

THESE EN COTUTELLE

présentée au

**Wuhan Institute of Physics and Mathematics
Chinese Academy of Sciences**

et à

l'Université des Sciences et Technologies de Lille

pour obtenir les grades de

Doctor of Philosophy (Atomic and Molecular Physics)

et de

Docteur de l'Université des Sciences et Technologies de Lille
(Spécialité : Lasers, Molécules, Rayonnement Atmosphérique)

par

Chuanxi DUAN

<p>Spectroscopie rovibronique et rotationnelle de molécules réactives</p>
--

Soutenue à l'Université de Lille le 10 octobre 2003 devant le jury:

Pr.	Claire Demuynck	Université de Lille 1	
	Présidente		
Pr.	Paul Davies	University of Cambridge, UK	
	Rapporteur		
D.R.	Michel Vervloet	Université de Paris XI, CNRS	
	Rapporteur		
Pr.	Adam Walters	Université de Toulouse	
	Examineur		
Pr.	Weidong Chen	Université du Littoral Côte d'Opale	
	Examineur		
D.R.	Marcel Bogey	Université de Lille 1, CNRS	Directeur
	de thèse		

RESUME

Spectroscopie rovibronique et rotationnelle de molécules réactives

1. Introduction

Les espèces transitoires sont d'un grand intérêt et jouent un rôle important pour la chimie atmosphérique, la chimie interstellaire, la combustion, les plasmas et de nombreux autres domaines scientifiques. Ces espèces dites "transitoires" ont une durée de vie courte variant de quelques nanosecondes à plusieurs millisecondes. Elles sont généralement physiquement stables mais chimiquement instables. La plupart des radicaux libres et tous les ions moléculaires sont des molécules réactives. Dans le passé, ces espèces transitoires étaient considérées par les chimistes comme des intermédiaires de réaction imaginaires dans de nombreuses réactions chimiques. Rapidement, leur existence a été confirmée par l'observation de signaux caractéristiques grâce au développement de nouvelles méthodes de recherche physique. Au siècle dernier, les structures de ces espèces transitoires ont été abondamment et parfaitement étudiées. Leurs études spectroscopiques ont contribué pour une grande part à notre connaissance de leurs propriétés physiques et chimiques, spécialement en phase gazeuse.

Cette thèse est relative à des études spectroscopiques rovibroniques et purement rotationnelle de molécules réactives en phase gazeuse. Les spectres rovibroniques de ces molécules peuvent donner des informations précises sur leur structure électronique, même si la résolution spectrale est en général limitée par l'élargissement Doppler. Les spectres purement rotationnels permettent de déterminer très précisément la structure géométrique de la molécule, mais l'exploration d'un grand intervalle de fréquence demande beaucoup de temps compte tenu de la haute résolution obtenue dans ce domaine. Par conséquent, les spectroscopies rovibroniques et rotationnelles sont complémentaires.

Dans ce travail, nous avons entrepris l'étude des spectres rovibroniques du radical CN et des ions N_2^+ et CS^+ , et purement rotationnel du radical HCB r .

Le mémoire de thèse est organisé de la façon suivante: le chapitre 1 est consacré à une brève introduction sur l'histoire et sur l'importance des études spectroscopiques des molécules réactives en phase gazeuse; quelques bases théoriques relatives à la spectroscopie des molécules diatomiques et à celle des molécules asymétriques

polyatomiques indispensables pour l'analyse des résultats expérimentaux sont présentées dans le chapitre 2; le chapitre 3 décrit les différentes techniques expérimentales mises en oeuvre pour ce travail ainsi que leurs bases théoriques, incluant la spectroscopie à modulation de vitesse en infrarouge proche et dans le visible, et la spectroscopie microonde cinétique; les spectres rovibroniques du radical CN, des ions N_2^+ et CS^+ , ainsi que le spectre rotationnel du radical HCB r sont présentés et analysés respectivement dans les chapitres 4, 5, 6 et 7; un bref résumé du travail et la présentation de ses perspectives conclut cette thèse au chapitre 8.

2. Techniques expérimentales et appareillages

Les espèces transitoires peuvent être produites en phase gazeuse par un grand nombre de techniques telles que la thermolyse éclair, les décharges électriques, la photolyse laser, ou tout simplement, une réaction chimique. Dans cette thèse, deux méthodes différentes sont utilisées pour générer les molécules réactives: la décharge électrique alternative et la photolyse laser UV pulsée. Pour l'analyse des espèces formées, différentes techniques de spectroscopie d'absorption ont été développées dans diverses régions spectrales: proche infrarouge, visible et millimétrique.

Les décharges électriques peuvent produire des concentrations élevées de radicaux libres et d'ions. Dans une décharge électrique alternative, le champ électrique module sélectivement la vitesse des ions présents et modulent ainsi la fréquence d'absorption de ces ions par effet Doppler. La décharge s'allumant et s'éteignant deux fois pendant une période (modulation sinusoïdale ou en carré), la concentration des espèces transitoires est modulée à une fréquence double. L'utilisation d'une détection synchrone à la fréquence de modulation de la décharge ou à la fréquence double permet de discriminer les raies d'absorption des ions ou des espèces neutres à courte durée de vie de celles des composés précurseurs. Ces méthodes, généralement connues sous le nom de spectroscopie par modulation de vitesse ou de spectroscopie par modulation de concentration, ont été utilisées dans ce travail pour l'étude des spectres ro-vibroniques du radical CN et des ions N_2^+ et CS^+ .

Lorsqu'on utilise des précurseurs appropriés, la photolyse laser UV pulsée est une source "propre" d'espèces transitoires. Les concentrations de ces espèces diminuent entre deux pulses laser consécutifs alors que la concentration du précurseur est pratiquement

invariante. Cette différence de comportement temporel des signaux d'absorption a permis de mettre au point une méthode de détection sélective des espèces à courte durée de vie: le signal est accumulé dans deux "portes" placées juste avant et juste après le pulse laser; la différence de ces deux signaux conduit à l'élimination des raies des molécules à durée de vie longue. Cette technique appelée détection cinétique a été utilisée pour la détection du spectre millimétrique du radical HCB_r.

3. Principaux résultats

Radical CN

Le radical CN joue un rôle important dans la dynamique de certaines réactions chimiques, dans les processus de combustion et en astrophysique. La transition $A^2\pi_i - X^2S^+$ du radical CN est fréquemment utilisée pour tester et optimiser les nouvelles techniques spectroscopiques et les nouveaux appareillages. Le chapitre 4 est relatif à l'étude de la bande $A^2\pi_i - X^2S^+$ (2,0) de CN. Cette bande a été ré-étudiée dans un plasma créé par une décharge alternative dans CH₃CN avec de l'hélium comme gaz porteur. La technique de spectroscopie laser par modulation de concentration dans le proche infrarouge a été utilisée. Les douze branches rotationnelles de la bande (2,0), dont quatre nouvelles, ont été enregistrées avec une meilleure résolution que dans les expériences précédentes par spectroscopie d'émission et 189 raies ont été identifiées. Des valeurs plus précises des constantes spectroscopiques T_v , A_v , B_v pour l'état $A^2\pi_i$ ($v'=2$) de CN ont été obtenues.

Cation N₂⁺

La transition $A^2\pi_u - X^2S_g^+$ de N₂⁺ a été beaucoup étudiée par diverses techniques spectroscopiques. Le chapitre 5 présente une nouvelle étude plus précise de la bande (7,4) réalisée par spectroscopie laser différentielle à modulation de vitesse dans le domaine du proche infrarouge, ainsi que la première analyse de la bande (7,2) observée dans le domaine visible par spectroscopie laser à modulation de vitesse et rotation magnétique avec détection optique hétérodyne. N₂⁺ était produit par décharge alternative dans l'azote dilué dans l'hélium. L'observation d'un grand nombre de raies, 272 pour la bande (7,4) et 216 pour la bande (7,2), a permis la détermination plus précise des constantes moléculaires pour les états $A^2\pi_u$ ($v' = 7$) et $X^2S_g^+$ ($v'' = 2, 4$) de N₂⁺.

Cation CS⁺

On pense généralement que le cation CS^+ joue un rôle important dans la chimie du soufre au sein du milieu interstellaire. Cependant sa présence dans ce milieu n'a, jusqu'à présent, pas pu être confirmée par des observations radio - astronomiques. Sur un plan plus fondamental, la perturbation entre les niveaux vibrationnels des états $A^2\pi_i$ et $X^2\Sigma^+$ n'était toujours pas clairement analysée. Le chapitre 6 est consacré à l'étude du cation CS^+ . La bande (5,0) de la transition $A^2\pi_i - X^2\Sigma^+$ a été re-mesurée avec une meilleure résolution en utilisant la spectroscopie laser à modulation de vitesse et rotation magnétique avec détection optique hétérodyne dans le domaine visible. Cette technique a également permis la première observation des structures rotationnelles des bandes (6,0) et (7,1). Ces observations ont conduit à l'identification de 322, 368 et 211 raies, respectivement pour les bandes (5,0), (6,0) et (7,1). Le cation CS^+ était produit par décharge électrique alternative dans CS_2 en utilisant de l'hélium comme gaz porteur. Un ajustement par moindres carrés d'un ensemble de 852 combinaisons des fréquences de transition des bandes (1,0), (5,0) et (6,0) a conduit à la détermination la plus précise à ce jour des constantes moléculaires de l'état fondamental.

Les perturbations entre les états $A^2\pi_i$ ($v' = 5, 6, 7$) et respectivement les états $X^2\Sigma^+$ ($v'' = 13, 14, 15$) ont été traitées à l'aide d'un modèle à un seul perturbateur. Ceci a conduit à la détermination précise des constantes moléculaires et des paramètres de perturbation pour les couples d'état $v_A = 5 \sim v_X = 13$, $v_A = 6 \sim v_X = 14$ et $v_A = 7 \sim v_X = 15$. Les constantes à l'équilibre pour les états $A^2\pi_i$ et $X^2\Sigma^+$ ont été obtenues puis utilisées pour déterminer les courbes de potentiel Rydberg – Klein – Rees (RKR) et calculer les facteurs de Franck – Condon de la transition $A^2\pi_i - X^2\Sigma^+$.

Radical HCB_r

Le radical HCB_r est un des carbènes les plus simples. Le spectre et la structure de HCB_r sont d'un grand intérêt à la fois pour la chimie de l'atmosphère et pour la chimie quantique. Le chapitre 7 est consacré à l'étude de ce radical. Son spectre de rotation dans l'état fondamental de vibration a été observé pour la première fois en utilisant la technique dite de spectroscopie microonde cinétique dans la gamme de fréquences 420 – 472 GHz. Le radical HCB_r était produit par photolyse du bromoforme (CHBr_3) à 193 nm en utilisant un laser à excimères fonctionnant sur ArF. Plus de 130 raies ont été mesurées pour chaque substitution isotopique HC^{79}Br et HC^{81}Br . Elles appartiennent à trois branches différentes: $^bQ_{1,-1}$ ($J = 1 \sim 14, K_a = 0$), $^aR_{0,1}$ ($J = 16 \sim 17, K_a = 0 \sim 5$) et $^bR_{-1,1}$ ($J = 31 \sim 32, K_a = 1$).

Comme le radical HCB_r est une molécule asymétrique très proche d'une molécule symétrique allongée ($\kappa = -0.998$), le spectre a été ajusté à la réduction S du Hamiltonien de Watson dans la représentation I' , en incluant les termes de structure hyperfine du type quadripolaire et de spin – rotation liés au spin nucléaire du noyau de brome (3/2). Un ensemble de constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge ($A, B, C, D_J, D_{JK}, D_K, d_1, d_2, H_J, H_{KJ}$) a été déduit de ces mesures pour les deux espèces isotopiques HC⁷⁹Br et HC⁸¹Br dans leur état fondamental de vibration. Les constantes de couplage quadripolaire et de spin – rotation des noyaux ^{79, 81}Br ($?_{aa}, ?_{bb}, ?_{cc}, C_{aa}, C_{bb}$) ont été déterminées pour la première fois pour les molécules HC⁷⁹Br et HC⁸¹Br.

Mots clés

Espèces réactives, spectroscopie à modulation de vitesse, spectroscopie microonde cinétique, ion moléculaire, radical, décharge électrique, photolyse laser UV, CN, N₂⁺, CS⁺, HCB_r

Bibliographie

1. **Chuanxi Duan**, Mélynda Hassouna, Adam Walters, Marc Godon, Pascal Dréan, Marcel Bogey, Rotational Spectrum of HCB_r Produced by 193-nm Laser Photolysis of Bromoform, *J. Mol. Spectrosc.* **220**, 113 (2003).
2. **Chuanxi Duan**, Ling Wu, Yangqin Chen, Yuyan Liu, Rotational Analysis of the (7, 1) Band of the $A^2\Pi_i - X^2\Sigma^+$ System of CS⁺ Studied by Velocity Modulation Laser Spectroscopy, *J. Mol. Spectrosc.* **217**, 146 (2003).
3. Yuyan Liu, **Chuanxi Duan**, Jinjun Liu, Ling Wu, Chaoxiong Xu, Yangqin Chen, P.A. Hamilton and P.B. Davies, Velocity Modulation Laser Absorption Spectroscopy of the $A^2\Pi_i \leftarrow X^2\Sigma^+$ transition of the CS⁺ cation, *J. Chem. Phys.* **116**, 9768 (2002).
4. Yuyan Liu, **Chuanxi Duan**, Shenghai Wu, Hua Zhuang, and Yangqing Chen, The Rotational Structure fo the (7,4) and (7,2) bands fo the $A^2\Pi_u \leftarrow X^2\Sigma_g^+$ System of N₂⁺ Studied by Velocity Modulation Laser Spectroscopy, *J. Mol. Spectrosc.* **208**, 144 (2001).
5. Yuyan Liu, **Chuanxi Duan**, Hongping Liu, Hui Gao, Yuangqing Guo, Xiaoyong Liu, and Jieli Lin, Near-Infrared Spectrum of the $A^2\Pi_i - X^2\Sigma^+$ (2,0) band of CN studied by Concentration Modulation Laser Spectroscopy, *J. Mol. Spectrosc.* **205**, 16(2001).
6. Yuyan Liu, Hongping Liu, Hui Gao, **Chuanxi Duan**, P.A. Hamilton, P.B. Davies, Near-infrared laser absorption spectroscopy of CS⁺ cation, *Chem. Phys. Lett.* **317**, 181(2000).
7. Yuyan Liu, Jieli Lin, Guangming Huang, Yuanqing Guo, **Chuanxi Duan**, Simple empirical analytical approximation to the Voigt profile, *J. Opt. Soc. Am. B* **18**, 666 (2001).
8. Yuyan Liu, Yuanqing Guo, Jieli Lin, Guangming Huang, **Chuanxi Duan**, and Fengyan Li, Measurement of the dipole moment of NO($X^2\Pi^? = 0,1$) by Laser Magnetic Resonance Spectroscopy. *Mol. Phys.* **99**, 1443 (2001).
9. Yuyan Liu, Xiaoyong Liu, Hongping Liu, Yuanqing Guo, Guangming Huang, Jieli Lin, Gao Hui, and **Chuanxi Duan**, Spectroscopic analysis of asymmetric top free radicals, *Science in China B* **44**, 7 (2001).
10. Liu Yuyan, Gao Hui, Liu Hongping, **Duan Chuanxi**, Guo Yuanqing, Lin Jieli, Liu Xiaoyong, Huang Guangming, Li Jinrui, Li Fengyan, A novel differential velocity

- modulation spectroscopy, *Chin. Sci. Bull.* **46**, 173(2001)
11. Liu Xiaoyong, Liu Hongping, Guo Yuanqing, Huang Guangming, Lin Jieli, Gao Hui, **Duan Chuanxi**, and Liu Yuyan, Spectroscopic calculation of asymmetric top free radicals: method and program. *Progress in Natural Science*, **11**, 100 (2001).
 12. Liu Yuyan, Guo Yuanqing, Huang Guangming, Lin Jieli, **Duan Chuanxi**, Li Fengyan, and Li Jinrui, Application of Laser magnetic resonance spectroscopy to the measurement of electric dipole moment of free radicals. *Chin. Phys. Lett.* **18**, 774(2001).
 13. Liu Yuyan, Liu Xiaoyong, Liu Hongping, Guo Yuanqing, Huang Guangming, Lin Jieli, Gao Hui, and **Duan Chuanxi**. Global analysis of spectra of the PO₂ radical in the gas phase. *Chinese Physics*.**9**, 652(2000).
 14. Liu Hongping, Gao Hui, **Duan Chuanxi**, Li Jinrui, Li Fengyan, Huang Guangmin, Assignment and analysis of electronic rovibrational spectrum of CS⁺ A²Π_{3/2}←X²Σ⁺, *Progress in Natural Science* **10**, 502 (2000).

ANNEXES

- Annexe 1** Rotational Spectrum of HCB_r Produced by 193-nm Laser Photolysis of Bromoform, *J. Mol. Spectrosc.* **220**, 113 (2003).
- Annexe 2** Rotational Analysis of the (7, 1) Band of the $A^2\Pi_i - X^2\Sigma^+$ System of CS⁺ Studied by Velocity Modulation Laser Spectroscopy, *J. Mol. Spectrosc.* **217**, 146 (2003).
- Annexe 3** Velocity Modulation Laser Absorption Spectroscopy of the $A^2\Pi_i \leftarrow X^2\Sigma^+$ transition of the CS⁺ cation, *J. Chem. Phys.* **116**, 9768 (2002).
- Annexe 4** The Rotational Structure fo the (7,4) and (7,2) bands fo the $A^2\Pi_u \leftarrow X^2\Sigma_g^+$ System of N₂⁺ Studied by Velocity Modulation Laser Spectroscopy, *J. Mol. Spectrosc.* **208**, 144 (2001).
- Annexe 5** Near-Infrared Spectrum of the $A^2\Pi_i - X^2\Sigma^+$ (2,0) band of CN studied by Concentration Modulation Laser Spectroscopy, *J. Mol. Spectrosc.* **205**, 16(2001).