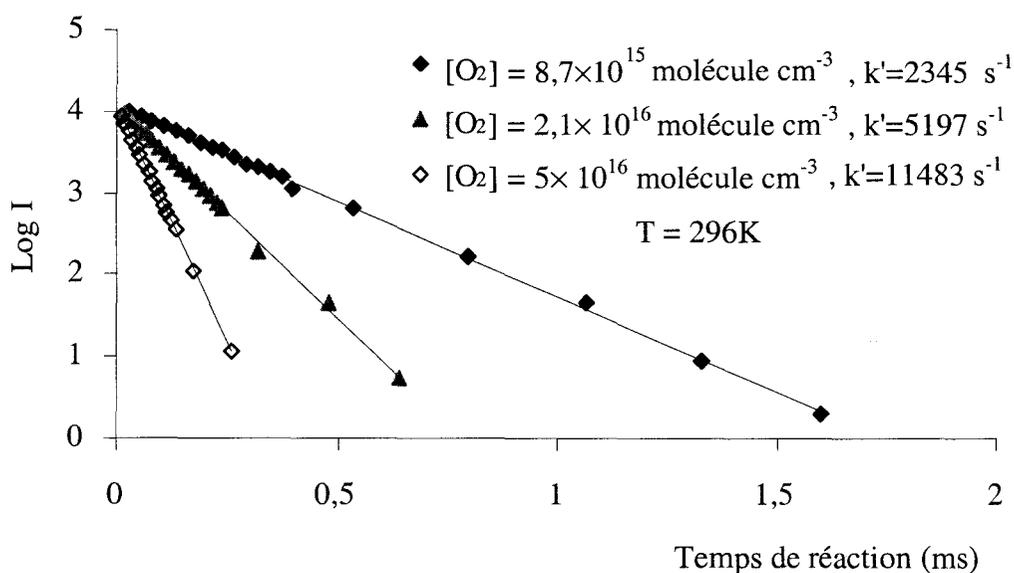
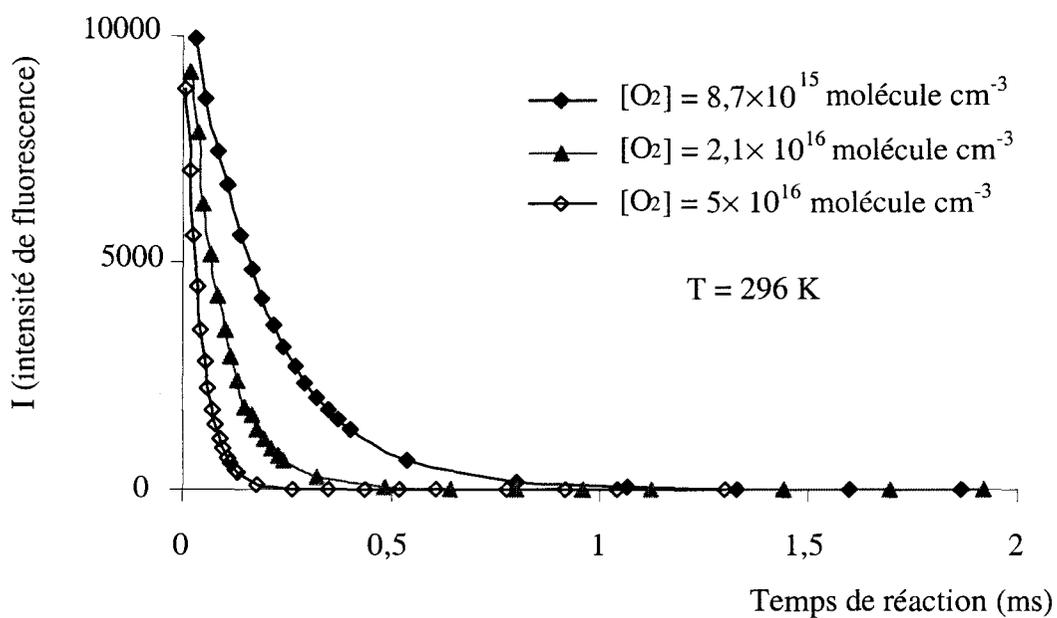


Figure n°44 : Variation temporelle de la fluorescence de  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$  pour 3 concentrations d'oxygène

On détermine la valeur de  $k'$  pour différentes valeurs de la concentration en oxygène ce qui permet de tracer la courbe  $k' = k[\text{O}_2] + k_d$  et donc de déterminer par régression linéaire la constante de vitesse bimoléculaire  $k$  correspondant à un couple ( $p$  ;  $T$ ) (figure n°45).

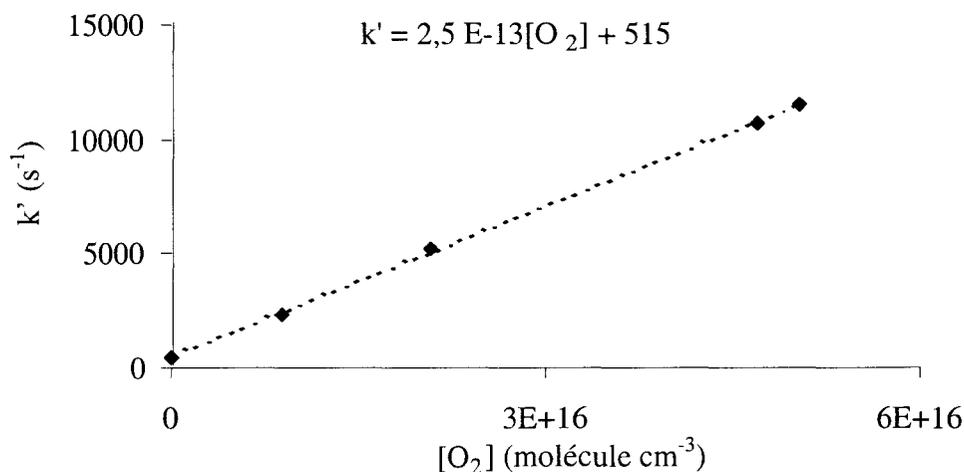


Figure n°45 : Principe de mesure de la constante de vitesse bimoléculaire  $k$

Avant de commencer les mesures de constantes de vitesse de la réaction, nous avons réalisé plusieurs mesures de la constante de vitesse de diffusion du radical ( $k_d$ ) à température ambiante (figure n°46).

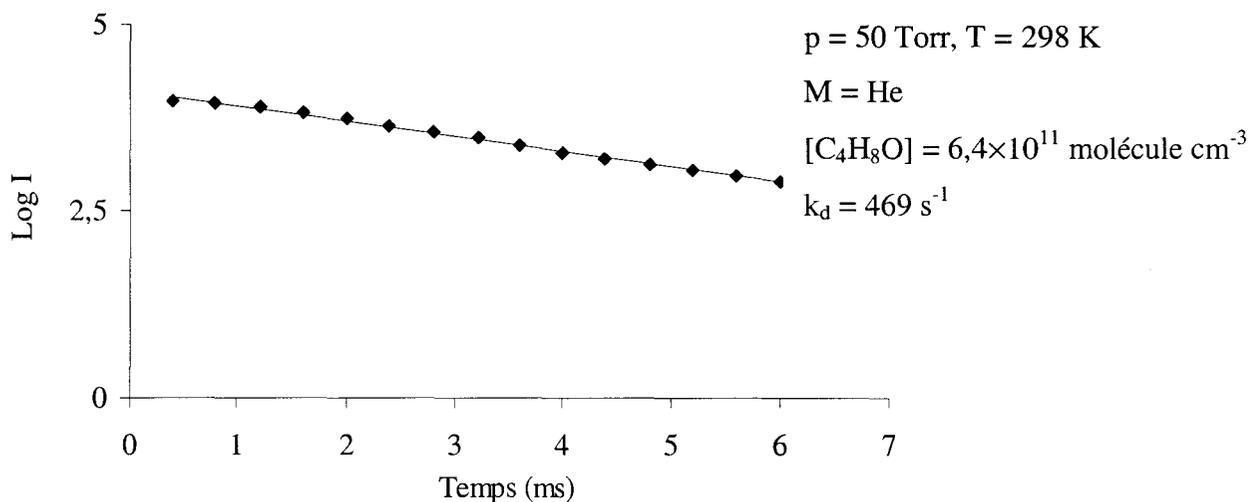


Figure n°46 : Mesure de la constante de vitesse de diffusion  $k_d$

Cette valeur, variant peu (dans le cas du vinoxyle) avec la température et la pression, peut servir de référence pour la suite de l'étude. En effet, la valeur de  $k_d$  que l'on détermine par régression linéaire de la courbe  $k' = f([\text{O}_2])$  ( $515 \text{ s}^{-1}$  sur la figure n°45) doit être égale (aux erreurs expérimentales près ( $\sim 10 \%$ )) à celle mesurée préalablement sans oxygène ( $469 \text{ s}^{-1}$  sur la figure n°46).

*c<sub>2</sub>. Etude de la dépendance en pression*

Les valeurs de k obtenues par application de cette méthode à 6 températures différentes sont réunies dans le tableau (tableau n°16) :

Pression (Torr)	$k / 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$					
	296 K	325 K	346 K	375 K	398 K	428 K
30	2,12	2,29	1,74	1,74	1,49	1,21
60	2,28	2,11	1,94	1,64	1,67	1,35
100	2,49	2,17	2,13	1,92	1,89	1,66
200	2,54	2,32	-	2,15	2,11	2,15
300	2,56	2,49	2,58	2,34	2,39	2,21
400	2,63	2,67	2,96	2,57	2,35	2,26
500	2,77	2,75	2,68	2,61	-	2,32

Tableau n°16 : Dépendance en pression et en température de la réaction  $C_2H_3O + O_2$

Nous avons décidé de ne pas entreprendre de mesure à des pressions supérieures à 500 Torr puisque la limite haute pression semblait être déjà presque atteinte pour cette valeur. En utilisant le formalisme de Troe<sup>5</sup>, nous avons tracé, par ajustement avec nos données expérimentales, la courbe de fall-off et déterminé les différents paramètres à T = 296 K avec une valeur de  $F_c = 0,50$  (utilisée par Zhu et col.) que nous avons choisi de conserver en vue de faciliter la comparaison. Nos résultats expérimentaux et les courbes issues de l'ajustement avec la technique de Troe sont présentés sur la figure n°47 pour 2 températures (296 et 398 K). Les barres d'erreur représentent l'incertitude expérimentale estimée à  $\pm 15\%$ .

<sup>5</sup> Formalisme de Troe (chapitre 4. B. c.) :  $k = \frac{k_0[M]}{1 + \frac{k_0}{k_\infty}[M]} F$  avec  $\log F = \frac{\log F_c}{1 + \left[ \frac{\log \left( \frac{k_0[M]}{k_\infty} \right)}{N} \right]^2}$

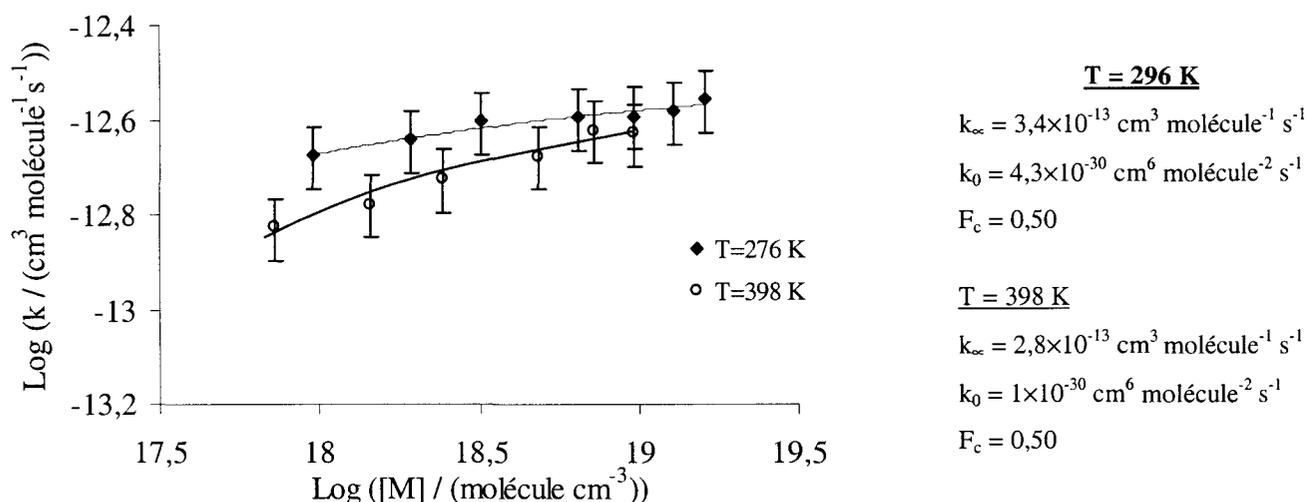


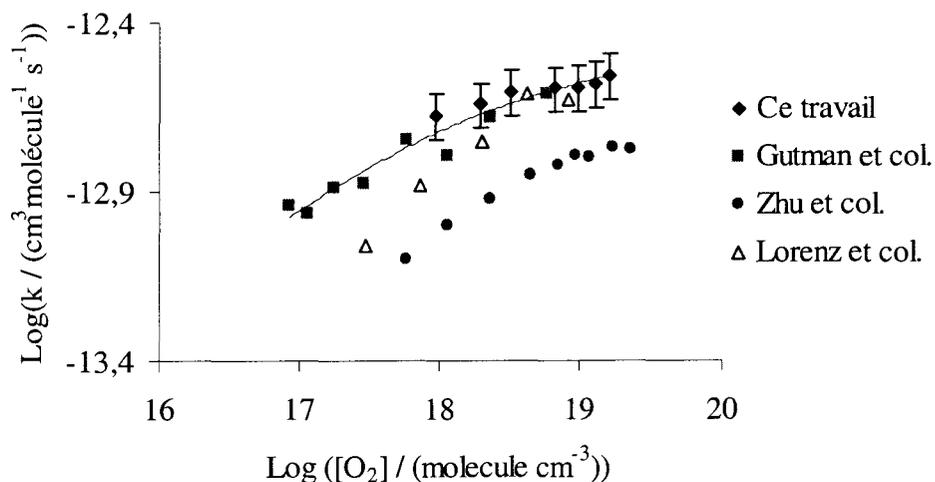
Figure n°47 : Courbe de fall-off de la réaction  $C_2H_3O + O_2$  à 296 K et 398 K

Nous avons également rassemblé nos résultats à  $T = 296 \text{ K}$  avec ceux trouvés dans la littérature dans un même graphe (figure n°48). Or, ceux-ci n'ont pas tous été obtenus avec de l'hélium comme partenaire collisionnel. Les mesures de Gutman et col. ainsi que celles de Zhu et col. ont été réalisées dans de l'azote. La courbe  $k = f([M])$  dépendant de l'efficacité collisionnelle du gaz tampon [Tro79], nous avons dû multiplier les concentrations en  $N_2$  par un facteur  $f_{N_2}$  pour reporter toutes les données sur le même graphe. Dobé et col. [Dob94] ont calculé  $f_{N_2} = 1,5$  pour un radical très voisin, le radical  $CH_3O$ .

Les courbes de la figure n°49 montrent que nos résultats sont en très bon accord avec ceux obtenus par Gutman et col. En ce qui concerne les mesures de Lorenz et col., des investigations supplémentaires semblent nécessaires pour aboutir à une conclusion pertinente. Toutefois, on constate que leurs valeurs de  $k$  aux plus hautes pressions sont en accord aux incertitudes expérimentales près (environ 15 %) avec les nôtres. Quant aux résultats de Zhu et col., ils sont inférieurs aux autres déterminations, ce qui soulève quelques questions quant à leur validité. En effet, ayant réalisé leurs mesures avec de l'azote, les valeurs obtenues auraient dû être supérieures à celles obtenues dans de l'hélium comme c'était le cas pour Gutman et col.. Zhu et col. ont expliqué cette différence par la plus haute sensibilité de leur technique de détection et un nombre de mesures plus important. L'étude de leur publication sur le sujet [Zhu95], nous a permis d'émettre une nouvelle hypothèse.

La technique qu'ils ont utilisée est la CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy) dont le principe est le suivant : le radical étudié est produit par photolyse laser (laser à excimère) dans

une cavité constituée de deux miroirs ayant un coefficient de réflexion  $R$  supérieur à 0,9999 ; à un instant  $t$ , après cette impulsion du laser à excimère, une seconde impulsion laser (laser à colorant, diodes...) dont la longueur d'onde accordée sur une bande d'absorption du radical est introduite dans la cavité. Après chaque aller-retour, le rayonnement transmis par le miroir est collecté par un photomultiplicateur. En sortie, on observe la décroissance de l'intensité du rayonnement en fonction du temps. Généralement, à partir de cette mesure, on détermine la durée de vie de l'impulsion dans la cavité absorbante. Celle-ci est déterminée par la réflectivité des miroirs et la concentration de l'absorbant. Dans le cas de l'application de la CRDS à une étude cinétique, la mesure de la décroissance du pulse laser en fonction du délai entre les deux lasers permet d'obtenir une valeur proportionnelle à l'absorption des radicaux. Donc, comme dans ce travail, la variation du décalage entre les deux lasers permet de tracer la variation de l'absorption du radical en fonction du temps de réaction et déterminer ainsi la constante de vitesse de pseudo premier ordre  $k'$ . Toutefois, ceci n'est valable que si le temps de vie de l'impulsion laser dans la cavité est beaucoup plus court que la durée de vie du radical. Ou encore, pour mesurer une cinétique avec cette méthode, il est nécessaire que le temps de vie du faisceau dans la cavité soit très inférieur à la vitesse de disparition des radicaux restants. Dans le cas de l'étude de Zhu et col., le temps de vie de l'impulsion laser entre les deux miroirs est d'environ  $2 \mu\text{s}$  [Zhu95] pour des constantes de vitesse mesurées correspondant à une durée de vie de  $20 \mu\text{s}$ . Nous suggérons donc que lors de leurs mesures, la valeur de l'absorption du radical a certainement été faussée à cause de la variation rapide de la concentration du radical. Des valeurs erronées du signal d'absorption conduisent à une valeur de  $k$  inexacte. Nous n'avons trouvé aucune discussion sur ces contraintes de durée de vie dans la publication de Zhu et col.


 Figure n°48 : Constantes de vitesse de la réaction  $C_2H_3O + O_2$  à 296 K

Nous avons également comparé nos résultats concernant les paramètres de fall-off à 296 K avec ceux obtenus lors des études antérieures (tableau n°17) :

	$F_c$	$k_0$ ( $cm^6$ molécule $^{-2}$ s $^{-1}$ )	$k_\infty$ ( $cm^3$ molécule $^{-1}$ s $^{-1}$ )
<b>Lorenz et col.</b> $[M] = He$	0,6	$2 \times 10^{-30}$	$2,6 \times 10^{-13}$
<b>Zhu et col.</b> $[M] = N_2$	0,5	$1,6 \times 10^{-30}$	$1,9 \times 10^{-13}$
<b>Ce travail</b> $[M] = He$	0,5	$4,3 \times 10^{-30}$	$3,4 \times 10^{-13}$

 Tableau n°17 : Comparaison des paramètres de fall-off de la réaction  $C_2H_3O + O_2$ 

En tenant compte de l'erreur expérimentale sur la détermination des paramètres de fall-off, notre valeur de  $k_\infty$  est en accord acceptable avec celle de Lorenz et col. mais très supérieure à celle de Zhu et col. En ce qui concerne la valeur de  $k_0$ , notre valeur est deux fois supérieure à celle de Lorenz et col. Une telle différence ne peut être liée à l'interprétation, elle s'explique plutôt par un désaccord au niveau des valeurs expérimentales. Des mesures basse

pression devront donc être réalisées au moyen d'un autre dispositif expérimental comme par exemple le tube à écoulement afin de déterminer précisément les paramètres de fall-off. Les valeurs données dans le tableau n°16 doivent être considérées comme des données analytiques permettant de décrire nos résultats expérimentaux obtenus pour des pressions comprises entre 30 et 500 Torr.

### c<sub>3</sub>. Etude de la variation en température

Les données que nous avons collectées nous ont aussi permis d'étudier les variations de la constante de vitesse de la réaction vinoxyle + oxygène en fonction de la température. Les résultats sont présentés sur la figure n°49 et dans le tableau n°15.

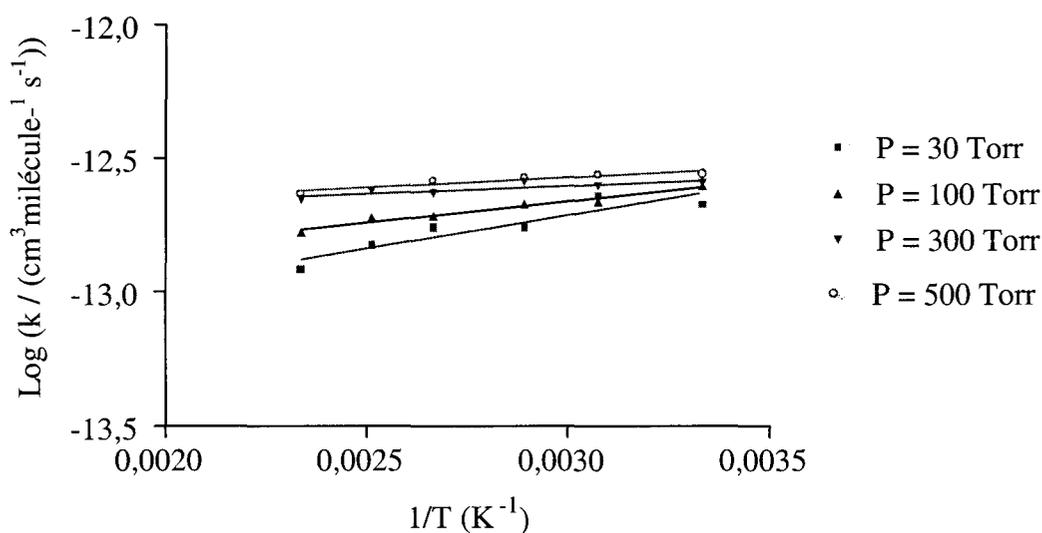


Figure n°49 : Dépendance en température de la réaction  $C_2H_3O + O_2$  pour 4 pressions : résultats expérimentaux et courbes d'Arrhénius.

A partir de ces mesures, nous avons déterminé les coefficients de température pour 4 pressions :

$$30 \text{ Torr} : (3,4 \pm 1,2) \times 10^{-14} \exp\left(\frac{576 \pm 125}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$100 \text{ Torr} : (7,2 \pm 0,7) \times 10^{-14} \exp\left(\frac{369 \pm 36}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$300 \text{ Torr} : (1,6 \pm 0,2) \times 10^{-13} \exp\left(\frac{137 \pm 41}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$500 \text{ Torr} : (1,6 \pm 0,2) \times 10^{-13} \exp\left(\frac{174 \pm 41}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

La variation faible et négative de la constante de vitesse confirme que la réaction  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} + \text{O}_2$  est une réaction d'addition. Cette conclusion est également appuyée par le comportement de la constante de vitesse en fonction de la température et de la pression. : la dépendance en température s'atténue lorsque la pression augmente. Ce qui correspond au fait que  $k_0$  est plus dépendant en température que  $k_\infty$ .

### C. Etude de la réaction $C_2H_3O$ (vinoxyle) + NO



#### a. Etude bibliographique

Une seule étude expérimentale concernant la réaction vinoxyle + monoxyde d'azote (réaction R2) a été répertoriée. Il s'agit de celle réalisée par Gutman et col. en 1983 [Gut83] : ces auteurs ont étudié les variations de la constante de vitesse en fonction de la pression entre 2,5 Torr et 300 Torr à 295 K.  $N_2$  et  $SF_6$  ont été utilisés comme gaz diluant. Les résultats obtenus avec  $N_2$  sont présentés sur la figure n°50.

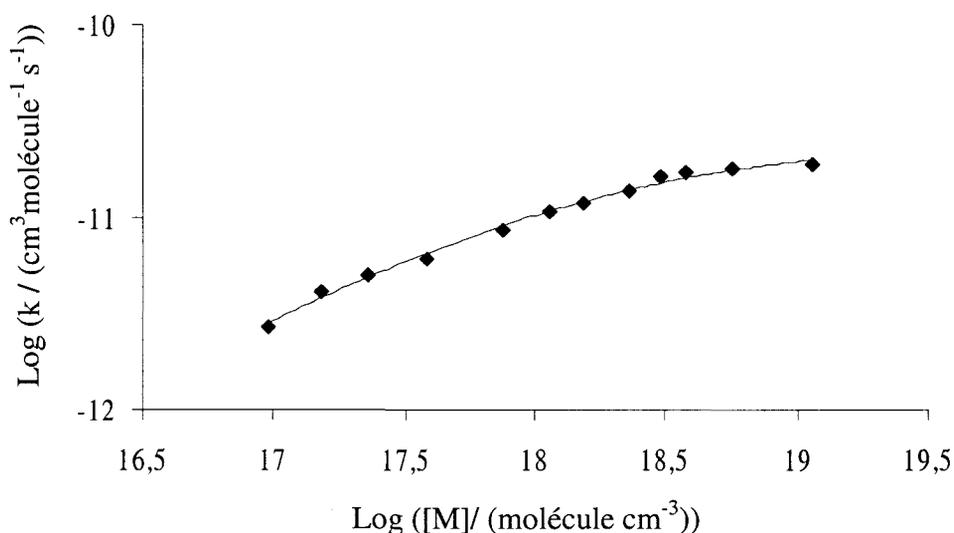
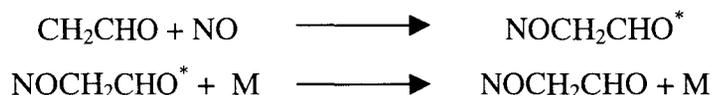


Figure n°50 : Etude de la réaction de  $C_2H_3O + NO$  par Gutman et col. [Gut83].

Ils en ont tiré les paramètres de fall-off à 295 K suivants (avec  $F_c = 0,54 \pm 0,08$ ) :

- $k_0 = (6,53 \pm 0,85) \times 10^{-29} \text{ cm}^6 \text{ molécule}^{-2} \text{ s}^{-1}$
- $k_\infty = (2,51 \pm 0,30) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Quant aux mesures avec SF<sub>6</sub>, Gutman et col. ont seulement déterminé deux valeurs de k à 10 et 40 Torr. Conformément à leurs prédictions, elles étaient 15 % plus élevées que celles acquises dans de l'azote. Ils émettent également l'hypothèse qu'il s'agit d'une réaction d'association :



### **b. Etude de la dépendance en pression**

Les caractéristiques du monoxyde d'azote utilisé pour nos mesures sont :

- Alphagaz, 99,1%
- dilué à 2 % dans de l'hélium
- concentration dans le réacteur : 0,15 à 1,5×10<sup>14</sup> molécule cm<sup>-3</sup>

Nous avons étudié les variations de la constante de vitesse de la réaction (R2) en fonction de la pression. Quelques exemples typiques de résultats expérimentaux sont présentés sur la figure n°51. Nous avons collecté des données entre 30 et 500 Torr à différentes températures (tableau n°18). Sur la figure n°52, nous n'avons représenté les variations de la constante de vitesse en fonction de la pression qu'à 293, 346, 385 K. Comme lors de l'étude de la réaction (R1), la limite haute pression semble pratiquement atteinte à 500 Torr d'hélium.

<i>Pression (Torr)</i>	<i>k/10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup> molécule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup></i>				
	<i>293 K</i>	<i>325 K</i>	<i>345 K</i>	<i>365 K</i>	<i>385 K</i>
<i>30</i>	1,59	1,41	1,12	0,84	0,67
<i>60</i>	1,82	1,59	0,99	1,14	0,81
<i>100</i>	2,25	1,83	1,38	1,23	1,04
<i>200</i>	2,55	2,01	1,81	1,53	1,3
<i>300</i>	2,97	2,21	2,06	1,75	1,54
<i>400</i>	2,81	2,5	2,16	1,76	1,51
<i>500</i>	2,71	2,46	2,24	1,89	1,72

*Tableau n°18 : Dépendance en pression de la réaction C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O + NO*

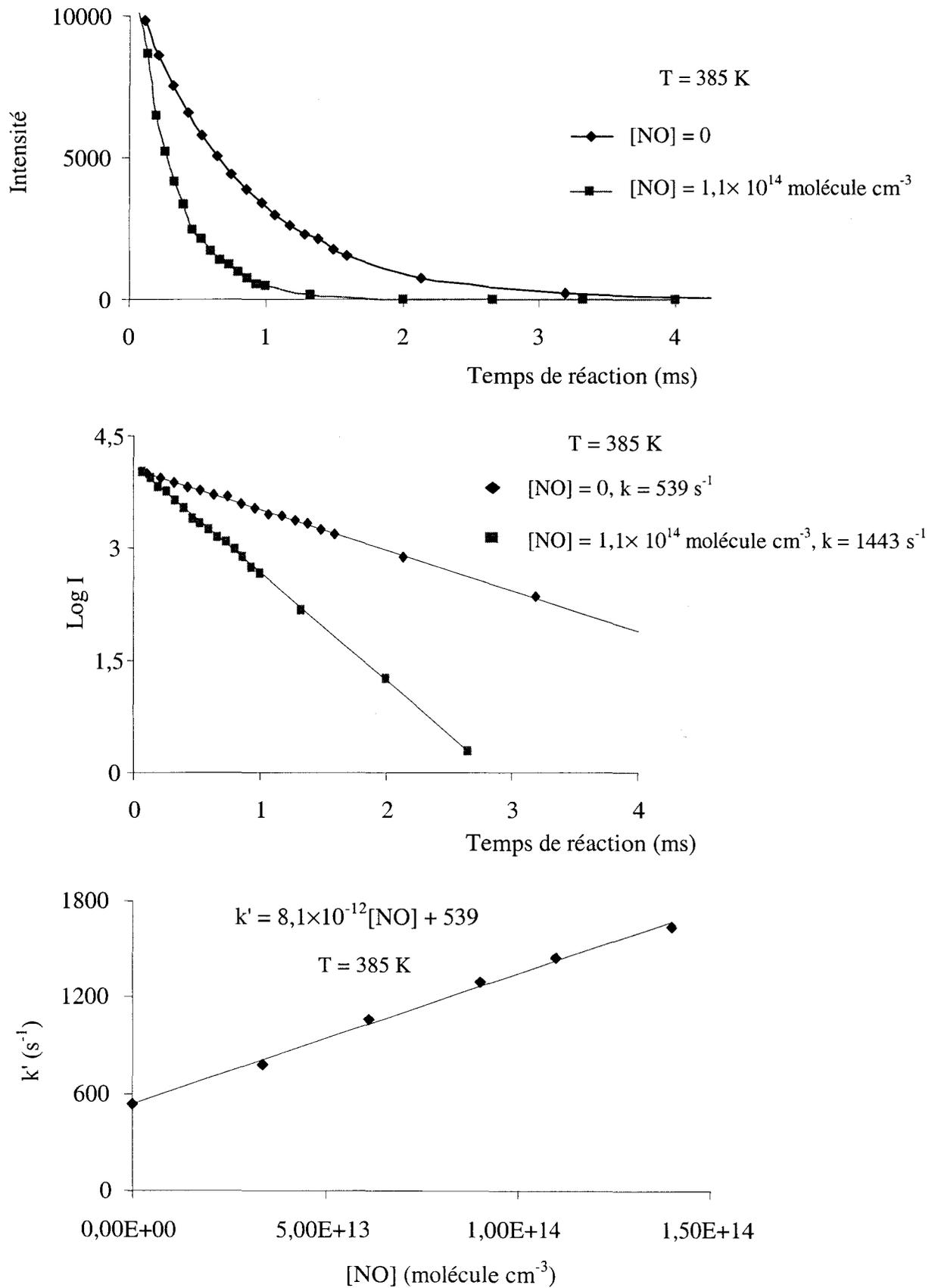


Figure n°51 : Mesure des constantes de vitesse de la réaction  $C_2H_3O + NO$  à 385 K et 60 Torr

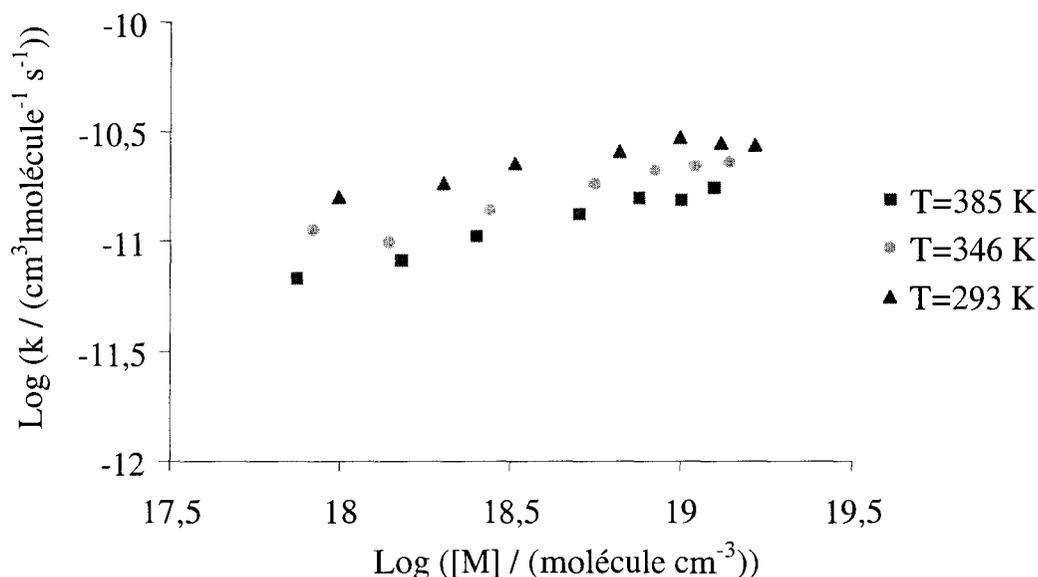


Figure n°52 : Dépendance en pression de la constante de vitesse

La dépendance en pression de la constante de vitesse de la réaction (R2) indique qu'il s'agit bien d'une réaction d'addition.

Nous avons présenté nos résultats (dans He) et ceux de Gutman et col. (dans N<sub>2</sub>) sur un même graphe (figure n°53). Pour tenir compte de la différence d'efficacité collisionnelle entre N<sub>2</sub> et He, les concentrations d'azote données par Gutman ont été multipliées par 1,5 comme lors de l'étude de la réaction (R1). On constate une différence d'environ 40%.

Par exemple à T = 295 K et p = 300 Torr :

-  $k = 1,88 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  d'après Gutman et col.

-  $k = 2,97 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  d'après notre travail.

La valeur de Gutman est donnée avec une incertitude d'environ 3%. La prise en compte de l'incertitude sur les mesures ne nous a donc fourni aucune explication sur ce décalage. Nous avons refait plusieurs fois nos mesures en utilisant un ballon contenant du monoxyde d'azote préparé avec le plus grand soin et avons montré la reproductibilité des résultats. Nous envisageons donc une étude à basse pression avec le dispositif tube à écoulement / FIL, ce qui devrait permettre de trancher.

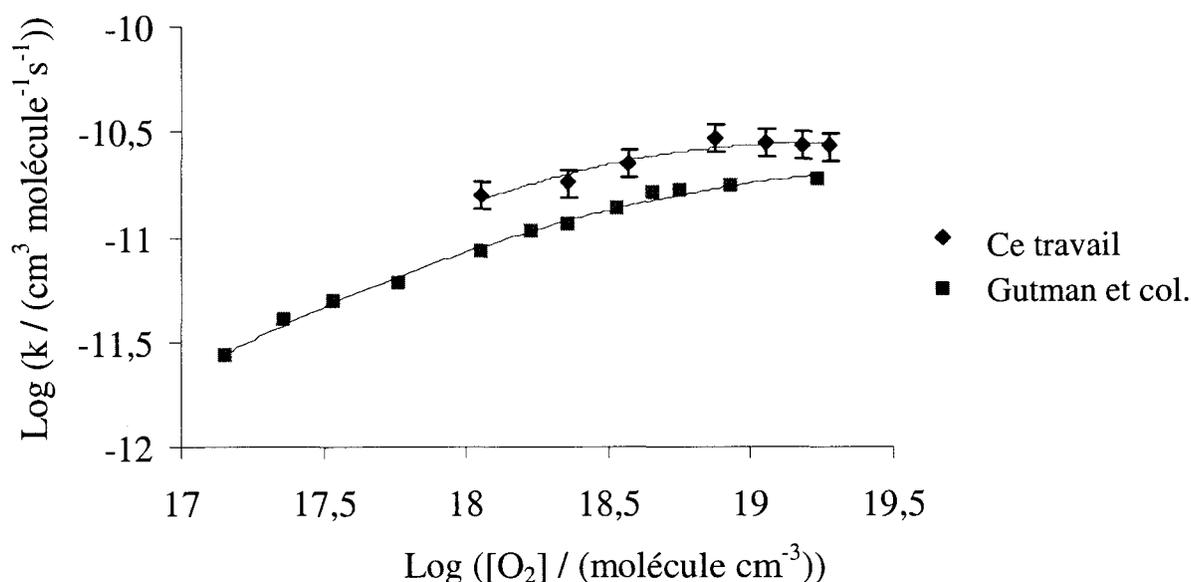


Figure n°53 : Comparaison de nos résultats avec ceux de Gutman et col.[Gut83]

Nous avons également procédé à la détermination des paramètres de fall-off en ajustant la courbe  $\log k = f(\log[M])$  à  $T = 293 \text{ K}$  à une équation de Troe. Nous avons opté pour la même valeur de  $F_c$  que celle utilisée par Gutman et col. :  $F_c = 0,54$  (tableau n°19).

	$F_c$	Gamme de pression	$k_0$ ( $\text{cm}^6 \text{ molécule}^{-2} \text{ s}^{-1}$ )	$k_\infty$ ( $\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )
Gutman et col. [M] = $N_2$	0,54	2,5–300 Torr	$6,53 \times 10^{-29}$	$2,51 \times 10^{-11}$
Ce travail [M] = He	0,54	30-500 Torr	$1,1 \times 10^{-28}$	$3,3 \times 10^{-11}$

Tableau n°19: Comparaison des paramètres de fall-off pour la réaction (R2)

Le tableau n°19 compare les paramètres de fall-off calculés par Gutman et col. et par nous-mêmes. Eu égard aux incertitudes expérimentales, l'accord entre les valeurs de  $k_\infty$  est raisonnable. Par contre, il y a contradiction entre les 2 valeurs de  $k_0$  puisqu'elles doivent en principe être proportionnelles aux efficacités de collision  $\beta_c$  respectives de l'hélium (ce travail,  $\beta_c \approx 0,1$ ) et de l'azote (Gutman,  $\beta_c \approx 0,15$ ) :

$$k_0 = \beta_c k_0^{sc}$$

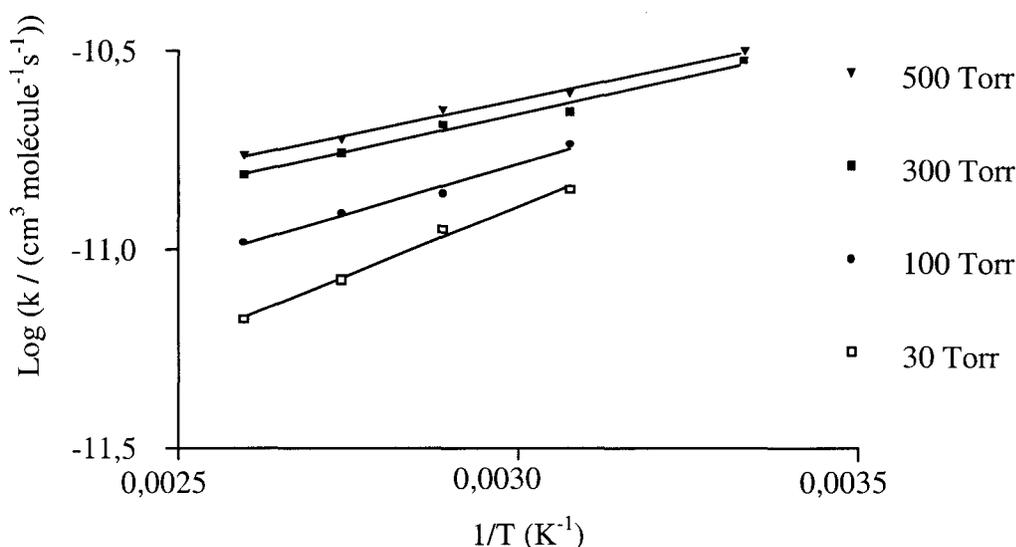
$k_0^{sc}$  étant l'efficacité de collision dans le cas des collisions dites fortes.

On observe ici :  $\frac{k_0(N_2)}{k_0(He)} = \frac{6,53}{11} \approx 0,5$  au lieu de 1,5.

L'ampleur de ce désaccord est probablement liée à des incertitudes très importantes sur les déterminations de  $k_0$  puisque nous avons dû énormément extrapoler à partir des valeurs mesurées.

### c. Dépendance en température

Les mesures de constantes de vitesse ont été prises pour 5 températures différentes : 293, 325, 346, 365, 385 K. Nous avons tracer les courbes  $\text{Log } k = f(1/T)$  pour 4 pressions ce qui nous a permis d'obtenir les coefficients de température de la réaction en fonction de la pression (figure n° 54). Cette étude n'avait pas été entreprise par Gutman et col.



*Figure n°54 : Dépendance en température de la réaction  $C_2H_3O + NO$  pour 4 pressions : résultats expérimentaux et courbes d'Arrhénius.*

$$30 \text{ Torr} : (1,1 \pm 0,3) \times 10^{-13} \exp\left(\frac{1578 \pm 98}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$100 \text{ Torr} : (5,2 \pm 1,5) \times 10^{-13} \exp\left(\frac{1147 \pm 105}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$300 \text{ Torr} : (1,6 \pm 0,35) \times 10^{-12} \exp\left(\frac{863 \pm 70}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$500 \text{ Torr} : (2,0 \pm 0,28) \times 10^{-12} \exp\left(\frac{816 \pm 46}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

La dépendance faible et négative de la constante de vitesse en fonction de la température confirme la conclusion de Gutman et col. : cette réaction est bien un processus d'addition. De plus, on observe le même comportement que pour la réaction (R1) : à l'approche de  $k_\infty$ , la dépendance en température diminue.

En conclusion, la constante de vitesse de la réaction du vinoxyle avec le monoxyde d'azote est beaucoup plus rapide ( $3,3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) que celle de la réaction du vinoxyle avec l'oxygène ( $3,4 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Pourtant, cette dernière réaction reste le principal processus de destruction du vinoxyle dans la troposphère ce qui s'explique par la concentration beaucoup plus élevée en oxygène :

$$[\text{O}_2] \approx 5 \times 10^{18} \text{ molécule cm}^{-3} \longrightarrow k' = (3,4 \times 10^{-13}) \times (5 \times 10^{18}) = 1,7 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$$

$$[\text{NO}] \approx 1,5 \times 10^{13} \text{ molécule cm}^{-3} \longrightarrow k' = (3,3 \times 10^{-11}) \times (1,5 \times 10^{13}) = 4,9 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$$

## D. Etude cinétique de la réaction du 1-méthylevinoxyle avec l'oxygène

Quelques études ont été réalisées par le groupe de Washida sur des radicaux vinoxyles dans lesquels des halogènes ont été substitués aux hydrogènes, comme par exemple CH<sub>2</sub>CFO, CFCFHO, CHClCHO [Was97], [Fur97] et [Wri97]. Pour tous ces radicaux, les spectres de fluorescence et d'excitation ont été déterminés par Washida et col.

Pour notre part, nous avons choisi d'étudier le 1-méthylevinoxyle ou acétonyle en raison de son importance atmosphérique dans l'oxydation de l'acétone. Nous avons détecté le 1-méthylevinoxyle formé par photolyse laser grâce à la fluorescence induite par laser. Il s'agit de la première étude des variations de la constante de vitesse de la réaction de ce radical avec l'oxygène en fonction de la pression et de la température.

### a. Le spectre d'excitation du 1-méthylevinoxyle

Nous avons produit le radical acétonyle par photolyse laser du 2-4-pentanedione à 193 nm :



L'apparition du 1-méthylevinoxyle a été confirmée par comparaison du spectre d'excitation de la fluorescence induite mesuré dans notre laboratoire (figure n°55) avec ceux mesurés par Washida et col. [Was98] (figure n°56) et notamment par l'identification de quelques bandes. Ces auteurs ont mis en œuvre deux modes de formation du 1-méthylevinoxyle à savoir la photolyse du 2-4 pentanedione et la réaction de l'acétone avec l'atome de chlore. Notre spectre a été normalisé par rapport à l'énergie du laser à colorant. Cependant comme le spectre observé par Washida et col., il comporte un fond continu très important. La concentration du précurseur à l'intérieur du réacteur était environ  $3,2 \times 10^{14}$  molécule cm<sup>-3</sup>.

Le 2-4-pentanedione utilisé pour produire le radical est de type commercial (Fluka, 99 %). Avant de l'introduire dans le réacteur, nous l'avons dilué dans de l'hélium (1 %) et stocké dans un ballon.

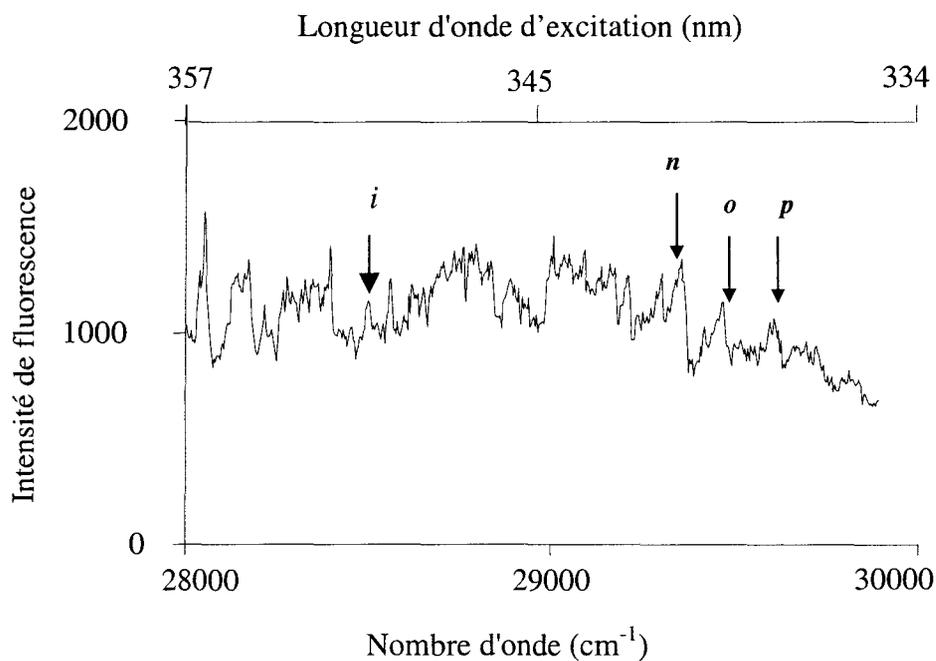


Figure n°55 : Spectre d'excitation du 1-méthylevinoxyle mesuré au LPPC (concentration du précurseur =  $3,2 \times 10^{14}$  molécule cm<sup>-3</sup>)

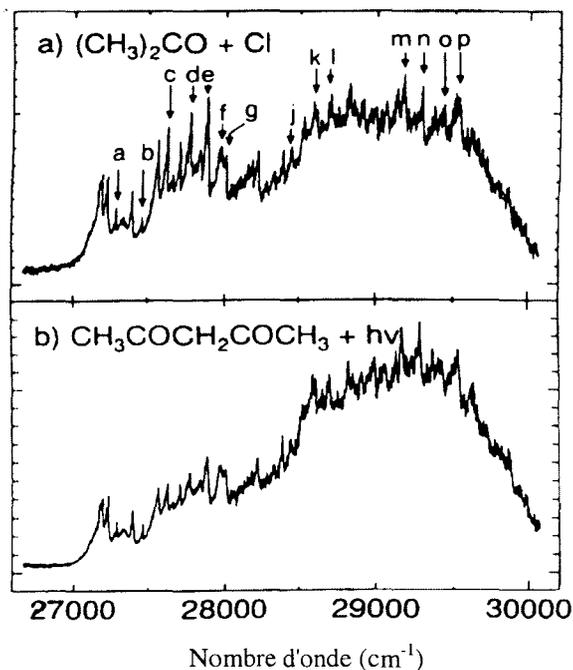


Figure n°56 : Spectre d'excitation du 1-méthylevinoxyle mesuré par Washida et col. [Was98]

**b. Mesure de la constante de vitesse de la réaction**

**CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)O + O<sub>2</sub> (réaction R3)**

Pour cette étude, les concentrations typiques du précurseur sont comprises entre  $9,4 \times 10^{12}$  et  $3,4 \times 10^{13}$  molécule  $\text{cm}^{-3}$ . L'hélium et l'oxygène sont de même type que ceux utilisés lors de l'étude sur le vinoxyle.

La longueur d'onde d'excitation utilisée pour détecter le radical est 344,65 nm.

Nous sommes tout d'abord intéressés à la dépendance en pression de cette réaction. Nous avons mesuré quelques constantes de vitesse pour différentes pressions à 296 K et 321 K et quelques courbes expérimentales sont présentées figure n°57. Nous n'avons observé aucune dépendance en pression de la constante de vitesse comme le montre le tableau n°20.

Pression (Torr)	$k$ ( $\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$ )
32	$1,19 \times 10^{-12}$
72	$1,16 \times 10^{-12}$
270	$1,17 \times 10^{-12}$
500	$1,15 \times 10^{-12}$

**T = 296 K**

Pression (Torr)	$k$ ( $\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$ )
87	$1,19 \times 10^{-12}$
112	$1,16 \times 10^{-12}$
497	$1,17 \times 10^{-12}$

**T = 321 K**

**Tableau n°20 : Dépendance en pression de la réaction C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O + O<sub>2</sub>**

Nous avons ensuite poursuivi notre étude de la réaction avec l'observation des variations de  $k$  avec la température pour deux valeurs (constantes) de la pression : 100 et 500 Torr. Des mesures ont été réalisées pour une vingtaine de températures (tableau n°21). La dépendance en température est reproduite sous forme Arrhénius sur la figure n°58. L'analyse du coefficient de température ( $4,4 \pm 0,5 \exp(\frac{291 \pm 38}{T}) \text{ cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$ ), qui est faiblement négatif, indique qu'il s'agit probablement à nouveau d'une réaction d'addition. L'absence de variation de la constante de vitesse en fonction de la pression nous laisse penser que la limite haute pression de la réaction est atteinte.

Une étude à plus basse pression ainsi que des calculs théoriques permettront de compléter cette nouvelle base de données sur le 1-méthylevinoxyle.

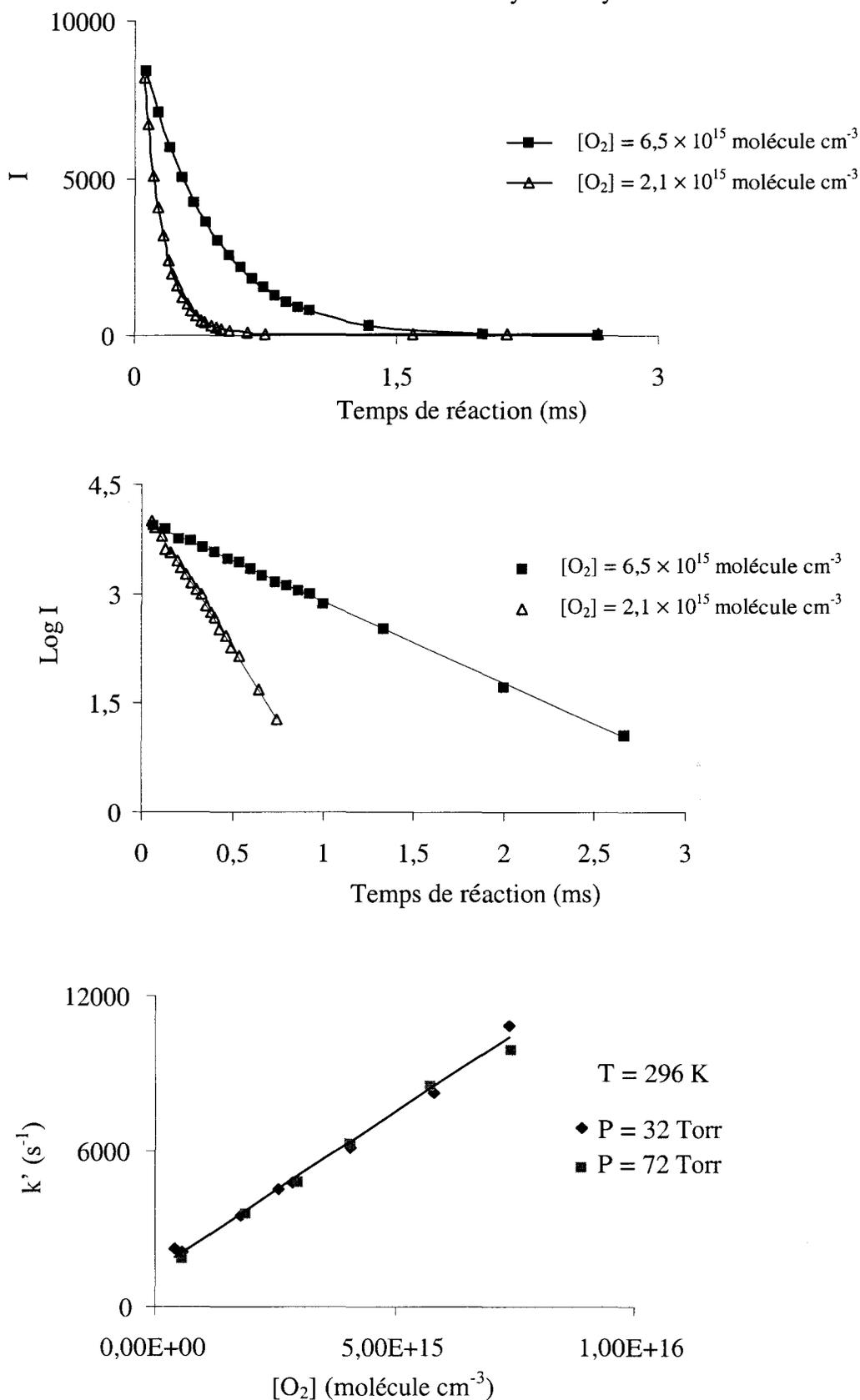


Figure n°57 : Mesure de la constante de vitesse de la réaction  $C_3H_5O + O_2$

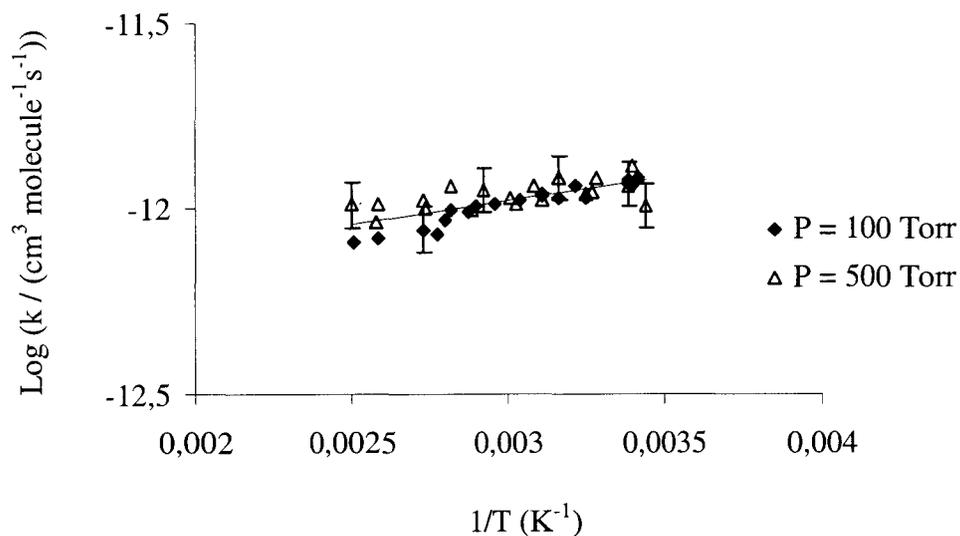


Figure n°58 : Représentation Arrhénius pour la réaction  $C_3H_5O + O_2$

T (K)	k (cm <sup>3</sup> molécule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	
	100 Torr	500 Torr
296,15	1,19E-12	1,15E-12
296,15	1,16E-12	
296,15	1,17E-12	
309,15	8,40E-13	
308,15	1,06E-12	1,09E-12
325,15	9,25E-13	
347,15	7,97E-13	9,91E-13
294,15	1,02E-12	
321,15	1,09E-12	1,05E-12
345,15	1,01E-12	
293,15	1,21E-12	1,20E-12
316,15	1,07E-12	1,20E-12
338,15	1,02E-12	
358,15	9,25E-13	
295,15	1,14E-12	1,29E-12
311,15	1,14E-12	
321,15	1,08E-12	
329,15	1,05E-12	
348,15	9,81E-13	
306,15		1,10E-12
324,15		1,14E-12
342,15		1,12E-12
355,15	9,82E-13	1,15E-12
361,15	8,51E-13	
291,15		1,01E-12
387,15	8,35E-13	1,02E-12
388,15		9,19E-13
330,15		1,03E-12
366,15		9,94E-13
332,15		1,06E-12
305,15		1,21E-12
367,15	8,76E-13	1,05E-12
399,15	8,07E-13	
400,15		1,02E-12

Tableau n°21 : Dépendance en température de la réaction du 1-méthylevinoxyle avec l'oxygène

## E. Conclusion

Pour conclure de ce chapitre, on peut résumer les différents résultats concernant nos mesures des constantes de vitesse en fonction de la température et de la pression de trois réactions.

- Réaction (R1) :  $C_2H_3O$  (vinoxyle) +  $O_2$

Nous avons étudié la dépendance en pression de cette réaction entre 30 et 500 Torr à 6 températures différentes : 296, 325, 346, 375, 348 et 428 K.

A partir ces mesures, nous avons déterminé les coefficients de température pour différentes pressions, ce qui n'avait pas été réalisé lors des travaux antérieurs :

Pression	$A$ ( $cm^3$ molécule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$E_a/R$ (K)	$k$ (298 K)
30 Torr	$3,44 \times 10^{-14}$	579	$2,4 \times 10^{-13}$
100 Torr	$7,21 \times 10^{-14}$	369	$2,48 \times 10^{-13}$
300 Torr	$1,65 \times 10^{-13}$	137	$2,61 \times 10^{-13}$
500 Torr	$1,59 \times 10^{-13}$	174	$2,84 \times 10^{-13}$

Comme le montre le tableau ci-dessus, la constante de vitesse de cette réaction varie avec la pression. Notre analyse a également mis en évidence une dépendance faible et négative en température. Ces deux arguments nous permettent donc de conclure que la réaction (R1) est une réaction d'addition.

Cependant la gamme de pression explorée au cours de ce travail ne suffit pas pour extrapoler raisonnablement vers les limites haute et basse pression ( $k_0$  et  $k_\infty$ ).

- Réaction (R2) :  $C_2H_3O$  + NO

Nous avons mesuré la constante de vitesse dans différentes conditions de température et de pression.

De même que pour l'étude de la réaction (R1), nous avons étudié la dépendance en température de cette réaction et avons obtenu les paramètres d'Arrhénius obtenue pour 4 pressions :

<i>Pression</i>	<i>A (cm<sup>3</sup> molécule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>)</i>	<i>E<sub>a</sub>/R (K)</i>	<i>k (298 K)</i>
30 Torr	$1,13 \times 10^{-13}$	1578	$2,25 \times 10^{-11}$
100 Torr	$5,2 \times 10^{-13}$	1147	$2,44 \times 10^{-11}$
300 Torr	$1,6 \times 10^{-12}$	863	$2,89 \times 10^{-11}$
500 Torr	$2 \times 10^{-12}$	816	$3,09 \times 10^{-11}$

L'observation et l'analyse des résultats ci-dessus nous amènent à la même conclusion que pour la réaction (R1), à savoir que la réaction du vinoxyle avec le monoxyde d'azote est également selon toute vraisemblance un processus d'addition. Dans le cadre de cette étude, il nous paraît également nécessaire (comme pour la réaction (R1)) de réaliser des mesures basse pression afin d'obtenir des paramètres de fall-off fiables.

- Réaction (R3) : C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O + O<sub>2</sub>

Nous avons mesuré, pour la première fois à notre connaissance, les constantes de vitesse de la réaction du 1-méthylevinoxyle avec l'oxygène dans la gamme 30-500 Torr. Nous n'avons observé aucune dépendance en pression de la constante de vitesse.

Une étude en fonction de la température a donné l'expression suivante :

$$k = (4,36 \pm 0,51) \times 10^{-13} \exp[(291 \pm 38)/T] \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k(298 \text{ K}) = 1,15 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

La faible dépendance en température semble indiquer qu'il s'agit, comme pour les réactions (R1) et (R2), d'une réaction d'addition. Quant au comportement en fonction de la pression, on peut penser que nous avons déjà atteint la limite haute pression puisque nous y étions déjà aussi pour la réaction du vinoxyle avec l'oxygène ; le 1-méthylevinoxyle étant plus lourd que le vinoxyle, la limite haute pression doit être atteinte plus rapidement.

# *Conclusion*

L'ensemble du travail effectué a prouvé la grande efficacité de la photolyse laser comme technique de production d'espèces réactives. De plus, la nature pulsée du laser UV donne accès à diverses informations cinétiques (relaxation ou réactivité) concernant des espèces de courte durée de vie. Elle a également permis le développement d'une technique de détection spécifique du spectre millimétrique de ces espèces, « la détection temporelle ».

Dans une première étude, nous avons appliqué la photolyse laser en vue de l'étude du spectre (sub)millimétrique de radicaux. Le dispositif expérimental mis en œuvre a gagné en sensibilité grâce à sa nouvelle automatisation. En effet, les différents programmes d'acquisition ont été réorganisés et élaborés à l'aide du logiciel HP Vee autorisant différentes procédures de traitement du signal. Nous avons également optimisé le temps d'utilisation du spectromètre puisque nous avons diminué d'un facteur 2 la durée d'un balayage en fréquence. De plus, l'identification des transitions des espèces réactives est devenue plus rapide et plus simple de part l'enregistrement simultané du spectre des molécules réactives et de celui des molécules stables.

L'amélioration de la sensibilité du spectromètre grâce à la mise en œuvre de nouvelles technologies informatiques nous a permis de mesurer et d'identifier rapidement des transitions très faibles. Pour l'avenir, grâce au développement rapide des outils informatiques appliqués à la recherche, nous espérons réduire encore davantage la durée des procédures de traitement des données contenues dans les programmes d'acquisition.

Ces nouveaux programmes d'acquisition de spectre ont prouvé leur grande efficacité lors de la recherche des spectres de CBr et HCB<sub>r</sub>. Ces deux radicaux ont été produits par photolyse laser du bromoforme. Après optimisation des conditions de synthèse et de détection, nous avons mesuré pour la première fois les spectres de rotation des deux isotopes de CBr. De plus, la haute résolution de notre spectromètre nous a permis d'observer une structure hyperfine parfaitement résolue pour chacun des spectres. Les nombreuses transitions mesurées nous ont permis d'améliorer la précision sur la détermination des constantes moléculaires et de déterminer pour la première fois les constantes de structure hyperfine. La longueur de la liaison a également été obtenue. L'étude spectroscopique de CBr a facilité la recherche du spectre de HCB<sub>r</sub>. En effet, la connaissance des fréquences des transitions de CBr nous a permis de les éliminer des spectres observés lors de nos investigations sur HCB<sub>r</sub>. Nous avons exploré un large domaine de fréquence allant de 425800 à 472200 GHz. Le spectre

obtenu est très dense et la plupart des transitions ont une très faible intensité. Toutefois, nous avons identifié des transitions de type  $\mu_b$  avec  $\Delta K_a = 1$ . Nous avons introduit ces fréquences dans un programme d'ajustement des constantes moléculaires mais il semble que le nombre de transitions identifiées ne soit pas encore suffisant pour obtenir des constantes moléculaires avec une grande précision. Nous devons donc poursuivre l'identification des raies et étendre notre exploration en fréquence afin d'observer d'autres types de transitions.

Dans une seconde étude, nous avons appliqué la photolyse laser à la mesure de constantes de vitesse de réactions élémentaires mettant en jeu des radicaux d'intérêt atmosphérique. Nous avons commencé par mesurer les constantes de vitesse des réactions du radical vinoxyle avec l'oxygène et le monoxyde d'azote en fonction de la température et de la pression. La faible dépendance en pression ainsi que les valeurs faibles et négatives de l'énergie d'activation indiquent que ces réactions chimiques sont probablement des réactions d'addition-association. Toutefois, une étude à basse pression semble nécessaire afin de confirmer les paramètres déduits de nos études aux pressions comprises entre 30 et 500 Torr.

Nous avons également mesuré pour la première fois les constantes de vitesse de la réaction du 1-méthylevinoxyle avec l'oxygène. Nous avons mis en évidence l'indépendance en pression de cette constante de vitesse et après examen de la dépendance en température, nous avons conclu qu'il s'agissait également d'une voie d'addition, cette fois proche de la limite haute pression. Nous espérons, par la suite, pouvoir réaliser des mesures à basse pression et nous envisageons également l'étude de la réaction de ce radical avec le monoxyde d'azote.

En ce qui concerne les futures collaborations entre les deux équipes, des études combinées cinétiques et spectroscopiques des produits de photolyse de COV ou de substitués des CFC pourraient être envisagées.

Il serait également très intéressant d'étendre cette collaboration en vue de l'élaboration d'un dispositif expérimental permettant de réaliser à la fois des mesures de constantes de vitesse et de spectres millimétriques d'espèces réactives.

*Bibliographie des chapitres 1 et 2*

\*\*\*\*\*

- [Ama90] T. Amano, *J. Mol. Spectrosc.* **144**, 454 (1990).
- [Atk98] R. Atkinson, D. L. Baulch, R.A. Cox, R. F. Hampson Jr., J. A. Kerr et J. Troe, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **21**, 1548 (1992).
- [Bai98] S. Bailleux, M. Bogey, H. Bolvin, S. Civis, M. Cordonnier, A. F. Krupnov, M. Yu. Tretiakov, A. Walters et L. H. Coudert, *J. Mol. Spectrosc.* **190**, 130 (1998).
- [Bai96] S. Bailleux, M. Bogey, C. Demuynck, J.-L. Destombes, Y. Liu et A. G. Csaszar, *J. Chem. Phys.* **107**, 8317 (1996).
- [Bau77] C. W. Bauschlicher, H. F. Schaefer et P. S. Bagus, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 7106 (1977).
- [Bog97] M. Bogey, S. Civis, B. Delcroix, C. Demuynck et J.-L. Destombes, *Astrophys. J.* **399**, 103 (1992).
- [Bog92] M. Bogey, M. Cordonnier, B. Delcroix, C. Demuynck, A. F. Krupnov, J. Quiguer, M. Yu. Tretiakov et A. Walters, *J. Mol. Spectrosc.* **182**, 85 (1997).
- [Bro78] J. M. Brown, M. Kaise, C. M. L. Kerr et D. J. Milton, *Mol. Phys.* **36**, 553 (1978).
- [Bro79] A. G. Brook, J. W. Harris, J. Lennon et M. El Sheikh, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 83 (1979).
- [But83] J. E. Butler, K. Kawaguchi et E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **101**, 161 (1983).
- [But98] J. H. Butler, S. A. Montzka, A. D. Carke, J. M. Lobert et J. W. Elkins, *Science*, **103**, 1503 (1998).
- [Cha96] B. Chang et T. J. Sears, *J. Chem. Phys.* **105**, 2135 (1996).
- [Cha97] B. Chang, R. Fei et T. J. Sears, *J. Mol. Spectrosc.* **183**, 341 (1997).

- [Civ98] S. Civis, A. Walters, M. Yu. Tretyakov, S. Baillieux et M. Bogey, *J. Chem. Phys.* **108**, 8369 (1998).
- [Cla88] T. Class et K. Ballschmiter, *J. Atmos. Chem.* **6**, 35 (1988).
- [Cor94] M. Cordonnier, Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille (France) (1994).
- [Del96] M. Bogey, B. Delcroix, A. Walters et J. C. Guillemin, *J. Mol. Spectrosc.* **175**, 421 (1996).
- [Del98] B. Delcroix, Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille (France) (1998).
- [Dem99] J. Demaison, communication privée (1999).
- [Dix63] R. N. Dixon et H. W. Kroto, *Trans. Faraday Soc.* **59**, 1484 (1963).
- [Dou55] G. C. Dousmanis, *Phys. Rev.* **97**, 967 (1955).
- [End82] Y. Endo, S. Saito et E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **92**, 443 (1982).
- [Fro52] R. A. Frosch et H. M. Foley, *Phys. Rev.* **88**, 1337 (1952)
- [Gor84] W. Gordy et R. L. Cook, « Microwave Molecular Spectra, Third Edition, Techniques of Chemistry, Volume XVIII », Wiley – Interscience, New-York (1984).
- [Gsc85] P. M. Gschwend, J. K. MacFarlane et K. A. Newman, *Science*, **227**, 1033 (1985).
- [Has97] M. Hassouna, mémoire de DEA, Université des Sciences et Technologies de Lille (France) (1997).
- [Has00] M. Hassouna, A. Walters, C. Demuyneck et M. Bogey, *J. Mol. Spectrosc.* **200**, 16 (2000).
- [Hol] J. M. Hollas, « Spectroscopie », Ed. Dunod, Paris (1998).
- [Jin97] P. Jin, B. Chang, R. Fei et T. J. Sears, *J. Mol. Spectrosc.* **182**, 189 (1997).

- [Jon81] M. Jones et R. A. Moss, « Reactives Intermediates », ed. Wiley, New-York, Vol 2 (1981).
- [Kak78] R. K. Kakar, E. A. Cohen et M. Geller, *J. Mol. Spectrosc.* **70**, 243 (1978).
- [Kaw83] K. Kawaguchi, S. Saito et E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **79**, 629 (1983).
- [Kir71] W. Kirmse, « Carbene Chemistry », 2<sup>nd</sup> ed. Academic Press, New-York (1971).
- [Kop67] I. Kopp et J. T. Hougen, *Can. J. Phys.* **45**, 2581 (1967).
- [Kru96] A. F. Krupnov, M. Yu. Tretyakov, M. Bogey, S. Bailleux, A. Walters, B. Delcroix et S. Civis, *J. Mol. Spectrosc.* **176**, 442 (1996).
- [Li98] Z. Li et J. S. Francisco, *J. Chem. Phys.* **109**, 134 (1998).
- [Lob95] J. Lobert, J. H. Butler, S. A. Montzka, L. S. Geller, R. C. Myers et J. W. Elkins, *Science*, **267**, 1002 (1995).
- [Mar97] A. J. Marr, T. J. Sears et P. B. Davies, *J. Mol. Spectrosc.* **184**, 413 (1997).
- [Mar98] A. J. Marr, S. W. North, T. J. Sears, L. Ruslen et R. W. Field, *J. Mol. Spectrosc.* **188**, 66 (1998).
- [Mee72] W. L. Meerts et A. Dymanus, *J. Mol. Spectrosc.* **44**, 320 (1972).
- [Mee75] W. L. Meerts et A. Dymanus, *Can. J. Phys.* **53**, 2123 (1975).
- [Mil93] Millimeter and submillimeter components instruments subsystems, (catalogue 1993), Millitech corporation – USA.
- [Mos75] R. A. Moss et M. Jones, « Carbenes », ed. Wiley, New-York (1975).
- [Pri97] D. Priem, J. M. Colmont, D. Petitprez et S. Bailleux, *J. Mol. Spectrosc.* **184**, 84 (1997).
- [Scu85] G. E. Scuseria, M. Duran, R. G. A. R. MacLagan et H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 32448 (1985).
- [Sim61] J. P. Simons et A. J. Yarwood, *Trans. Faraday Soc.* **57**, 2167 (1961).
- [Stu92] W. T. Sturges, G. F. Cota et P. T. Buckley, *Nature*, **358**, 660 (1992).

## ***Bibliographie***

---

- [Tow75] C. H. Townes et A. L. Schawlow, «*Microwave Spectroscopy*», Dover Publications Inc. New-York (1975).
- [Tye69] W. J. R. Tyerman, *Spectrochim. Acta*, **26A**, 1215 (1969).
- [Xu94] S. Xu, K. A. Beran et M. D. Harmony, *J. Phys. Chem.* **98**, 2742 (1994).
- [Yok97] Y. Yokouchi, H. Yamamoto, A. Otsuki, C. Saitoh et Y. Nojiri, *J. Geophy. Res.* **02**, 8805 (1997).

***Bibliographie des chapitres 3 et 4***

\*\*\*\*\*

- [Atk97] R. Atkinson, *Int. J. Chem. Kinet.* **29**, 99 (1997).
- [Bar91] K. I. Barnhard, A. Santiago, M. He, F. Asmar et B. R. Weiner, *Chem. Phys. Lett.* **178**, 150 (1991).
- [Bri93] I. Bridier, B. Veyret, R. Lesclaux et M. E. Jenkin, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* **89**, 2993 (1993).
- [Bro97] L. R. Brock et E. A. Rohlfing, *J. Chem. Phys.* **106**, 10048 (1997).
- [Bus81] R. J. Buss, R. J. Baseman, G. He et Y. T. Lee, *J. Photochem.* **17**, 389 (1981).
- [Cox66] D. L. Cox, R. A. Livermore et L. Phillips, *J. Chem. Soc. B*, 245 (1966).
- [DiM84] L. F. DiMauro, M. Heaven et T. A. Miller, *J. Chem. Phys.* **81**, 2339 (1984).
- [Dob94] S. Dobé, G. Lenvay, I. Szilagyi et T. Berces, *Int. J. Chem. Kinet.* **26**, 887 (1994).
- [Don95] D. J. Donaldson, I. V. Okuda et J. J. Sloan, *Chem. Phys.* **193**, 37 (1995).
- [Dup82] M. Dupuis, J. J. Wendoloski et W. A. Lester Jr, *J. Chem. Phys.* **76**, 488 (1982).
- [End85] Y. Endo, S. Saito et E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **83**, 2026 (1985).
- [End86] Y. Endo, S. Tsuchiya, C. Yamada, E. Hirota et S. Koda, *J. Chem. Phys.* **85**, 4446 (1986).
- [End88] Y. Endo et E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **127**, 535 (1988).
- [Fer65] J. M. Ferguson et L. Phillips, *J. Chem. Soc.* 4416 (1965).
- [Fur97] M. Furubayashi, I. Bridier, S. Inomata et N. Washida, *J. Chem. Phys.* **106**, 630 (1997).
- [Gej93] T. Gejo, M. Takayanagi, T. Kono et I. Hanazaki, *Chem. Lett.* 2065 (1993).

- [Gom99] N. Gomez, Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille (France) (1999).
- [Gut83] D. Gutman et H. H. Nelson, *J. Phys. Chem.* **87**, 3902 (1983).
- [Hea83] M. Heaven, L. Dimauro et T. A. Miller, *Chem. Phys. Lett.* **95**, 347 (1983).
- [Hun81] H. E. Hunziker, H. Knepe et H. R. Wendt, *J. Photochem.* **17**, 377 (1981).
- [Ino81] G. Inoue et H. Akimoto, *J. Chem. Phys.* **74**, 425 (1981).
- [Jen93] M. E. Jenkin, R. A. Cox, M. Emrich et G. K. Moortgat, *J. Am. Faraday Trans.* **89**, 2983 (1993).
- [Kle81] K. Kleinermanns et A. C. Luntz, *J. Phys. Chem.* **85**, 1966 (1981).
- [Lor84] K. Lorenz et R. Zellner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **88**, 1228 (1984).
- [Lor85] K. Lorenz, D. Rhäsa, R. Zellner et B. Fritz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **89**, 341 (1985).
- [Mac73] K. O. MacFadden et C. L. Currie, *J. Chem. Phys.* **58**, 1213 (1973).
- [Mar95] N. M. Marinov et P. C. Malte, *Int. J. Chem. Kinet.* **27**, 957 (1995).
- [Meb96] A. M. Mebel, E. W. G. Diau, M. C. Lin et M. C. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 9759 (1996).
- [Mor70] R. B. Morris et S. V. Filseth, *Can. J. Chem.* **48**, 924 (1970).
- [Mur61] F. Murad, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1327 (1961).
- [Qua98] R. Quett, Z. Min, X. Wang et R. Bersohn, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 60 (1998).
- [Sch85] V. Schmidt, G. Y. Zhu, K. H. Becker et E. H. Fink, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **89**, 321 (1985).
- [Sch89] A. M. Schmoltner, P. M. Chu, R. J. Brudzynski et Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* **91**, 6926 (1989).
- [Seh98] J. Sehested, L. K. Christensen, O. J. Nielsen, M. Bilde, T. J. Wallington, W. F. Schneider, J. J. Orlando et G. S. Tyndall, *Int. J. Chem. Kinet.* **30**, 475 (1998).

- [Sri83] U. C. Sridharan et F. Kaufman, *Chem. Phys. Lett.* **102**, 45 (1983).
- [Tay36] H. A. Taylor, *J. Chem. Phys.* **4**, 116 (1936).
- [Tro79] J. Troe, *J. Phys. Chem.* **83**, 114 (1979).
- [Tro83] J. Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **87**, 161 (1961).
- [Wan96] R. Wan, X. Chen, F. Wu et B. R. Weiner, *Chem. Phys. Lett.* **260**, 539 (1996).
- [Wal88] T. J. Wallington, R. Liu, P. Dagaut et M. J. Kurylo, *Int. J. Chem. Kinet.* **20**, 41 (1988).
- [Was73] N. Washida et K. D. Bayes, *Chem. Phys. Lett.* **23**, 373 (1973).
- [Was97] N. Washida, M. Furubayashi, T. Imamura, I. Bridier et A. Miyoshi, *J. Chem. Phys.* **107**, 6998 (1997).
- [Was98] N. Washida, S. Inomata et M. Furubayashi, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 7924 (1998).
- [Wil98] S. Williams, E. Zingher et J. C. Weisshaar, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 2297 (1998).
- [Wil99] <http://www.chem.wisc.edu/~weisshaar/spectroscopy/chbs99/sld001.htm>
- [Wri97] S. A. Wright et P. J. Dagdigian, *J. Chem. Phys.* **107**, 9755 (1997).
- [Yam90] M. Yamaguchi, T. Momose et T. Shida, *J. Chem. Phys.* **93**, 4211 (1990).
- [Yam94] M. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **221**, 531 (1994).
- [Zhu95] L. Zhu et G. Johnston, *J. Chem. Phys.* **99**, 15114 (1995).

