

N° d'ordre

OK

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Pierre MARTEEL

Maître-assistant

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES CHIMILUMINESCENCES ET DES PHOTOLUMINESCENCES EN PHASES GAZEUSE ET CONDENSEES

Soutenu le 2 Juillet 1976, devant la COMMISSION D'EXAMEN

Membres du Jury :	M. G. TRIDOT	Président
	G. PANNETIER	
	L. HENRY	
	P. GOUDMAND	Rapporteurs
	Melle O. DESSAUX	
	M. BRIDOUX	Examineur

N° d'ordre

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Pierre MARTEEL

Maître-assistant

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES CHIMILUMINESCENCES ET DES PHOTOLUMINESCENCES EN PHASES GAZEUSE ET CONDENSEES

ST4/3719/1

Soutenu le 2 Juillet 1976, devant la COMMISSION D'EXAMEN

Membres du Jury : M. G. TRIDOT Président
G. PANNETIER
L. HENRY
P. GOUDMAND Rapporteurs
Melle O. DESSAUX
M. BRIDOUX Examineur

N° d'ordre

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Pierre MARTEEL

Maître-assistant

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES CHIMILUMINESCENCES ET DES PHOTOLUMINESCENCES EN PHASES GAZEUSE ET CONDENSEES

ST4/3719/1

Soutenu le 2 Juillet 1976, devant la COMMISSION D'EXAMEN

Membres du Jury :	M. G. TRIDOT	Président
	G. PANNETIER	
	L. HENRY	
	P. GOUDMAND	Rapporteurs
	Melle O. DESSAUX	
	M. BRIDOUX	Examineur

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

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

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

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DEHEUVEL
DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET,
KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE
MAZET, MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, SAVART, WATERLOT, WIEMAN,
ZAMANSKI.

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

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. J. LOMBARD.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Appliquée
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CÉLET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DECUYPER Marcel	Géométrie
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Michel	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie

Mme	LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M.	MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M.	MONTREUIL Jean	Biochimie
M.	PARREAU Michel	Analyse
M.	POUZET Pierre	Analyse Numérique
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie
M.	SALMER Georges	Electronique
M.	SCHILTZ René	Physique Atomique et Moléculaire
Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M.	SEGUIER Guy	Electrotechnique
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M.	WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M.	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BODARD Marcel	Biologie Végétale
M.	BOILLET Pierre	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M.	BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M.	DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M.	DEPREZ Gilbert	Physique Théorique
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M.	GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M.	LACOSTE Louis	Biologie Végétale
Mme	LEHMANN Josiane	Analyse
M.	LENTACKER Firmin	Géographie
M.	LOUAGE Francis	Electronique
Mle	MARQUET Simone	Probabilités
M.	MIGEON Michel	Chimie Physique
M.	MONTEL Marc	Physique du Solide
M.	PANET Marius	Electrotechnique
M.	RACZY Ladislas	Electronique
M.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M.	SLIWA Henri	Chimie Organique

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés d'Enseignement)

M.	ADAM Michel	Sciences Economiques
M.	ANTOINE Philippe	Analyse
M.	BART André	Biologie Animale
M.	BEGUIN Paul	Mécanique
M.	BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M.	BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M.	BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M.	BOSCO Denis	Probabilités
M.	BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie

M. CARREZ Christian	Informatique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
M ^{lle} DACHARRY Monique	Géographie
M. DEBENEST Jean	Sciences Economiques
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Physique
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M ^e EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. FONTAINE Jacques-Marie	Electronique
M. FOURNET Bernard	Biochimie
M. FORELICH Daniel	Chimie Physique
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
M ^{lle} KOSMAN Yvette	Géométrie
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
M ^{lle} LEGRAND Denise	Algèbre
M ^{lle} LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOUCHET Pierre	Sciences de l'Education
M. MACKE Bruno	Physique
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M ^e N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MONTUELLE Bernard	Biologique Appliquée
M. NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PECQUE Marcel	Chimie Physique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. POVY Lucien	Automatique
M. RICHARD Alain	Biologie
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psycho-Physiologie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SOMME Jean	Géographie
M ^{lle} SPIK Geneviève	Biochimie
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. STEEN Jean-Pierre	Informatique

M. THERY Pierre
M. TOULOTTE Jean-Marc
M. TREANTON Jean-René
M. VANDORPE Bernard
M. VILLETTE Michel
M. WALLART Francis
M. WERNIER Georges
M. WATERLOT Michel
Mme ZINN-JUSTIN Nicole

Electronique
Automatique
Sociologie
Chimie Minérale
Mécanique
Chimie
Informatique
Géologie Générale
Algèbre

A MA FEMME

A MA FILLE

EN TEMOIGNAGE DE PROFONDE AFFECTION

Ce travail a été effectué au laboratoire de Physico-chimie des états excités et des radicaux libres sous la bienveillante direction de Monsieur le Professeur P. GOUDMAND. Nous tenons à lui exprimer notre profonde gratitude et nos vifs remerciements pour l'accueil qu'il nous a réservé et pour l'intérêt qu'il nous a constamment manifesté.

Nous prions Monsieur L. HENRY, Directeur de Recherches du C.N.R.S., d'agréer l'expression de notre profonde reconnaissance pour nous avoir accueilli dans son laboratoire pour une partie de ce travail.

Monsieur le Professeur G. TRIDOT nous a fait le très grand honneur de présider notre jury. Nous le prions d'accepter nos sincères et respectueux remerciements.

Nous remercions Monsieur le Professeur G. PANNETIER et Mademoiselle O. DESSAUX, Maître Assistante, d'avoir accepté d'examiner ce travail, ainsi que Monsieur le Professeur M. BRIDOUX de nous avoir fait l'honneur de participer à notre jury.

Je ne saurais oublier enfin tous les membres du laboratoire, chercheurs et techniciens, pour l'aide qu'ils n'ont cessé de nous accorder.

2 3 4

INTRODUCTION GENERALE

I N T R O D U C T I O N

G E N E R A L E

Les réactions chimiluminescentes constituent une méthode de choix pour produire une grande variété de radicaux libres dans divers états d'excitation. L'analyse spectroscopique de la lumière émise dans le déroulement réactionnel renseigne sur la nature des émetteurs et permet de formuler des hypothèses sur les mécanismes élémentaires, étant donné que sont caractérisées certaines étapes du processus réactionnel.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés d'une part à des réactions chimiluminescentes de longue durée, telles que les réactions des dérivés halogénés du tellure soit sur l'hydrogène atomique, soit sur l'azote actif et d'autre part, nous avons étendu cette étude aux photoluminescences, les émetteurs de ces dernières sont en général des intermédiaires importants du déroulement cinétique de la réaction et, par ailleurs, l'excitation des molécules concernées renseigne sur la nature des transferts d'énergie qui interviennent.

Afin de déterminer les intermédiaires réactionnels - qui sont composés de radicaux - de ces émissions en phase liquide, nous avons entrepris des études en spectroscopie d'absorption à l'aide d'un appareil construit au laboratoire. Cette technique, étant limitée par la durée de l'éclair photolytique, nous avons envisagé de remplacer la source conventionnelle d'excitation par un laser à rubis déclenché. L'utilisation de la lumière cohérente comme source d'excitation a entraîné la formation de phénomènes lumineux parasites produits par les cellules d'analyse.

Cette étude est donc divisée en trois parties.

I) La première est composée de deux chapitres.

Le premier se rapporte aux réactions chimiluminescentes obtenues par action de l'hydrogène atomique sur les dérivés halogénés du tellure.

Le deuxième est consacré à l'étude de l'azote actif sur le tétrachlorure de tellure.

II) La seconde partie, chapitres III, IV, V traite des photoluminescences.

Le chapitre III rassemble quelques données bibliographiques concernant les émissions en phase liquide.

Le chapitre IV traite des résultats obtenus lors de la photolyse par éclairs de solutions désaérées ou non de diazoanthrone, de bianthronyle, de nitroanthracène, d'anthrone et de ses dérivés, en particulier la phénylanthrone.

Le chapitre V est consacré aux photoluminescences bleues intenses émises après irradiation de ces composés.

III) La troisième partie, chapitres VI et VII, est relative aux émissions lumineuses, à caractère de fluorescences qui accompagne l'irradiation des cellules d'analyse (matériaux vitreux transparents) par un laser à rubis déclenché.

Le chapitre VI consiste en un rappel de la théorie de l'exciton.

Le chapitre VII se rapporte aux études tant cinétiques que spectroscopiques des émissions de ces matériaux.

Les dispositifs expérimentaux sont représentés en annexes à la fin de chaque partie ainsi que la bibliographie.

Ière PARTIE

Chapitre I

C H A P I T R E I

ETUDÉS SPECTROSCOPIQUES DE LA CHIMILUMINESCENCE OBSERVEE PAR ACTION DE L'HYDROGENE ATOMIQUE $H(^2S)$ SUR LES DERIVES HALOGENES DU TELLURE

Les réactions de l'hydrogène sur les dérivés halogènes du tellure donnent lieu à l'observation de chimiluminescences.

Aussi convient-il, avant d'aborder l'étude de ces réactions, de faire un rappel théorique.

- de la nature des réactions chimiluminescentes.
- des travaux antérieurs concernant le tellure et ses dérivés halogènes.

I - RAPPEL THEORIQUE

Définition d'une réaction chimiluminescente

Une réaction chimiluminescente est une réaction chimique qui produit une ou plusieurs espèces dans un état énergétiquement excité ; la transition vers un état d'énergie électronique plus faible, en général fondamental, s'accompagne d'une émission de lumière.

La seule condition d'excitation électronique ne suffit pas à caractériser une réaction chimiluminescente. En effet, une telle excitation peut avoir une origine thermique.

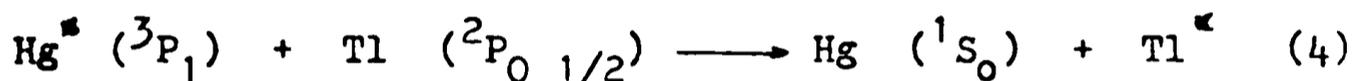
Il y a excitation thermique si des radicaux ou des molécules peuvent être produits à l'état fondamental, puis une fraction d'entre eux portés dans un état électroniquement excité, en vertu de la loi de distribution de MAXWELL BOLTZMANN. Ce sera le cas des réactions à température élevée.

Dans ces conditions, l'émission est caractérisée spectroscopiquement par un équilibre thermodynamique entre la population rotationnelle, vibrationnelle et électronique. Au contraire, dans une réaction chimiluminescente, les molécules sont produites directement dans un état électronique.

Un véritable processus chimiluminescent, tel que les précédents ne doit pas être confondu avec une activation par collision du type :

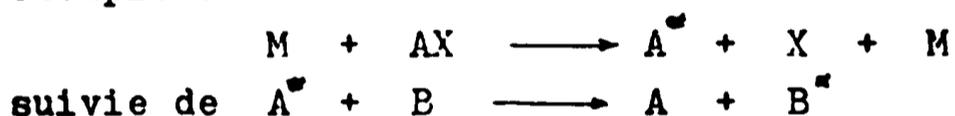


réaction qui n'est qu'un transfert d'énergie. Un exemple, bien connu, de transfert d'énergie est l'excitation des atomes de thallium par collision avec des atomes de mercure excités :



On peut néanmoins considérer comme réaction chimiluminescente une réaction de transfert de charge du type ci-dessus à condition que l'excitation A soit elle-même une excitation chimique et non d'origine thermique.

Par exemple :

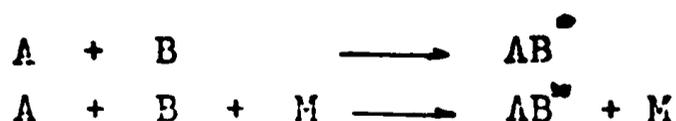


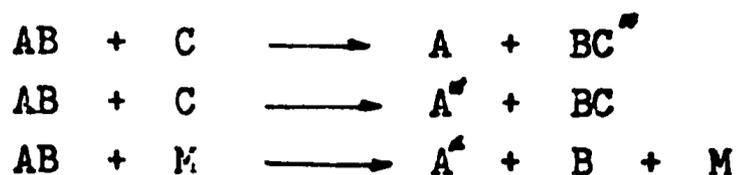
Différents types de chimiluminescences

Parmi les divers processus réactionnels on peut distinguer les chimiluminescences vraies et les chimiluminescences induites.

1) Chimiluminescences vraies

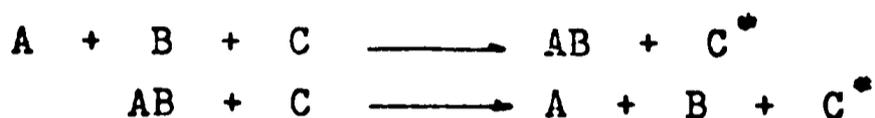
Elles obéissent aux schémas suivants :





2) Chimiluminescences induites

On peut les représenter par les schémas suivants :



La distinction entre une chimiluminescence véritable, une chimiluminescence induite et un processus de transfert d'énergie ne peut être faite que si le mécanisme réactionnel est bien connu. Ce n'est pas toujours le cas. Il est néanmoins possible, du fait des seules caractéristiques spectrales de déterminer si l'émission a, ou n'a pas, une origine thermique.

II - TRAVAUX ANTERIEURS

Dans ce travail, nous avons fait réagir de l'hydrogène atomique sur les dérivés chlorés ou bromés du tellure, on peut donc s'attendre à la formation de divers composés tels que $TeCl_2$, $TeCl$, $TeBr_2$, $TeBr$, Te_2 , TeH_2 , TeH . Nous rappellerons ici les diverses données bibliographiques concernant ces composés.

1 - TeBr₂, TeCl₂

Peu de données spectroscopiques concernant ces deux molécules sont connues. Aucune étude antérieure n'a permis de caractériser l'émission de ces émetteurs.

a) TeCl₂

P. MULLER et M. WEHRLI (5) ont observé en spectroscopie d'absorption, dans l'ultraviolet et ultraviolet lointain deux systèmes de bandes compris entre 220 et 205 nm pour l'un et 184 - 168 nm pour l'autre. Ces systèmes n'ont fait l'objet d'aucune analyse vibrationnelle. Un troisième système, ayant pour état inférieur l'état fondamental ($X \ ^1A_1$) a été observé dans le visible entre 470 et 650 nm par M. WEHRLI (6) et W. SPINNLER (7). Les fréquences de vibrations, appartenant aux deux états mis en jeu dans la transition ($A - X \ ^1A_1$) sont d'après W. SPINNLER (7) :

v' symétrique	= 314 cm ⁻¹	v'' symétrique	= 391 cm ⁻¹
v' déformation	= 58 cm ⁻¹	v'' déformation	= 71 cm ⁻¹
v' assymétrique	= 290 cm ⁻¹	v'' assymétrique	= 360 cm ⁻¹

b) TeBr₂

La molécule TeBr₂ a été étudié en spectroscopie d'absorption par L. LARIONOW (8) et M. WEHRLI (6). Ces auteurs n'ont proposé aucun classement vibrationnel.

2 - TeCl, TeBr

Les spectres d'absorption ultraviolet de ces deux molécules ont été observés par G. A. OLDERSHAW et K. ROBINSON (9,10)

durant la photolyse par éclairs de mélange gazeux soit de TeCl_2 et azote, soit de TeBr_2 et azote.

Ces auteurs ont montré que les transitions observées proviennent des niveaux $^2\Pi_{3/2}$ et $^2\Pi_{1/2}$ de l'état fondamental de TeCl et TeBr (9, 10).

3 - Te_2

La composition isotopique du tellure naturel est complexe et rend difficile le repérage des têtes de bande et, de ce fait, nuit à la précision de l'analyse vibrationnelle. Il a longtemps existé des ambiguïtés sur le nombre et la nature des transitions électroniques mises en jeu. Toutefois deux systèmes $\text{AO}_u^+ - \text{XO}_g^+$ et $\text{BO}_u^+ - \text{XO}_g^+$ semblent maintenant positivement identifiés (11).

Les spectres d'émission isotopiques de $^{130}\text{Te}_2$ et $^{121}\text{Te}_2$ ont été étudiés dans la région 385 - 460 nm par D. RAMACHANDRA RAO et COLL (12, 13).

III - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

La cellule utilisée pour introduire un réactif solide est décrite dans l'annexe A ainsi que le dispositif expérimental.

L'hydrogène introduit en régime dynamique dans la chambre réactionnelle est activé par une cavité résonnante (17) couplée au magnétron d'un appareil "Radarmed" (2 450 MHz, 200 W de puissance maximale).

Les observations spectroscopiques sont faites à l'aide d'un spectromètre CODERG M. S. V. et d'un photomultiplicateur E. M. I. 9 558 A. L'enregistrement a été effectué avec un appareil SERVOGOR R E 511.

Les produits utilisés, TeCl_4 , TeBr_4 , TeCl_2 , TeBr_2 sont des produits commerciaux K. E. K. utilisés sans purification ultérieure.

IV - OBSERVATIONS DES CHIMILUMINESCENCES

Dans cette étude, nous avons fait réagir de l'hydrogène atomique $\text{H}(^2\text{S})$ sur de la vapeur soit de TeCl_4 et TeCl_2 , soit de TeBr_4 et TeBr_2 .

1 - Réaction sur les dérivés chlorés du Tellure (18)

Le seul effet visible de la réaction est une chimiluminescence verdâtre de faible intensité.

Un léger excès d'hydrogène est maintenu de façon à éviter un dépôt de TeCl_4 ou TeCl_2 sur les parois de la chambre, qui nuisent à l'observation.

2 - Réaction sur les dérivés bromés du Tellure (19)

La réaction avec TeBr_4 donne lieu à une faible chimiluminescence jaune que nous avons étudiée entre 380 et 660 nm.

V - OBSERVATIONS SPECTROSCOPIQUES

1 - Spectre de la chimiluminescence verdâtre $\text{TeCl}_4 + \text{H}$ (^2S)

Le domaine spectral exploré s'étend de 380 à 700 nm environ. 107 bandes ont pu être enregistrées sous une dispersion de $4 \text{ \AA} / \text{mm}$.

Les intensités relatives des bandes ne sont pas reproductibles d'une expérience à l'autre. Ceci conduit à supposer que l'émission a pour origine plusieurs systèmes électroniques appartenant soit à un même émetteur, soit à des espèces différentes. Par ailleurs, nous avons constaté la présence d'un continuum qui s'étend de 440 à 630 nm avec un maximum vers 527 nm. Aucune émission de raies atomiques de tellure n'est observée.

T A B L E A U 1

$v'_s \backslash v''_s$	$v'_d \quad v''_d$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	0 0 0 2 2 0	x	x	x x	x	x o	o o o	o o	o o o	o o o		
1	0 0 0 2 2 0	x		x x	x	o		o o o	o o	o o	o	
2	0 0 0 2 2 0	x	x	x		o	o	o	o	o	o	o
3	0 0 0 2 2 0	x x	x	x								
4	0 0 0 2 2 0	x x	x x x									
5	0 0 2 0	x	x									
6	0 0	x	x									
7	0 0 0 2 2 0		x x	x								
8	0 0	x	x	x								
9	0 0 0 2	x x	x x	x								
10	0 0	x	x	x								
11	0 0 0 2	x x	x									
12	0 0 0 2	x o	x									
13	0 0	o										

TABLEAU DES TRANSITIONS DU SYSTEME A-X¹ A₁ DE TeCl₂ OBSERVEES DANS CE TRAVAIL.

Les nombres quantiques $v'_{as} - v''_{as}$ sont constants et égaux respectivement à 1 et 0.

Les bandes marquées d'une croix (x) ont déjà été observées et classées par W. Spinnler, les autres (o) sont nouvelles.

T A B L E A U 2

$v''_s \backslash v'_s$	$v'_d \ v''_d$	4	5	6	7	8	9	10
0	0 0		6433 x15538		6735 x14842	6907 x14472		
	0 2	6341 x15766	6495 x15390	6640 x15054	6796 x14709	6972 x14339		
	2 0		6383 x15660	6526 x15319	6675 x14975	6846 x14603		
1	0 0			6453 x15492	6600 x15147	6758 x14793	6922 x14441	
	0 2	6205 x16110		6503 x15371		6816 x14667		
	2 0			6406 x15605	6552 x15258			
2	0 0			6322 x15813	6463 x15468	6611 x15120	6775 x14754	6933 x14418
	0 2	6097 x16395						
	2 0		6144 x16270			6565 x15226		6878 x14534

Bande 12-0/ 1-0/ 0-2 : 4792 Å x20862

Bande 13-0/ 1-0/ 0-0 : 4718 Å x21189

Longueur d'onde donnée en angstrom - (x) nombre d'onde donné en cm^{-1}

CLASSEMENT VIBRATIONNEL DES NOUVELLES BANDES DE TeCl_2

2 - Spectre de la chimiluminescence jaune TeBr₄ + H (²S)

L'étude a été effectuée entre 380 et 660 nm.
71 bandes ont pu être enregistrées.

VI - ANALYSE ET INTERPRETATION DES RESULTATS

1 - Spectre TeCl₄ + H (²S)

Toutes les bandes observées ont pu être attribuées aux deux émetteurs Te₂ et TeCl₂. 30 bandes connues ont pour origine Te₂ et les autres sont attribuées à l'émetteur triatomique TeCl₂ (5, 6, 7), 45 d'entre elles sont connues et 32 nouvelles ont été classées dans notre travail. [tableaux 1 et 2]

a) Te₂

La composition isotopique du tellure naturel est complexe et rend difficile le repérage de têtes de bandes et, de ce fait, nuit à la précision de l'analyse vibrationnelle. Il a longtemps existé des ambiguïtés sur le nombre et la nature des transitions électroniques mises en jeu. Toutefois deux systèmes, AO_u⁺ - XO_g⁺ et BO_u⁺ - XO_g⁺ semblent maintenant positivement identifiés (11).

Les transitions observées dans ce travail forment deux progressions. Elles ont toutes deux pour état inférieur le niveau v'' = 0 de l'état fondamental et sont issues des niveaux

supérieurs $v' = 15$ à 19 , 22 à 26 , 28 , 29 , 31 à 33 de l'état ΛO_u^+ et des niveaux $v' = 10$, 11 , 14 à 25 , et 27 de l'état BO_u^+ . Certaines des bandes que nous n'avons pu mesurer sont recouvertes par d'autres émissions.

b) TeCl₂

77 bandes ont été enregistrées en émission. De même que pour Te_2 , l'analyse vibrationnelle a été rendue difficile du fait de l'existence d'effets isotopiques.

Les bandes de la molécule $TeCl_2$ que nous avons enregistrées dans nos expériences appartiennent au système ayant pour état inférieur l'état fondamental (X^1A_1), système mis en évidence par M. WEHRLI (6) et W. SPINNLER (7).

Les fréquences de vibrations appartenant aux deux états mis en jeu dans la transition ($A - X^1A_1$) sont d'après W. SPINNLER (7) :

v' symétrique	=	314 cm^{-1}	v'' symétrique	=	391 cm^{-1}
v' déformation	=	58 cm^{-1}	v'' déformation	=	71 cm^{-1}
v' assymétrique	=	290 cm^{-1}	v'' assymétrique	=	360 cm^{-1}

Parmi les émissions que nous avons observées, 32 nouvelles bandes sont mises en évidence. Nous les avons classées à l'aide de la relation :

$$\begin{aligned} \nu = & 17\,223 + 314 \left(v'_s + \frac{1}{2}\right) - 0,5 \left(v'_s + \frac{1}{2}\right)^2 - 391 \left(v''_s + \frac{1}{2}\right) + \\ & 2,5 \left(v''_s + \frac{1}{2}\right)^2 + 290 \left(v'_{as} + \frac{1}{2}\right) - 360 \left(v''_{as} + \frac{1}{2}\right) + \\ & 58 \left(v'_d + \frac{1}{2}\right) - 71 \left(v''_d + \frac{1}{2}\right) \end{aligned}$$

D'après le classement vibrationnel de cet auteur, toutes les bandes observées dans son travail ont un état supérieur dans lequel la fréquence de vibration antisymétrique est excitée une seule fois ($v'_{as} = 1$, $v''_{as} = 0$). G. HERZBERG met en doute cette affirmation (20).

Néanmoins, aucune des bandes nouvellement identifiées ne font intervenir à la précision de l'expérience près, d'autres niveaux vibrationnels antisymétriques.

Toutefois, v'_{sym} et v''_{as} , ayant des valeurs relativement voisines, il peut exister pour certaines bandes une ambiguïté dans l'attribution, compte tenu de l'incidence des effets isotopiques sur la mesure des longueurs d'onde.

Nous avons consigné dans le tableau 1 les transitions du système ($A - X \ ^1A_1$) de $TeCl_2$ observées dans ce travail.

Dans le tableau 2, nous avons porté les nombres d'onde en cm^{-1} des bandes de $TeCl_2$, ainsi que le classement vibrationnel proposé.

La grande affinité de l'hydrogène pour les éléments du groupe VII B peut provoquer des arrachements successifs de chlore conduisant à la formation de la molécule $TeCl_2$ dans un état électroniquement excité et de Te_2 dans les états AO_u^+ et BO_u^+ , séparés par le couplage spin orbite important de cette molécule.

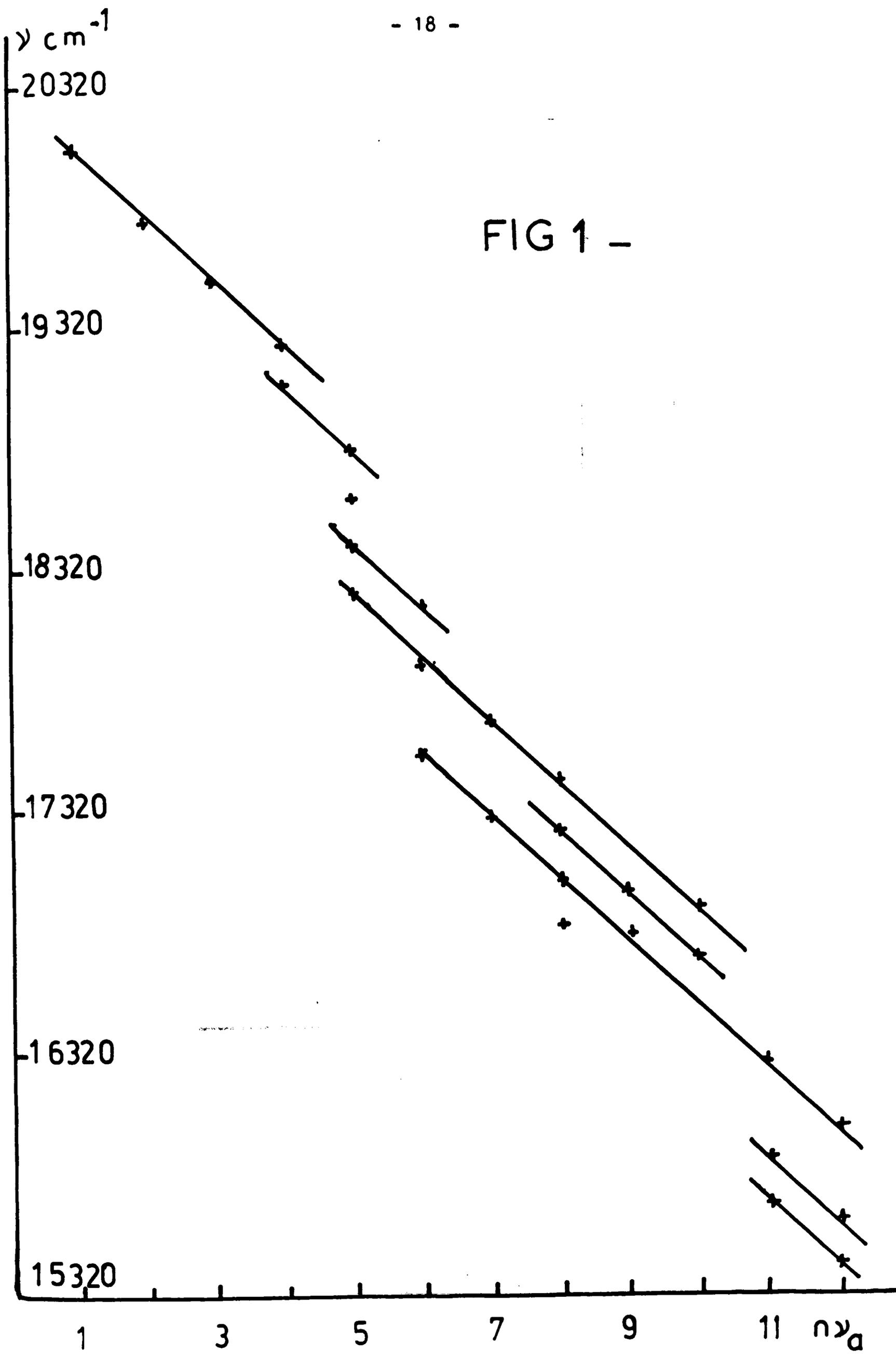
2 - Spectre $TeBr_4 + H (^2S)$

Nous avons observé les mêmes systèmes de Te_2 ($AO_u^+ - XO_g^+$) et ($BO_u^+ - XO_g^+$) que dans l'étude de $TeCl_4 + H (^2S)$, mais avec une répartition vibrationnelle légèrement différente.

T A B L E A U 3

	Dans notre travail (1)	WEHRLI (2)	LARIONOW (3)	(1) - (2)	(1) - (3)	(2) - (3)
1	20315	o				
2	20055	o				
3	19785	o				
4	19510	o				
5	19239	o				
6	19070	o				
7	18800	o				
8	18610	18606	18565	+ 4	+ 45	+ 41
9	18407	18408	18354	- 1	+ 53	+ 54
10	18218	18203	18163	+ 15	+ 55	+ 40
11	18150	o				
12	17685	o				
13	17554	17545	17524	+ 9	+ 30	+ 21
14	17423	17405	17374	+ 18	+ 49	+ 31
15	17284	o				
16	17231	o				
17	17037	17037	17022	0	+ 15	+ 15
18	16968	16979	16955	- 11	+ 13	+ 24
19	16901	16901	16884	0	+ 7	+ 7
20	16847	16839	16813	+ 8	+ 34	+ 26
21	16785	16782	16743	+ 3	+ 42	+ 39
22	16712	16707	16673	+ 5	+ 39	+ 34
23	16277	16277	16266	0	+ 11	+ 11
24	16018	o				
25	15873	15871	15871	+ 2	+ 2	0
26	15665	15660	15648	+ 5	+ 17	+ 12
27	15613	15602	15594	+ 11	+ 19	+ 8
28	15440	o				

o : bandes nouvellement identifiées



T A B L E A U 4

	Dans notre travail (1)	WEHRLI (2)	LARIONOW (3)	(1) - (2)	(1) - (3)	(2) - (3)
1	21109 o					
2	20849 o					
3	20582 o					
4	19924 o					
5	19664 o					
6	18770	18781	18781	- 11	- 11	0
7	18510 o					
8	17990	17981	17971	+ 9	+ 19	+ 10
9	17787 o					
10	16665 o					
11	16560	16560	16535	0	+ 25	+ 25
12	16359	16343	16327	+ 16	+ 32	+ 16
13	16112	16140	16124	+ 28	- 12	+ 16
14	15977 o					
15	15326	15352	15312	- 26	+ 14	+ 40
1	20972 o					
2	20702 o					
3	20444 o					
4	17903 o					
5	17107	17113	17098	- 6	+ 9	+ 15

o : bandes nouvellement identifiées

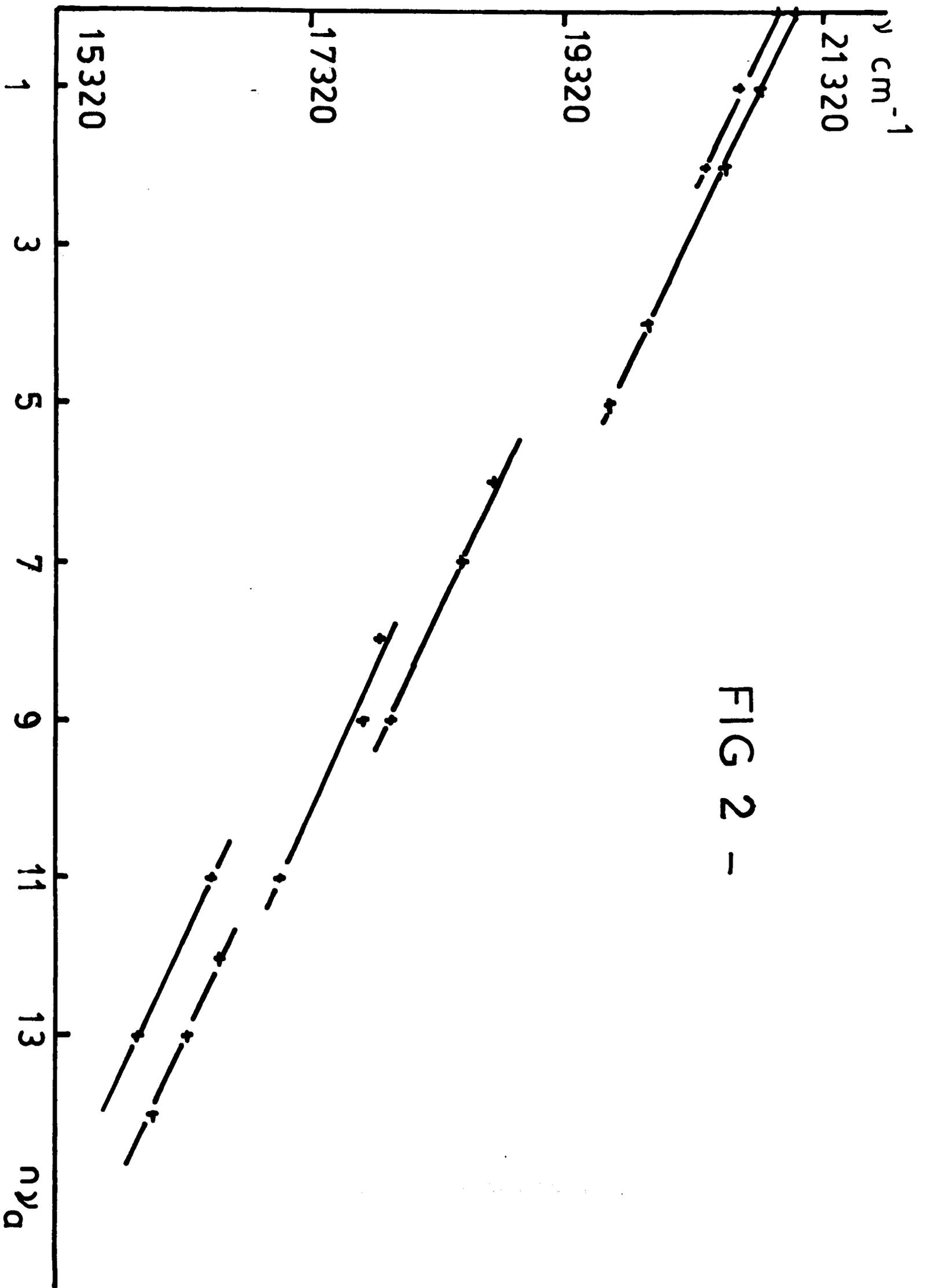


FIG 2 -

T A B L E A U 4

	Dans notre travail (1)	WEHRLI (2)	LARIONOW (3)	(1) - (2)	(1) - (3)	(2) - (3)
1	21109 o					
2	20849 o					
3	20582 o					
4	19924 o					
5	19664 o					
6	18770	18781	18781	- 11	- 11	0
7	18510 o					
8	17990	17981	17971	+ 9	+ 19	+ 10
9	17787 o					
10	16665 o					
11	16560	16560	16535	0	+ 25	+ 25
12	16359	16343	16327	+ 16	+ 32	+ 16
13	16112	16140	16124	+ 28	- 12	+ 16
14	15977 o					
15	15326	15352	15312	- 26	+ 14	+ 40
1	20972 o					
2	20702 o					
3	20444 o					
4	17903 o					
5	17107	17113	17098	- 6	+ 9	+ 15

o : bandes nouvellement identifiées

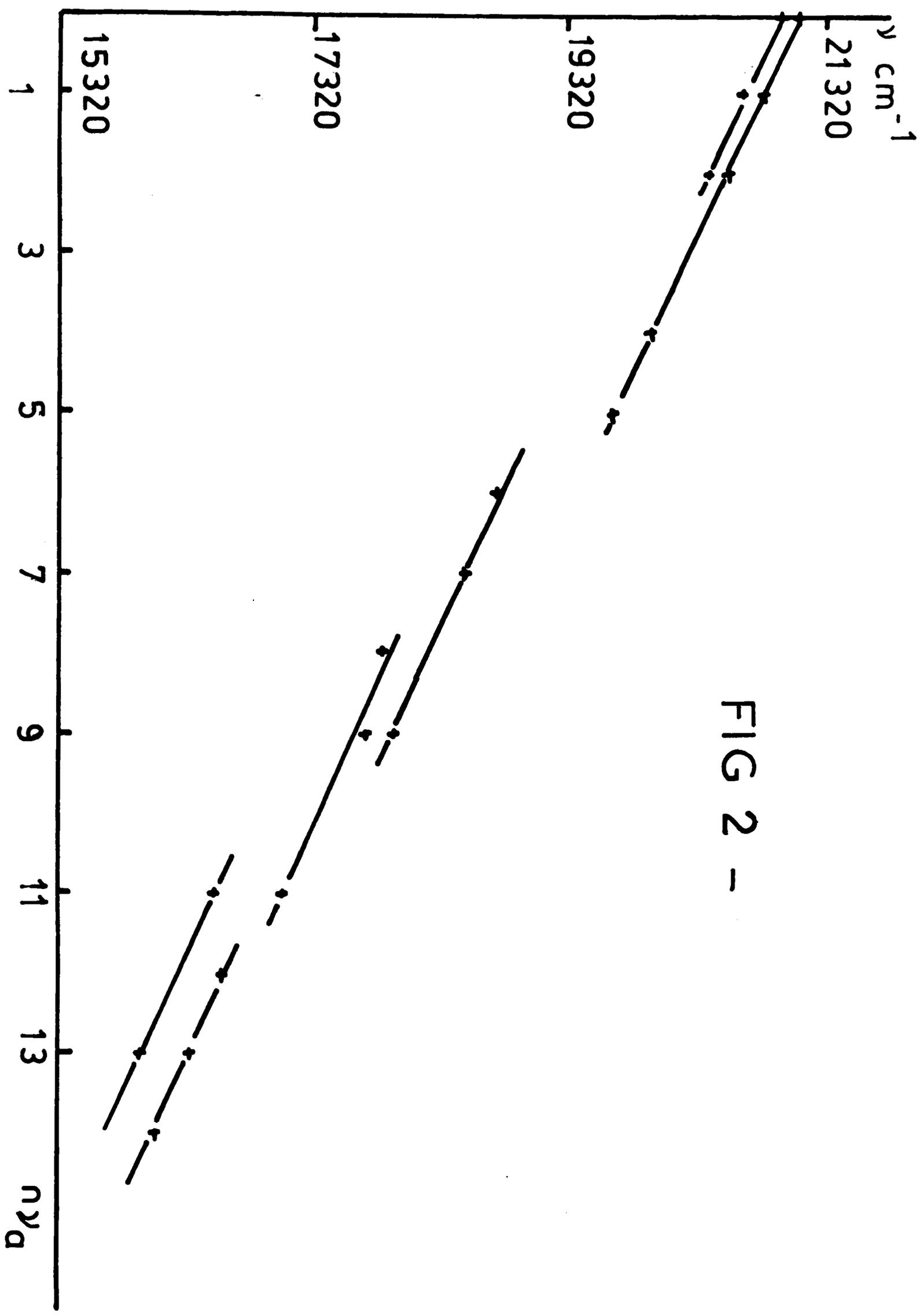


FIG 2 -

Parmi les autres émissions, 22 correspondent à des bandes mises en évidence par L. LARIONOW (8) et M. WEHRLI (6) dans le spectre d'absorption de la molécule TeBr_2 . Ces auteurs n'ont proposé aucun classement vibrationnel. Dans les tableaux 3 et 4, nous avons comparé nos valeurs à celles de L. LARIONOW et M. WEHRLI. Nos mesures sont plus proches de ces dernières. La concordance entre certaines valeurs observées dans ce travail et celles utilisées par M. WEHRLI nous conduit à attribuer 22 bandes à la molécule triatomique TeBr_2 .

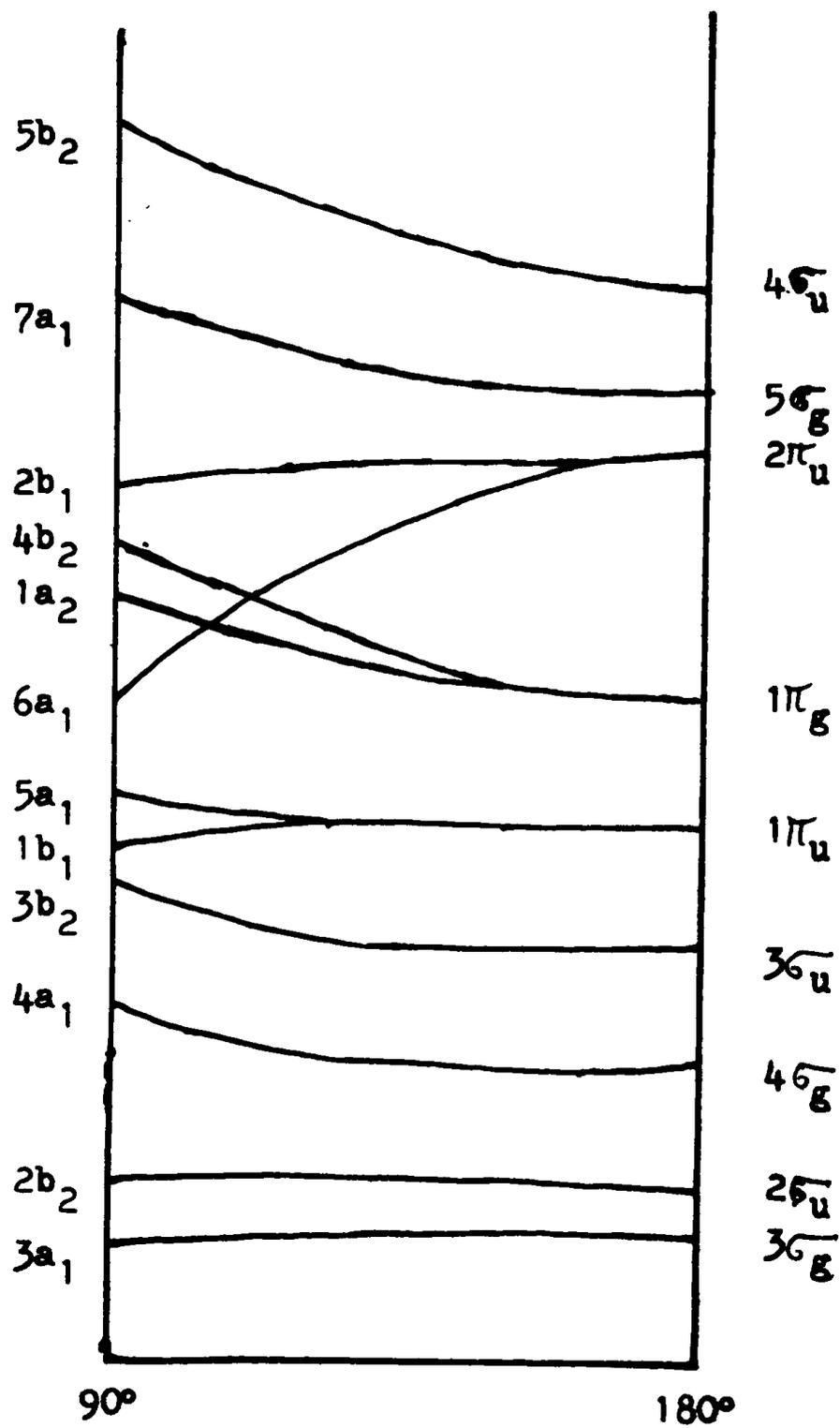
Nous avons cherché, à partir des bandes observées par M. WEHRLI en absorption, à mettre en évidence des différences sensiblement constantes de façon à obtenir une approximation de quelques fréquences de vibrations. Des valeurs moyennes situées autour de 265 et 195 cm^{-1} ont été relevées. La première valeur a pu être mise en évidence dans les 26 nouvelles bandes observées [tableaux 3 et 4]. La deuxième se retrouve quand on considère les différences entre certaines nouvelles bandes et celles déjà connues. Ces nouvelles bandes peuvent donc provenir de l'émetteur TeBr_2 . Ceci nous permet de proposer une valeur plus précise pour les fréquences de vibration.

$$\nu_a = 260 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_b = 193 \text{ cm}^{-1}$$

Les figures 1 et 2 représentent des progressions mettant en jeu les fréquences $\nu_a = 260 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_b = 193 \text{ cm}^{-1}$. Les progressions ayant pour raison la première fréquence sont représentées par des droites. La deuxième fréquence intervient par translation verticale d'une droite à l'autre. Les bandes consignées dans le tableau 3 sont relatives aux valeurs portées sur la figure 1, celles du tableau 4 à la figure 2. Les bandes représentées dans la figure 1 ne peuvent être reliées à celles de la figure 2 par une de ces fréquences, elles obéissent néanmoins au même classement vibrationnel.

FIGURE 3

Diagramme de WALSH pour les molécules XY_2



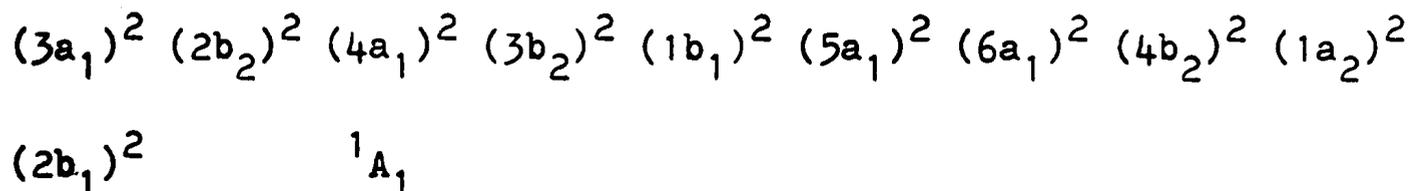
3 - Géométrie et configuration électronique des molécules

TeBr₂ et TeCl₂

D'après la théorie semi-empirique de A. D. WALSH (48, 49), les molécules TeBr₂ et TeCl₂ possédant 20 électrons de valence sont liées et appartiennent donc au groupe de symétrie C_{2v} dans leur état fondamental figure 3. Nous appliquons les conclusions de cette théorie aux molécules TeBr₂ et TeCl₂.

a) TeBr₂

Cette molécule a un angle de valence de 98° ± 3 dans l'état fondamental d'après ROGERS et SPURR (50). Le diagramme de A. D. WALSH, modifié par I. FISCHER-HJALMARS (51) et M. GRUN et J. W. LINNETT (52), pour les molécules de type XY₂ pliées [figure 3] indique que la configuration électronique de l'état fondamental est :



La configuration électronique du premier état excité est :



correspondant à deux états électroniques possibles ³B₁ et ¹B₁.

La transition $\bar{3}B_1 - {}^1A_1$ est peu probable pour ce type de molécule "lourde" quoique les règles de conservation de spin sont dans ce cas très relatives. De ce fait, la chimiluminescence que nous observons est due vraisemblablement à la transition ${}^1B_1 - {}^1A_1$.

b) TeCl₂

On peut transposer les mêmes conclusions que pour TeBr₂ à la molécule TeCl₂.

La transition observée serait donc ${}^1B_1 - {}^1A_1$, mais W. SPINLER (7) fait intervenir la transition $A - X {}^1A_1$ pour représenter le classement vibrationnel de cette molécule. G. HERZBERG (20) met en doute cette attribution, mais comme les fréquences de vibrations symétriques et antisymétriques ont des valeurs relatives voisines, il est difficile, du fait de l'incidence des effets isotopiques sur la mesure des longueurs d'onde, de classer certaines bandes observées et de déterminer avec exactitude l'état excité. Toutefois l'application des règles de A. D. WALSH [figure 3] nous conduit à interpréter l'état supérieur de la transition comme appartenant à la classe de symétrie B_1 . Il s'agirait donc d'un état 1B_1 .

Chapitre II

REACTION DE L'AZOTE ACTIVE SUR LE TETRACHLORURE DE TELLURE

B. VIDAL et COLL (21, 22) ont montré que l'action de l'azote activé sur le tétrachlorure de tellure conduit aux émissions suivantes :

- a) du premier système positif de l'azote ($B^3\Pi_g - A^3\Sigma_g^+$) avec une distribution d'intensité vibrationnelle perturbée.
- b) des raies du tellure issues des niveaux 3S_1 et 5S_2 .

Ces auteurs ont mis en évidence dans leurs travaux que le niveau 5S_2 est environ trente fois plus peuplé que le niveau voisin 3S_1 ($\Delta v = 2\ 400\ \text{cm}^{-1}$). Ce résultat expérimental peut conduire à envisager la possibilité d'une inversion de population.

Aucune émission relative à la molécule NTe n'a été décelée. Ce résultat est surprenant car l'azote activé réagit sur les atomes de soufre et de sélénium en existant sélectivement les états électroniques des molécules NS (23 à 28) et NSe (29 à 31). B. VIDAL (22) a montré, par analogie avec d'autres espèces, que la molécule NTe pourrait émettre plusieurs systèmes dans le domaine visible et le proche ultraviolet. Or la production d'un émetteur dans l'un ou l'autre de ces états excités dépend fortement des conditions expérimentales. Il nous a donc paru intéressant de réexaminer la réaction de l'azote

activé avec le tétrachlorure de tellure afin de déceler si des processus expérimentaux différents ne pouvait conduire à de nouvelles observations.

Des calculs théoriques de B. VIDAL (22) ayant montrés qu'on peut s'attendre à trouver des bandes NTe entre 320 et 420 nm, nous avons entrepris des investigations spectroscopiques dans ce domaine.

La présence de traces d'oxyde de carbone dans notre appareillage a entraîné une émission intense du radical CN. Les particularités de ce spectre présentent un intérêt dont il nous est apparu judicieux de rendre compte ici.

I - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

La cellule utilisée ainsi que le dispositif expérimental sont décrits dans l'annexe B.

L'azote introduit en régime dynamique (Pression = 50 mm Hg) dans la chambre réactionnelle est activé par une cavité résonnante (17) couplée au magnétron d'un appareil E. F. I.

Les observations spectroscopiques sont faites à l'aide d'un spectrographe décrit en annexe B.

Le tétrachlorure de tellure est un produit K. E. K. non purifié.

II - OBSERVATIONS DES PHENOMENES LUMINEUX

A l'opposé des chimiluminescences bleu-gris de NS et bleu-roi de NSe, le seul effet visible de la réaction de l'azote activé sur le tétrachlorure de tellure est une coloration blanc-violet de la phase gazeuse, alors que B. VIDAL et COLL, en l'absence d'émission du radical CN, ont observé une émission jaune intense (21, 22). En l'absence de tétrachlorure de tellure, le milieu réactionnel retrouve la couleur jaunâtre de l'azote activé.

Nous avons suivi l'évolution de l'intensité du phénomène lumineux en fonction d'un certain nombre de paramètres. L'intensité a été repérée expérimentalement par l'intermédiaire d'un photomultiplicateur RCA 1 P 21 placé dans l'axe du tube. On enregistre les phénomènes suivants :

- La tension de sortie du photomultiplicateur est multipliée par un facteur 5,5 lorsque l'on place dans l'axe du tube un coating ($R_{\max} 3\ 950$) comme le montre la figure 1 de l'annexe B.
- Lorsque l'excitation est supprimée dans l'une des deux branches de la cellule, la tension chute aux $3/4$ de sa valeur et ceci qu'il y ait un ou deux miroirs.

Le maximum d'intensité de l'émission a été déterminé en plaçant un monochromateur Bausch et Lomb entre la cellule et le photomultiplicateur. Ce maximum se situe vers 390 nm.

L'étude spectroscopique de ce phénomène a été étudiée au moyen d'un spectrographe décrit en annexe B.

T A B L E A U 5

Système $B^2\Sigma - X^2\Sigma$ de CN

Origines des bandes de CN dans la séquence $(v' - v'') = 0$

ν = nombre d'onde (cm^{-1})

v' ou v''	0	1	2	3	4
$v' - v'' = 0$	25798	25879	25946	25999	26037

Têtes des bandes de CN dans la séquence $(v' - v'') = 0$

λ = longueur d'onde en Å

v' ou v''	0	1	2	3	4
$v' - v'' = 0$	3883,4	3871,4	3861,9	3854,7	3850,9

T A B L E A U 6

Origines des bandes de CN observées dans ce travail. (ν = nombre d'onde en cm^{-1})

ν' \ ν''	0	1	2	3	4
0	25798				
1	27919	25879			
2			25946		
3				25999	
4					26037

bandes de queue de CN

ν' \ ν''	7	8	9	10	11	12	13
9	29498						
10		29272	27477	25670			
11				27273	25498		
12				28807		25288	
13							25053

T A B L E A U 7

BANDE 1 - 1 DU SYSTEME $B^2\Sigma - X^2\Sigma$ de CN

$$\nu = 25879,00 + 3,8123 m + 0,0657 m^2 \text{ (en cm}^{-1}\text{)}$$

$m = J + 1$ branche R

$m = -J$ branche P

m	R		P	
	calculée	observée	calculée	observée
1	25882,88		25875,25	25874,92
2	25886,89		25871,64	
3	25891,03	25891,58	25868,15	25868,23
4	25895,30		25864,80	
5	25899,70		25861,58	25861,94
6	25904,24	25904,76	25858,49	
7	25908,90	25909,12	25855,53	25855,32
8	25913,70		25852,71	
9	25918,63		25850,01	
10	25923,69	25923,57	25847,45	
11	25928,88		25845,01	
12	25934,20		25842,71	25842,48
13	25939,67	25939,24		
14	25945,24	25945,09		
15	25950,97	25950,82		
16	25956,82			
17	25962,79	25962,95		

T A B L E A U 8

BANDE 2 - 2 DU SYSTEME $B^2\Sigma - X^2\Sigma$ de CN

$$\nu = 25946 + 3,772 m + 0,060 m^2 \quad (\text{en cm}^{-1})$$

$m = J + 1$ branche R

$m = -J$ branche P

m	R		P	
	calculée	observée	calculée	observée
1	25949,83		25942,28	25942,40
2	25953,78	25954,02	25939,69	25938,87
3	25957,85	25958,01	25935,22	
4	25962,05		25931,87	
5	25966,36	25966,52	25928,64	
6	25970,79	25970,37	25925,53	25925,72
7	25975,34	25975,57	25922,54	25922,57
8			25919,66	25919,84
9			25916,91	25917,18
10			25914,28	
11			25911,77	25911,97
12			25909,38	25909,12
13			25907,10	25907,35
14			25904,95	25904,76

T A B L E A U 9

BANDE 3 - 3 DU SYSTEME $B^2\Sigma - X^2\Sigma$ de CN

$$\nu = 25999 + 3,731 m + 0,0541 m^2 \quad (\text{en cm}^{-1})$$

$m = J + 1$ branche R

$m = -J$ branche P

m	R		P	
	calculée	observée	calculée	observée
1	26002,78		25995,32	25995,36
2	26006,68		25991,75	
3	26010,68	26010,24	25988,29	25988,26
4	26014,79		25984,93	25985,22
5	26019,01	26019,37	25981,69	25981,51
6	26023,33	26023,44	25978,55	25978,23
7	26027,77	26027,56	25975,53	25975,57
8			25972,61	25972,92
9			25969,79	
10			25967,09	25967,02
11			25964,49	
12			25962,01	
13			25959,63	25959,84
14			25957,36	25957,22
15			25955,19	
16			25953,14	
17			25951,19	25951,16

T A B L E A U 10

BANDE 4 - 4 DU SYSTEME $B^2\Sigma - X^2\Sigma$ de CN

$$\nu = 26037 + 3,6917 m + 0,0483 m^2 \quad (\text{en cm}^{-1})$$

$m = J + 1$ branche R

$m = -J$ branche P

m	R		P	
	calculée	observée	calculée	observée
1	26040,74	26040,38	26033,36	
2	26044,58	26044,45	26029,81	
3	26048,51	26048,53	26026,36	
4	26052,54	26052,60	26023,01	26023,34
5	26056,67	26056,67	26019,75	26019,56
6	26060,89		26016,59	
7	26065,21	26065,18	26013,52	26013,28
8			26010,56	26010,24
9			26007,69	
10			26004,91	26005,16
11			26002,23	26002,12
12			25999,65	25999,75
13			25997,17	25997,05
14			25994,78	25994,67
15			25992,49	25992,32
16			25990,30	25990,54
17			25988,20	25988,26
18			25986,20	25985,99
19			25984,29	25983,97
20			25982,49	25982,86

T A B L E A U 11

RAIES P DE LA SEQUENCE $\Delta V = 0$ DE $B^2\Sigma - X^2\Sigma$ DE CN
 DONT LES INTENSITES SONT FORTEMENT EXALTEES
 (Intensités 2 miroirs $>$ 6 fois Intensités 1 miroir)

Bande 1 - 1	Bande 2 - 2	Bande 3 - 3	Bande 4 - 4
P ₁	P ₁	P ₁	
P ₃		P ₃	
		P ₄	
P ₅		P ₅	
	P ₆		
P ₇			
	P ₈		
	P ₉		
	P ₁₁		
P ₁₂			P ₁₂
	P ₁₃		P ₁₃
	P ₁₄		P ₁₄
			P ₁₅
			P ₁₆
			P ₁₈
			P ₂₀

III - OBSERVATIONS SPECTROSCOPIQUES

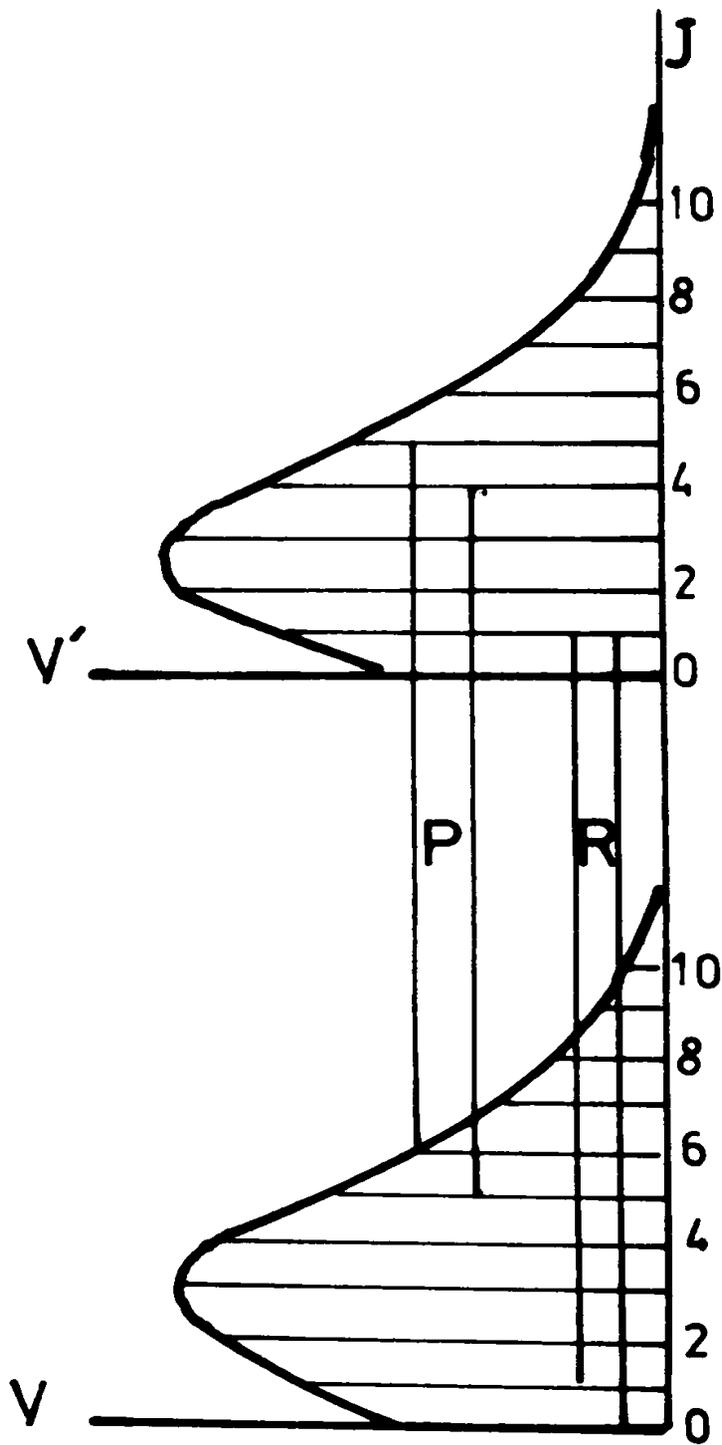
L'étude spectroscopique permet d'observer les bandes 0 - 0 et la séquence $\Delta v = 0$ [bandes 1 - 1, 2 - 2, 3 - 3, 4 - 4] du système violet $B^2\Sigma - X^2\Sigma$ de CN [tableau 5]. Pour un temps de pose plus élevé, on observe en plus la bande 1 - 0 du même système et les bandes de queue [13 - 13, 12 - 12, 11 - 11, 10 - 10, 11 - 10, 10 - 9, 12 - 10, 10 - 8, 9 - 7] de CN [tableau 6]. La présence de cette espèce moléculaire s'explique, compte tenu des précautions prises concernant la pureté tant du gaz utilisé que du produit solide, par la présence de traces de dérivés carbonés dans l'atmosphère et adsorbé sur les parois du tube. Le système violet de CN dans les spectres d'azote activé en présence de traces de carbone a souvent été signalée (32 à 35). L'excitation de l'état $B^2\Sigma$ de CN ne se produit qu'avec TeCl_4 .

Cependant, lorsque l'on introduit un deuxième miroir dans le montage, en travaillant dans les mêmes conditions que dans le cas précédent (temps de pose, pression), on observe des modifications dans les intensités relatives à l'intérieur d'une même structure rotationnelle des bandes de la séquence $\Delta v = 0$ [bandes 1 - 1, 2 - 2, 3 - 3, 4 - 4] [tableaux 7, 8, 9, 10].

On peut remarquer que seules certaines raies des branches P des diverses bandes de la séquence $V = 0$ ont leurs intensités fortement exaltées [tableau 11].

F I G U R E 4

INVERSION PARTIELLE DANS LE CAS D'UNE MOLECULE DIATOMIQUE
(HCl)



IV - ANALYSE ET INTERPRETATION

L'intensité des transitions dépend entre autres du nombre d'espèces qui se trouvent dans l'état excité correspondant. Lorsque la population de l'état excité est supérieure à la population de l'état inférieur, on peut observer dans certaines conditions un phénomène laser (36, 37). Cependant, des inversions partielles de population peuvent se produire qui ne conduisent pas à cet effet, mais provoquent une augmentation dans l'intensité de certaines transitions (38). Ce processus a déjà été décrit par plusieurs auteurs (39 à 44). Nous pouvons en donner la description suivante.

Considérons deux niveaux vibrationnels v' et v (le niveau v' ayant l'énergie la plus élevée), tels que le rapport des populations sommées sur tous les niveaux de rotation de v et v' soient égales à 1 : $N_{v'} / N_v = 1$. Cette condition impliquerait à l'équilibre une température infinie. Nous la supposons réalisée pour les besoins de la démonstration.

Dans la figure 4, nous avons représenté une distribution rotationnelle pour chacun de deux niveaux vibrationnels hypothétiques. La longueur de chaque segment, représentant un niveau rotationnel, est proportionnel à la population de ce niveau. Les traits verticaux indiquent quelques transitions appartenant respectivement aux branches P et R. Le schéma montre que, malgré l'égalité globale des populations de chacun des niveaux vibrationnels, la population de certains niveaux de rotation appartenant à v' peut être supérieure à celle de certains niveaux de rotation de v . Ceci provient de la distribution de Boltzmann représenté dans le schéma. Dans le cas présent, le niveau $J_{v'} = 5$ a une population plus

élevée que le niveau $J_v = 6$. Il en est de même pour $J_{v'} = 4$ et $J_v = 5$. Ceci conduit à des transitions de la branche P ayant pour origine une inversion partielle de population. On peut théoriquement observer un phénomène analogue pour certaines raies de la branche R, par exemple $[J_{v'} = 2, J_v = 1 ; J_{v'} = 1, J_v = 0]$.

Une inversion partielle peut conduire dans le cas de certaines raies mises en jeu dans les branches P à une émission stimulée, même si $N_{v'} < N_v$ (45), dans la mesure où le montage expérimental forme une cavité.

On montre que le coefficient d'amplification pour les branches P et R peut se mettre sous la forme :

- branche P

$$\mathcal{K}_{MP} \approx f(J) \left[N_{v'} e^{\frac{2 hcBJ}{kT}} - N_v \right] \quad (1)$$

où h est la constante de Planck, c la vitesse de la lumière, N_v et $N_{v'}$ la population vibrationnelle totale des niveaux v et v' , $B = B_v \approx B_{v'}$, T la température absolue de translation et $f(J)$ une fonction positive de J .

- branche R

$$\mathcal{K}_{MR} \approx f(J + 1) \left[N_{v'} - N_v e^{\frac{2 hcB (J+1)}{kT}} \right] \quad (2)$$

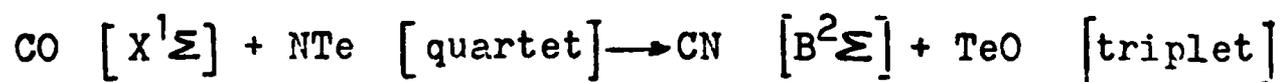
D'après ces relations, on voit effectivement que l'intensité du phénomène dans le cas de la branche P sera d'autant plus forte que la température T sera faible pour une même valeur donnée de $N_{v'}$ et N_v . La formule 2, correspondant à la branche

R, montre que le coefficient d'amplification sera toujours plus faible que dans le cas précédent.

Le déséquilibre requis pour obtenir une inversion partielle de population, c'est-à-dire $T_r \ll T_v$, peut être aisément atteint. En effet, si l'on considère un milieu en équilibre thermodynamique, à quelques milliers de degrés, la température de rotation est égale à la température de vibration $T_r = T_v$. Un refroidissement affectera la température de rotation bien avant la température de vibration, car le temps de relaxation de la rotation est extrêmement court comparé à celui nécessaire pour la vibration. L'efficacité pour un transfert d'énergie rotationnelle en énergie de translation pour les molécules diatomiques est grossièrement 10^3 à 10^8 fois plus grand que pour la transformation d'énergie vibrationnelle en énergie de translation (46, 47).

Précisément dans le travail présent, nous observons une exaltation d'intensité des raies P relatives à certaines bandes de la molécule CN. On peut donc attribuer ce phénomène à une inversion de population partielle, mettant en jeu les niveaux rotationnels, bien que l'inversion totale ne soit pas réalisée puisqu'aucun effet laser n'a pu être mis en évidence.

Nous avons signalé que le phénomène ne se produisait qu'en présence de tétrachlorure de tellure. Ceci implique que TeCl_4 ou l'un de ses dérivés réactionnels intervient dans le processus de formation de CN dans son état excité $B^2\Sigma$. Diverses réactions, mettant en jeu des dérivés du tellure peuvent être envisager. L'une d'entre elles, cependant, qui satisfait la règle de corrélation de WIGNER-WITMER peut être formulée comme ceci :



CO peut être produit à partir d'impuretés de CO_2 .

La production sélective d'atomes de tellure dans ses états excités 3S_1 et 5S_2 , lorsque l'on fait réagir de l'azote activé sur TeCl_4 , a conduit B. VIDAL (22) a proposé des intermédiaires non radiatifs de multiplicités diverses, mettant en jeu la molécule NTe . Celle-ci interviendrait dans des étapes obscures dans des états quartets. Le fait que cette molécule ne soit pas observé peut s'expliquer par le fait qu'elle réagit avec le monoxyde de carbone; la molécule TeO , formée dans son état fondamental, ne donnant aucune émission.

**Annexes
et
Bibliographie**

A N N E X E A

DISPOSITIFS PERMETTANT L'ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES COMPOSES GAZEUX

Dispositif d'excitation électronique des composés gazeux

Nous utilisons une cavité résonnante reliée à un générateur d'ondes centimétriques. Le générateur est un appareil Radarmed Deutsche Elektronik fonctionnant sur la bande légale des 2 450 MHz. La puissance est réglable de manière continue jusqu'à 200 watts.

La cavité résonnante est traversée par un tube de quartz au sein duquel s'effectue la décharge et dont une extrémité est soudée à la cellule où se déroulent les réactions étudiées.

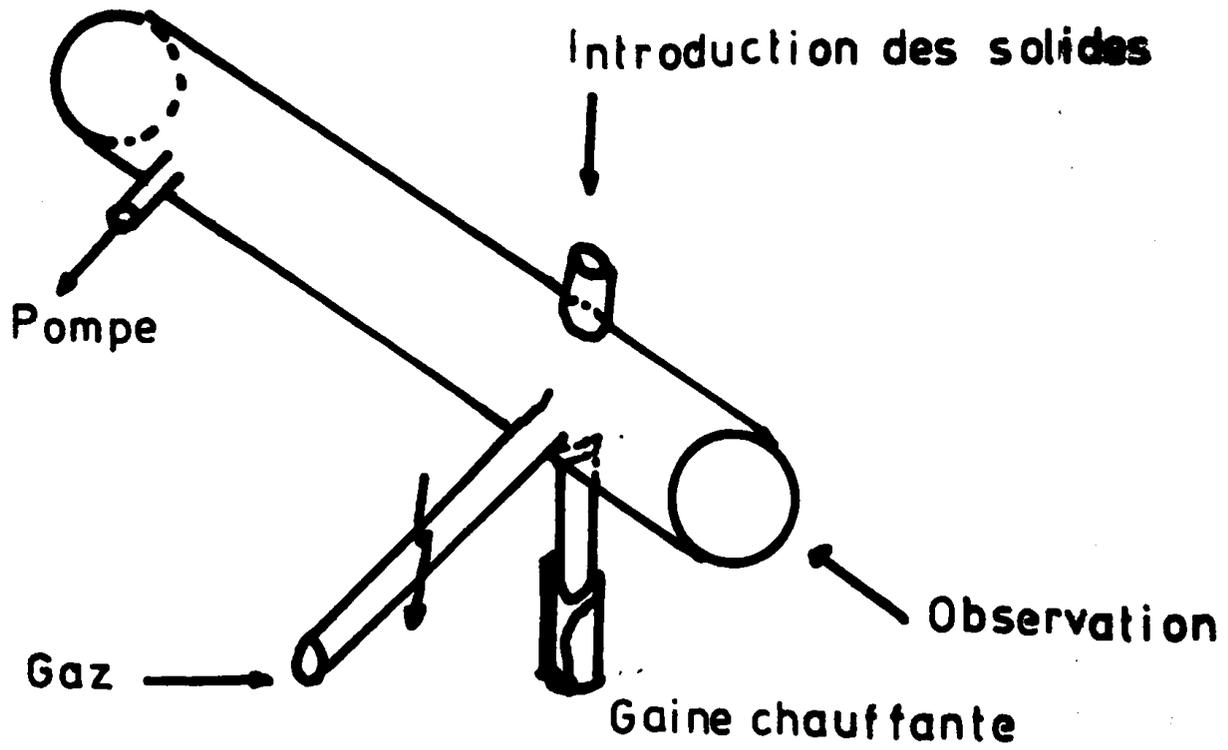
Les espèces activées produites par passage d'un gaz (H_2 , N_2) à travers une décharge sont susceptibles de réagir, en régime dynamique rapide, sur certains composés, pour donner lieu à des réactions chimiluminescentes. Cette méthode est dénommée improprement "flamme atomique".

Chambre réactionnelle destinée à l'étude spectroscopique des flammes atomiques

La chambre réactionnelle que nous avons utilisée est de géométrie cylindrique. Elle est constituée d'un tube de pyrex

FIG A₁-

CHAMBRE DE REACTION



de 30 mm de diamètre et de 200 mm de long terminé par deux fenêtres en quartz (figure A1).

La gaine chauffante permet de mettre à l'état vapeur les dérivés halogènes du tellure qui se dissocient rapidement par action de l'hydrogène atomique.

L'observation se fait dans l'axe de la chambre.

L'évacuation des gaz se fait par l'intermédiaire d'une pompe Alcatel de type 1 025. C'est une pompe à palette de 1 CV qui réalise un vide primaire et permet un débit de $25 \text{ m}^3/\text{h}$ à la pression de 1 torr.

La pression au sein de la réaction a été mesurée au moyen d'une jauge de MAC LEOD.

Produits chimiques

- Gaz activé

Le gaz commercial utilisé est de qualité U "Air liquide"
 H_2 : impuretés $\text{H}_2\text{O} < 5 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 5 \text{ ppm}$

- Produits chimiques

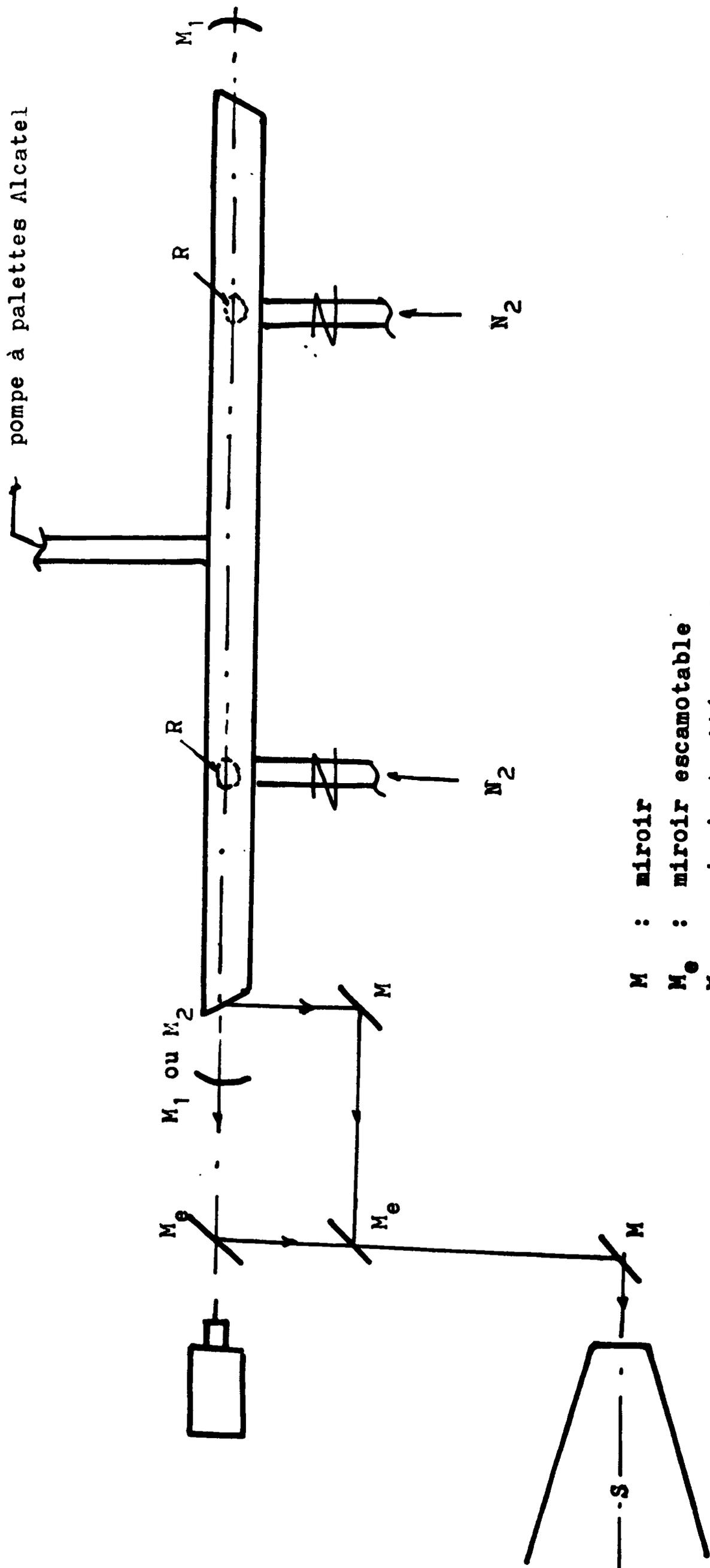
Les dérivés halogènes du tellure sont livrés en flacons. Pour éviter l'hydrolyse, ces produits sont manipulés en boîte à gants et conservés sous vide dans un dessiccateur en présence d'anhydride phosphorique.

Ces produits sont fabriqués par K. E. K.

Spectromètre

Un spectromètre CODERG MSV est utilisé avec un réseau de 1 200 traits/mm travaillant dans le premier ordre. Un photomultiplicateur EMI 9 558 A est couplé avec le spectromètre. L'enregistrement du spectre s'effectue sur un appareil SERVOGOR R 511.

FIGURE B₁



- M : miroir
- M_e : miroir escamotable
- M₁ : miroir traité pour l'ultraviolet (R_c = 2 100 nm)
- M₂ : coating (R_{max} = 3 950)
- R : réserve de TeCl₄
- S : spectrographe U. V. G. R. "Reosc"

A N N E X E B

DISPOSITIF PERMETTANT L'ETUDE DE LA REACTION DE L'AZOTE ACTIF SUR LE TETRACHLORURE DE TELLURE

Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est représenté par la figure B1.

Il comprend :

- deux cavités résonnantes reliées à des générateurs d'ondes centimétriques (type E. F. I.)
- une cellule de géométrie cylindrique comprenant deux réservoirs munis de gaine chauffante permettant de mettre à l'état vapeur le tétrachlorure de tellure.
- deux miroirs traités pour l'ultraviolet de rayon de courbure égal à 2 100 mm.
- un groupe de pompage constitué par une pompe à palettes Alcatel de 25 m³/h.
- un spectrographe à haute résolution pour l'ultraviolet, type U. V. G. R. "Reoεc" (Résolvance 150 000)

- un photomultiplicateur Radiotechnique 56 DUVP.

- un oscilloscope Téléequipement D 83.

BIBLIOGRAPHIE 1ère PARTIE

- 1 - J. D. Mc KINLEY Jr, D. CARVIN et J. BOUDART, J. chem Phys, (1955), 23, 784
- 2 - F. J. LIPSCOMB, R. G. W. NORRISH et B. A. THRUSH, Proc Roy Soc London, (1956), A 233, 455
- 3 - P. GOUDMAND, Thèse Paris (1965), n° CNRS 5478
- 4 - G. CARIO et J. FRANCK, Z Physik, (1923), 17, 202
- 5 - P. MULLER et M. WEHRLI, Helv Phys Acta, (1942), 15, 307
- 6 - M. WEHRLI, Helv Phys Acta, (1936), 9, 208
- 7 - W. SPINNLER, Helv Phys Acta, (1945), 18, 297
- 8 - a) L. LARIONOW, Acta Physicochimica URSS, (1935), 2, 67
b) L. LARIONOW, Acta Physicochimica URSS, (1935), 3, 11
- 9 - G. A. OLDERSHAW et K. ROBINSON, J. chem Soc, (1970), D 9, 540
- 10 - G. A. OLDERSHAW et K. ROBINSON, J. Mol Spectrosc, (1971), 37 (2), 314
- 11 - B. ROSEN, Tables internationales de constantes sélectionnées, données spectroscopiques relatives aux molécules diatomiques, Pergamon Press, p 389, (1970)
- 12 - B. L. JHA et D. RAMACHANDRA RAO, Chem Phys Letters Pays Bas, (1969), 3, 175

- 13 - B. L. JHA, K. V. SUBBARAM et D. RAMACHANDRA RAO, J. Mol Spectrosc, (1969), 32, 383
- 14 - W. C. PRICE, J. P. TEEGAN et A. D. WALSH, Proc Roy Soc London, (1950), A 201, 600
- 15 - K. ROOSMANN et J. W. STRALEY, J. chem Phys, (1956), 24, 1276
- 16 - R. A. HILL, T. H. EDWARDS, K. ROOSMANN, K. NARAHARI RAO et H. H. NIELSEN, J. Mol Spectrosc, (1964), 14, 921
- 17 - C. DUPRET, B. VIDAL et P. GOUDMAND, Rev Phys Appl, (1970), 5, 337
- 18 - J. P. MARTEEL, B. VIDAL et P. GOUDMAND, CR Acad Sc Paris, (1973), C 276, 731
- 19 - J. P. MARTEEL, B. VIDAL et P. GOUDMAND, CR Acad Sc Paris, (1973), C 277, 361
- 20 - G. HERZBERG, Electronic spectra of polyatomic molecules, p 608, Ed D. Van Nostand, New York (1966)
- 21 - B. VIDAL, M. P. BASSEZ et P. GOUDMAND, Chem Phys Letters, (1970), 5 (7), 398
- 22 - B. VIDAL, Doctorat es Sciences, Lille (1973)
- 23 - A. FOWLER et C. J. BAKKER, Proc Roy Soc, (1932), A 136, 28
- 24 - P. B. ZEEMAN, Can J Rev, (1951), 29, 174
- 25 - N. A. NARASIMHAM et K. SRIKAMESWARAN, Proc Ind Acad Sci, (1963), A 56, 325
- 26 - G. PANNETIER, P. GOUDMAND, O. DESSAUX et N. TAVERNIER, J. chim Phys, (1964), 395

- 27 - P. GOUDMAND et O. DESSAUX, J. chim Phys, (1967), 135
- 28 - O. DESSAUX, Doctorat es Sciences, Paris, (1968), n° AD 2829
- 29 - G. PANNETIER, O. DESSAUX, I. ARDITTI et P. GOUDMAND, Bull Soc chim, (1966), 313
- 30 - M. P. BASSEZ, B. VIDAL, O. DESSAUX et P. GOUDMAND, CR Acad Sc Paris, (1970), C 270, 377
- 31 - B. VIDAL, O. DESSAUX, J. P. MARTEEL et P. GOUDMAND, CR Acad Sc Paris (1969), C 268, 2140
- 32 - J. C. BODEN et B. A. TRUSH, Proc Roy Soc, (1968), A 305, 93
- 33 - I. M. CAMPBELL et B. A. TRUSH, Proc chem Soc, (1964), 410
- 34 - R. A. YOUNG et R. L. SHARPLESS, J. chem Phys, (1963), 39, 1071
- 35 - M. BRIDOUX, O. DESSAUX, J. M. SELLE et H. TOURBEZ, Can J. Spectroscopy, (1975), 20 (2), 42
- 36 - L. HENRY et F. LEGAY, L'onde électrique, (1966), 469, 410
- 37 - J. C. POLANYI, J. Quant Spectros Radiat Transfer, (1963), 3, 471
- 38 - N. LEGAY-SOMMAIRE, L. HENRY et F. LEGAY, CR Acad Sc Paris, (1965), 260, 3339
- 39 - C. K. N. PATEL, Phys Rev Letters, (1964), 12, 588
- 40 - R. A. Mc FARLANE, W. L. FAUST, C. K. N. PATEL et C. G. B. GARRETT, Quantum Electronics III, P. Grivet et N. Bloembergen, Eds (Columbia Univ Press, New York, 1964), pp 573 - 586
- 41 - H. J. GERRITSEN et P. V. GOEDERTIER, Appl Phys Letters, (1964), 4, 20

- 42 - J. K. CASHION et J. C. POLANYI, Proc Roy Soc (London), (1960),
A 258, 570
- 43 - P. E. CHARTERS et J. C. POLANYI, Discussion Faraday Soc, (1962),
33, 107
- 44 - J. R. AIREY, R. R. GETTY, J. C. POLANYI et D. R. SNELLING, J. ch
Phys, (1964), 41, 3255
- 45 - J. C. POLANYI, Appl Opt Chemical Lasers, (1965), supp 2, 109
- 46 - K. F. HERZFELD et T. A. LITOVITZ, Absorption and Dispersion of
Ultrasonic Waves, (Academic, New York, 1959)
- 47 - R. C. MILLIKAN, J. chem Phys, (1963), 38, 2855
- 48 - A. D. WALSH, J. chem Soc, (1953), 467, 2266
- 49 - R. G. PEARSON, J. Amer chem Soc, (1969), 31, 4947
- 50 - ROGERS et SPURR, J. Amer chem Soc, (1947), 69, 2102
- 51 - I. FISCHER-HJALMARS, Ark Fys, (1956), 11, 529
- 52 - M. GRUN et J. W. LINNETT, Trans Far Soc, (1967), 57, 1

100
100
100
100

IIème PARTIE

Les espèces instables formées lors de la décomposition photochimique des composés organiques ne sont plus, à l'heure actuelle, considérées comme des entités réactionnelles plus ou moins hypothétiques, mais des molécules caractérisées faisant l'objet de mesures physiques.

Ces mesures font l'objet de ce travail où nous nous intéressons principalement à la spectroscopie des espèces instables formées lors de la photodécomposition soit de la diazoanthrone et de ses photoproduits soit de l'anthrone et de ses dérivés.

Cette première partie est divisée en trois chapitres :

I - Le premier rassemble quelques données bibliographiques et théoriques ; celles-ci sont présentées en deux parties distinctes suivant les techniques expérimentales utilisées :

A. Photolyse par éclairs

B. Photoluminescences

II - Le second traite des résultats obtenus en photolyse par éclairs.

III - Le troisième est consacré à l'examen des luminescences.

Enfin les dispositifs expérimentaux sont décrits dans les annexes C et D.

Chapitre III

C H A P I T R E I I I

TRAVAUX ANTERIEURS et RAPPELS THEORIQUES

A - PHOTOLYSE PAR ECLAIRS

L'étude des réactions chimiques rapides, mettant en jeu des radicaux libres ou des états électroniquement excités, nécessite l'observation de plusieurs mesures physiques pendant un temps égal ou inférieur à la durée de vie de l'espèce excitée. La plupart des mesures conventionnelles impliquent que la durée de vie des substances étudiées soit d'au moins quelques secondes. De ce fait, elles ne conviennent uniquement que pour les substances dites "stables". L'étude de celles dites "instables", de durée de vie très courte, nécessite donc l'emploi de techniques appropriées. Le développement de tels procédés a été rapide ces vingt cinq dernières années. Auparavant, la détection et l'étude des réactions rapides ne pouvaient être effectuées que par la méthode du "flux stationnaire" pour les réactions de combustion, et par celle de HARTRIDGE et ROUGHTON pour les fluides (1).

La photolyse par éclairs développée à partir de 1949 (2, 3) a permis l'étude des cinétiques rapides des radicaux libres. Peu après le développement de cette technique, furent introduites des méthodes de "heating pulse" telles que les ondes de chocs pour les gaz et de "temperature jump" pour les liquides. Cette dernière, développée par H. EIGEN (4),

utilisait une impulsion courte de courant électrique à travers un liquide conducteur.

La photolyse par éclairs se distingue essentiellement des autres méthodes, du fait que la perturbation produite par l'éclair lumineux déplace l'espèce très loin de ses conditions d'équilibres. En effet, la concentration à l'équilibre de la plupart des espèces instables, tels que radicaux libres ou états électroniquement excités, est négligeable. De sorte que des petites perturbations à l'équilibre sont incapables de produire des quantités détectables de telles espèces. De très larges perturbations de température, telles que celles produites par les tubes onde de choc, résultant d'un transfert d'un équilibre de BOLTZMAN à un autre ne permettent pas d'obtenir de grandes quantités d'espèces excitées. L'éclair lumineux peut, au contraire, en produire de grandes quantités. De cette manière, la photolyse par éclairs est une des techniques permettant l'étude des radicaux libres ou des états excités.

Cette technique, fut limitée jusqu'à 1960 par la durée de vie des éclairs lumineux (quelques microsecondes). Mais la mise au point des lasers permet d'utiliser la lumière cohérente comme éclair photolytique et de ce fait l'étude des espèces de durée de vie de quelques nanosecondes.

La photolyse par éclairs a été utilisée dans notre travail pour l'étude de quelques composés diazoïques et des dérivés de l'anthrone.

L'importance des composés diazoïques réside pour une grande part dans le fait qu'ils sont très couramment utilisés comme précurseurs de carbènes dans les réactions organiques.

Dans une première étape, ils se décomposent sous l'action de la lumière suivant la réaction



Si la photodécomposition de ces composés a déjà fait l'objet d'un grand nombre de travaux, peu d'entre eux sont consacrés à l'étude en spectroscopie électronique des espèces intermédiaires produites.

Toutefois, le plus simple des carbènes, le méthylène : CH_2 a été observé par G. HERZBERG en 1959, au moyen de la photolyse par éclairs (5). Les autres travaux portant sur la spectroscopie des espèces instables formées lors de la photodécomposition des composés diazoïques concernent surtout :

- d'une part, les diphényls - méthylènes substitués ou non (6) ; leurs spectres d'absorptions sont obtenus dans un verre organique à 77 K.

- d'autre part, le dihydro-10,11 dibenzocyclohepténylidène (7) et le dibenzocyclohepténylidène - 5 (8) ; leurs spectres d'absorption sont enregistrés dans deux conditions : dans un verre à 77 K et par photolyse par éclairs. Cette dernière technique a permis à I. MORITANI et COLL d'obtenir également le spectre d'absorption transitoire du radical cycloheptényle substitué correspondant (7).

a) Cas de la diazoanthrone (I)

En ce qui concerne la série des diazo-oxydes, la littérature ne fournit que peu de renseignements sur la spectroscopie des espèces intermédiaires.

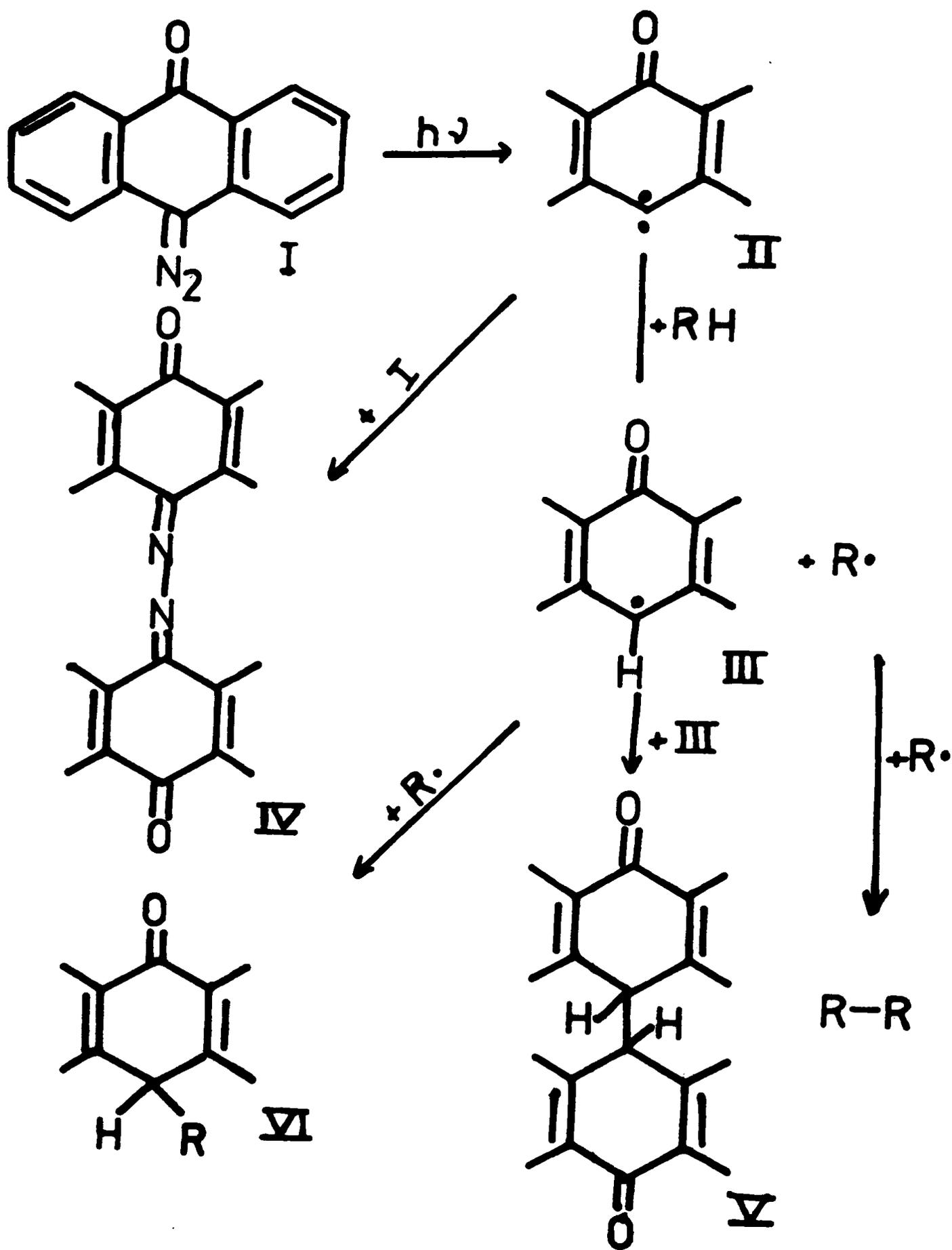


FIGURE 1

La décomposition photochimique de la diazoanthrone (I) [figure 1] a été étudiée par G. CAUQUIS et G. REVERDY (9, 10). Elle conduit, dans différents solvants convenablement désoxygénés, à la formation de l'azine de l'anthraquinone (IV), du bianthronyle (V), de l'anthrone substitué (VI) et du dérivé de dimérisation du solvant.

Ces auteurs expliquent leurs résultats en faisant intervenir les deux espèces intermédiaires suivantes :

- le carbène anthronylidène (II) obtenu après élimination de l'azote
- le radical anthronyle (III) résultant de l'abstraction par le carbène d'un atome d'hydrogène du solvant.

Dans le cas où le solvant est le cyclohexane, ils n'observent pas de formation d'azine.

J. W. PAVLIK remarque dans une étude analogue que la photolyse d'une solution benzénique de (I) saturée en oxygène conduit à la formation de 98 % d'anthraquinone (IV)(11). Par ailleurs, il enregistre le spectre d'absorption du carbène anthronylidène (II) dans l'E. P. A. à 77 K.

Nos résultats impliquent de connaître les données des études photochimiques soit de l'anthrone (VII) et de ses dérivés : cyclohexyl-10 anthrone (IX), phénylanthrone (XI), et de ses analogues : xanthone (XII), thioxanthone (XIII) ; soit du bianthronyle (V) et de ses analogues : bixanthyle (XIV), bithioxanthyle (XV).

Pour confirmer le mécanisme proposé, une étude parallèle a été entreprise sur le nitroanthracène (XVI).

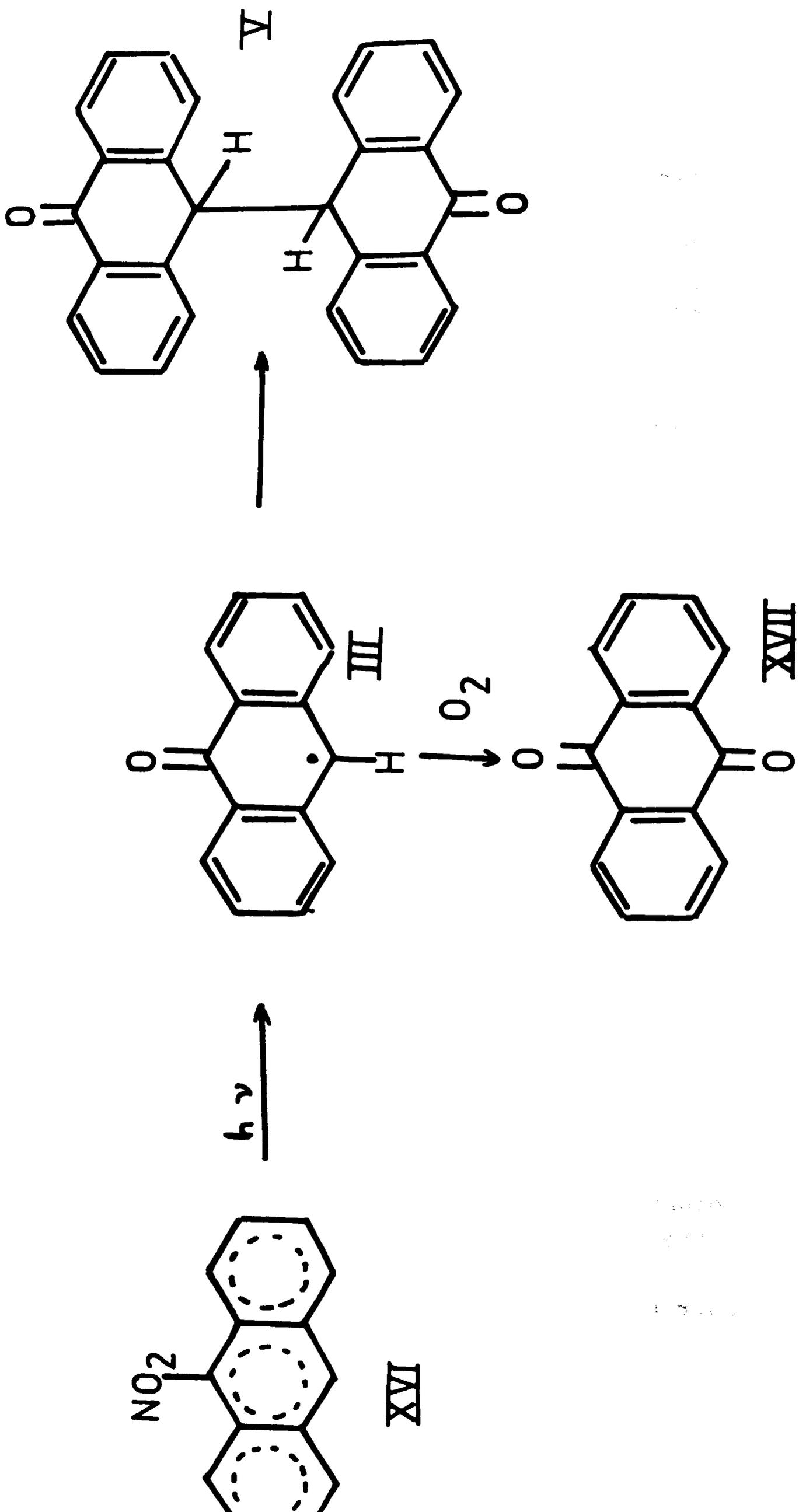


FIGURE 2

b) Cas du nitroanthracène (XVI)

Cette étude a été entreprise sur le nitroanthracène pour deux raisons :

- d'une part, le radical anthronyle (III) a été postulé comme intermédiaire dans sa photochimie (12).
- d'autre part, la plupart de ses photoproduits sont analogues à ceux de la diazoanthrone (I), en particulier le bianthronyle (V) et l'antraquinone (XVII) [figure 2] (9, 11).

B - PHOTOLUMINESCENCES

a) Anthrone et ses dérivés

Depuis les premières expériences réalisées en 1944 par A. SCHONBERG et A. MUSTAFA (13), de nombreux travaux sont consacrés à la photodécomposition de l'anthrone (VII).

L'anthrone n'est pas stable en solution et se transforme partiellement en sa forme tautomère : l'anthranol (VIII) (14, 15). Le temps nécessaire pour que l'équilibre soit atteint dépend de la nature du solvant et de la température. G. LOEBER (16) indique qu'il est possible de suivre l'établissement de cet équilibre en observant la fluorescence de l'anthranol. D'autre part, sous l'influence de la lumière, les solutions en équilibre se caractérisent par un accroissement de l'intensité de la fluorescence ; celle-ci, après arrêt de l'irradiation, diminue pour atteindre à nouveau une valeur limite. L'identité des spectres avant et après irradiation permet à l'auteur

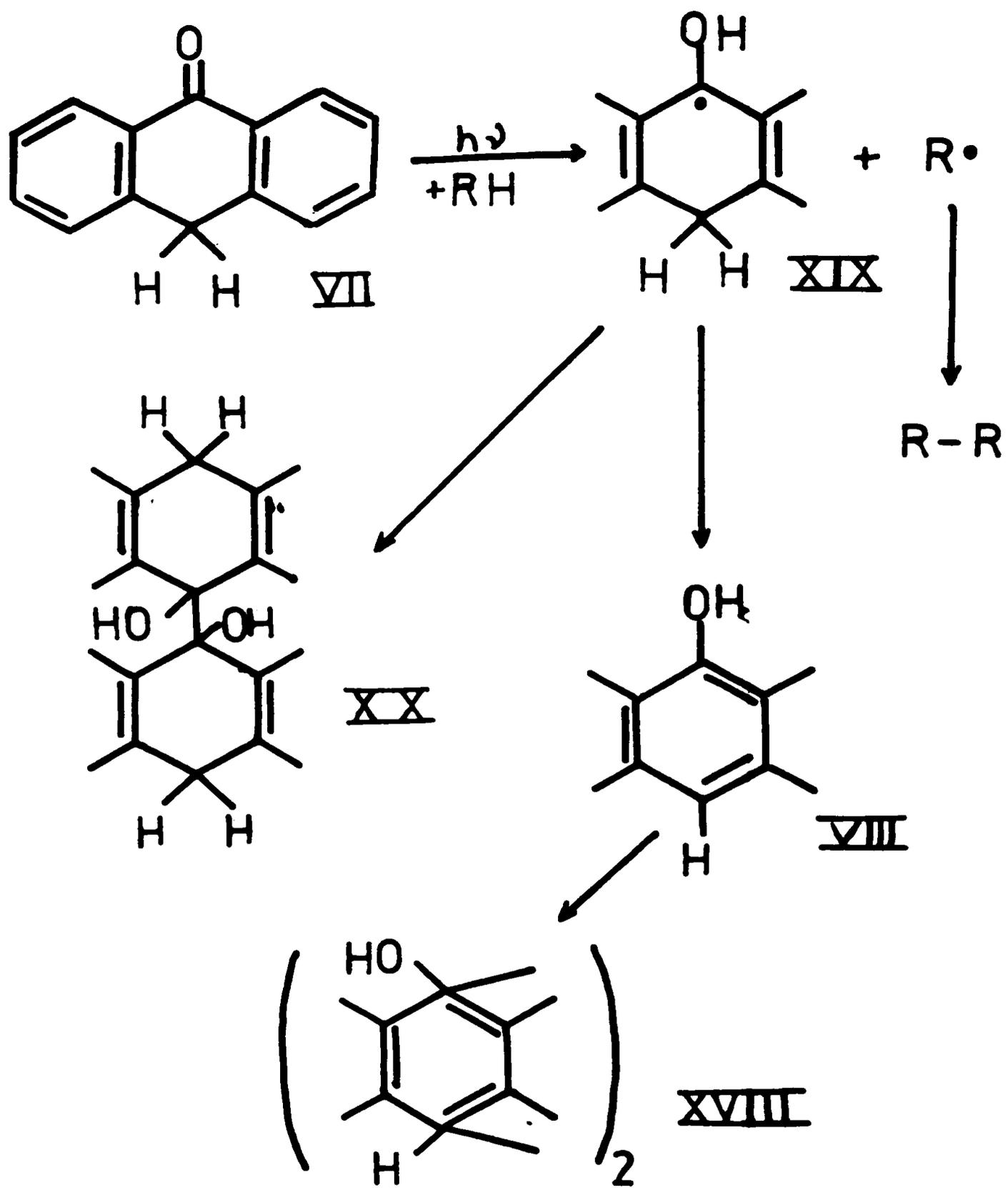


FIGURE 3

d'affirmer que la lumière a favorisé la formation d'anthranol.

De même sous l'action de la lumière, une solution de (V) montre une fluorescence semblable à celle de l'anthranol, mais dans ce cas G. LOEBER ne remarque aucune diminution notable d'intensité après arrêt de l'irradiation. Cette émission est attribuée au bianthranol obtenu par photoisomérisation du bianthronyle.

Dans une autre étude sur l'isomérisation photochimique de l'anthrone [figure 3], N. KANAMARU et S. NAGAKURA (18) mettent en évidence la formation du radical hydroxy 9 dihydro 9.10 anthryle 9 (XIX) lors de la photolyse par éclairs d'une solution dégazée d'anthrone dans l'ether éthylique. Ces mêmes auteurs montrent en outre, la formation d'anhrapinacol (XX) et de dianthranol (XVIII); ce dernier résulte de la dimérisation de l'anthranol.

b) Anthraquinone (XVII)

S. A. CARLSON et D. M. HERCULES (18) ont étudié la luminescence de la 9.10 Anthraquinone (XVII) et de ses photoproduits. Ils ont mis en évidence trois types de fluorescence dues : à Anthranol (VIII), au "410 intermédiaire" et au "362 intermédiaire", composés désignés par leur maximum de fluorescence.

Chapitre IV

C H A P I T R E I V

ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES RADICAUX LIBRES PRODUITS LORS DE LA DECOMPOSITION PHOTOCHEMIQUE DE LA DIAZOANTHRONE ET DE SES DERIVES APPARENTS

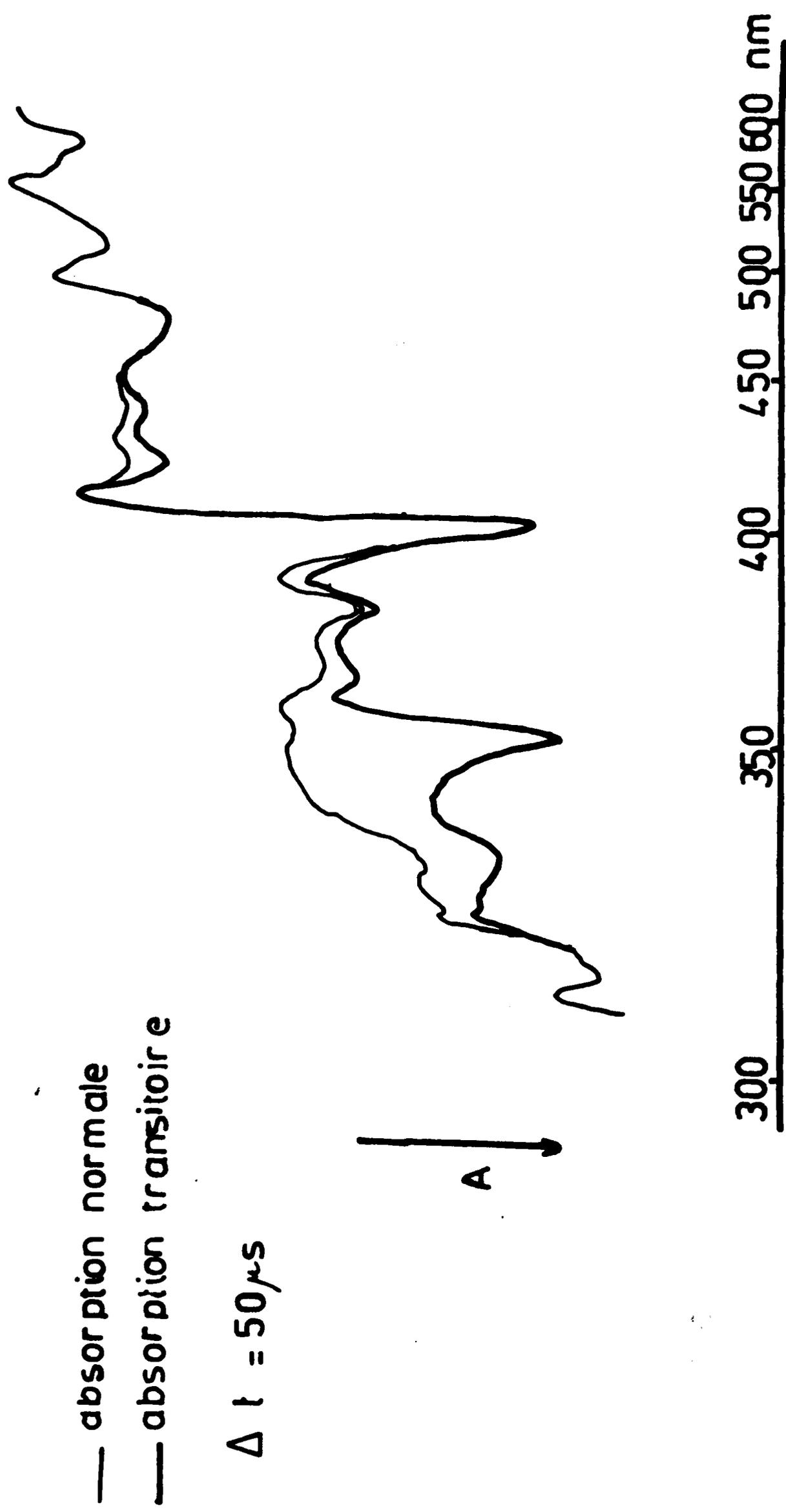
La technique utilisée est la photolyse par éclairs, dont nous rappelons brièvement le principe. Celui-ci consiste à exciter un grand nombre de molécules par un flux lumineux très intense et très bref (éclair photolytique), puis à observer le spectre d'absorption des espèces produites à l'aide d'une seconde émission lumineuse d'intensité plus faible (éclair spectroscopique). Ce dernier est déclenché, par l'intermédiaire d'une ligne à retards, à des intervalles de temps connus et très courts après l'éclair photolytique.

L'intensité de l'éclair spectroscopique étant très faible, on admet dans la suite de ce travail que les transformations photochimiques sont dues au seul effet de l'éclair photolytique.

I - CONDITIONS EXPERIMENTALES

L'appareil de photolyse par éclairs a été construit au laboratoire (19) ; caractéristiques principales : durée de l'éclair photolytique, mesurée à $1/e$, $25 \mu s$ pour une énergie de 800 J, ligne de retard étalonnée de $5 \mu s$ à 16 ms.

FIGURE 4



Ce dispositif est décrit dans l'annexe C.

Les spectres d'absorption sont enregistrés à l'aide d'un spectrographe à prisme HILGER Medium Quartz E 528 ouvert à F/15.

Le diazoanthrone, le bianthronyle, la cyclohexyl-10 anthrone, le bithioxanthyle, le bixanthyle et la phénylanthrone nous ont été fournis par G. CAUQUIS et G. REVERDY (9). Le solvant est du cyclohexane MERCK pour spectroscopie.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX et INTERPRETATION

A - DIAZOANTHRONE (I) ET SES PHOTOPRODUITS BIANTRONYLE (V), CYCLOHEXYL-10 ANTHRONE (IX) (20)

1 - Solutions dégazées

a) Diazoanthrone (I)

La photolyse par éclairs d'une solution dégazée de (I) dans le cyclohexane conduit à l'observation de deux bandes d'absorption transitoire : l'une intense avec un maximum situé à 352 nm, l'autre, de faible intensité autour de 425 nm [figure 4]. La durée de vie de l'absorption transitoire autour de 352 nm est d'environ 100 μ s.

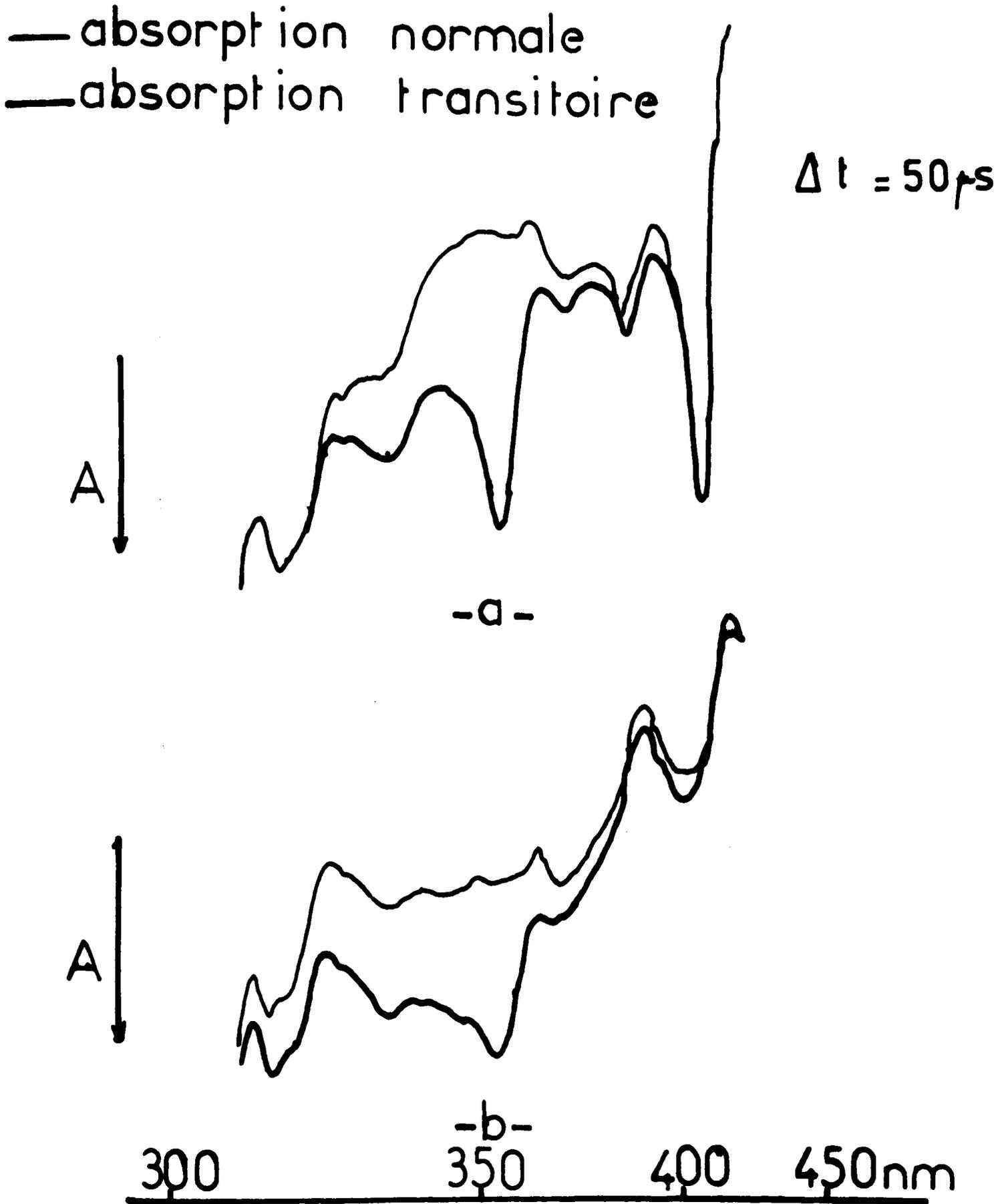


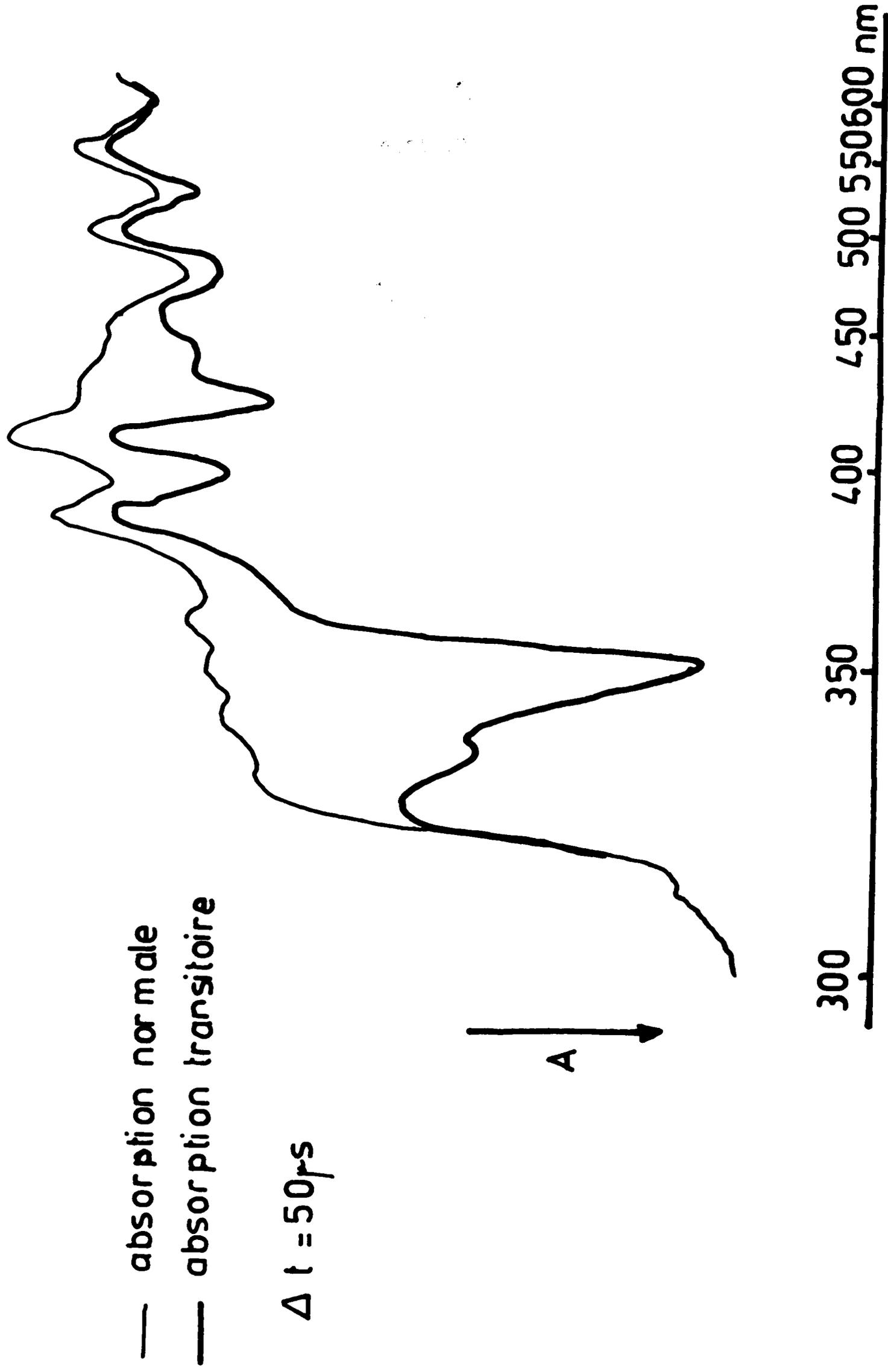
Figure 5

a-Avant photolyse

b-Après sa photodécomposition

Diazoanthrone

Fig: 6-Bianthronyle



On peut suivre la disparition progressive de (I) en fonction de nombres d'éclairs reçus par la solution [figure 5] grâce à la diminution des bandes d'absorption normales situées à 381 et 403 nm : on constate ainsi que, après totale élimination de (I), d'une part les bandes d'absorption transitoire persistent, et d'autre part la bande d'absorption transitoire à 352 nm s'élargit. L'obtention de cette absorption transitoire alors que (I) a totalement disparu de la solution indique que nous sommes en présence d'un processus réactionnel complexe mettant en jeu les produits issus de sa décomposition photochimique.

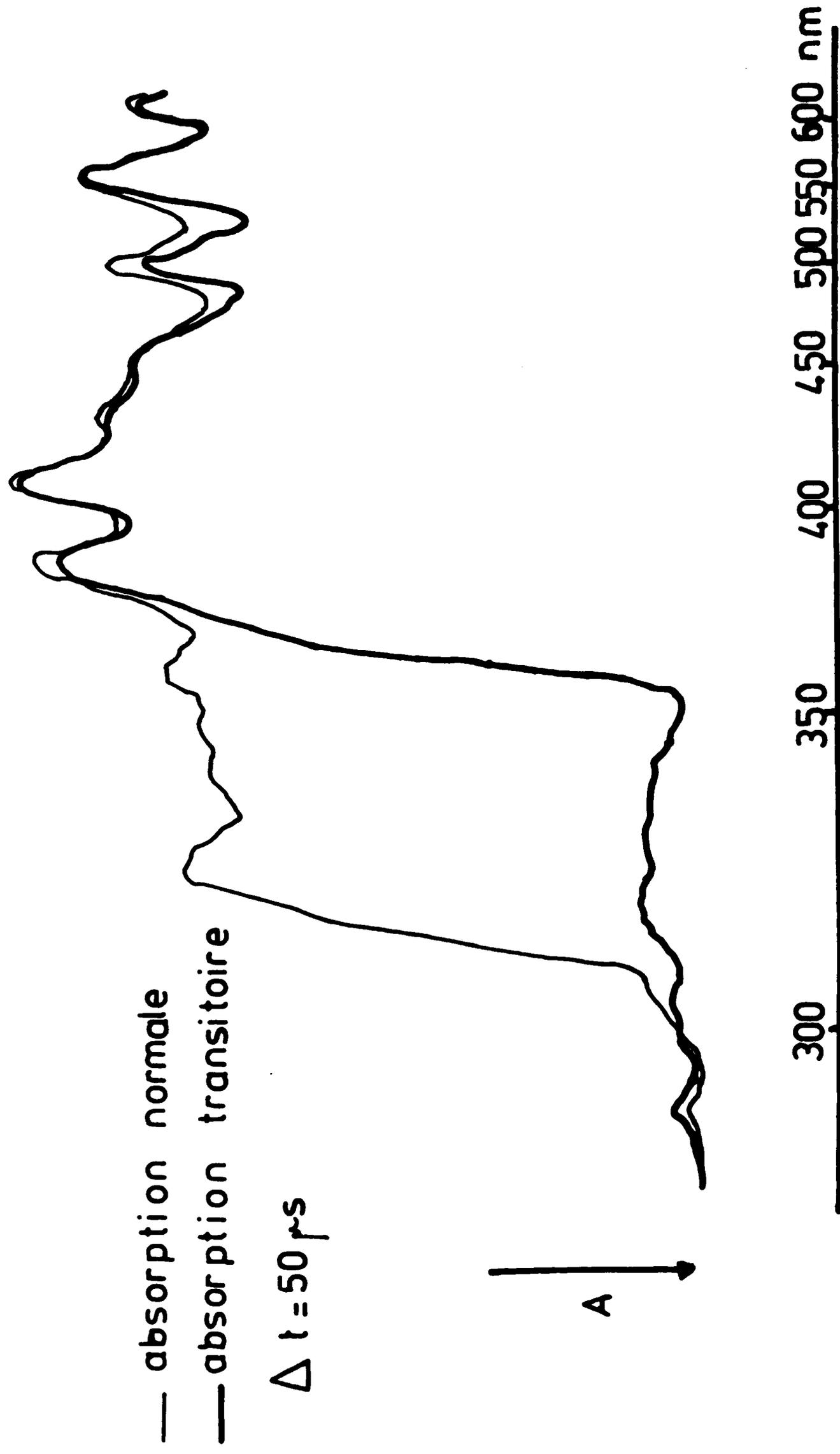
Cette constatation nous amène à étudier en photolyse par éclairs les photoproduits de la diazoanthrone : le bianthronyle (V) et la cyclohexyl-10 anthrone (IX).

b) Bianthronyle (V)

Etant donné, la faible solubilité du bianthronyle dans le cyclohexane, les expériences sont réalisées à partir de solutions saturées à température ambiante.

La photolyse par éclairs de (V) permet l'observation de deux bandes d'absorption transitoire similaires à celles de (I) toutefois, celle à 425 nm est plus large que dans le cas précédent, ce qui peut s'expliquer par l'absence d'absorption normale de (V) dans cette région [figure 6]. La durée de vie de l'absorption transitoire à 352 nm est supérieure à la milliseconde.

Fig: 7 Cyclohexyl -10 anthrone



c) Cyclohexyl-10 Anthrone (IX)

On observe deux bandes d'absorption larges : la première intense s'étend de 310 à 360 nm, la seconde d'intensité plus faible de 470 à 550 nm figure 7 .

Ces absorptions sont analogues en forme (bandes larges et non structurées) à celles observées par N. KANAMARU et S. NAGAKURA (17) lors de la photolyse par éclairs d'une solution désaérée d'anthrone dans l'éther.

Ces résultats indiquent que (V) et (IX) jouent un rôle dans le maintien d'une absorption transitoire après totale élimination de (I). Afin de préciser le rôle de ces espèces, nous en réalisons l'étude en interposant entre le tube photolytique et la cellule de mesure un filtre optique.

2 - Photolyse avec interposition d'un filtre

Le filtre est constitué d'une épaisseur de verre de 6 mm laissant passer la lumière de longueur d'onde supérieure à 325 nm.

Son interposition permet de créer préférentiellement l'espèce transitoire issue directement de la photodécomposition de la diazoanthrone et évite la formation du bianthronyle.

a) Diazoanthrone (I)

Avec ce protocole expérimental, on observe une diminution simultanée des bandes d'absorption transitoire et des bandes d'absorption normale.

b) Bianthronyle (V)

On observe une très faible absorption transitoire.

c) Cyclohexyl-10 Anthrone (X)

Une très faible absorption transitoire est également observée dans ce cas.

3 - Solutions non dégazées

- a) En présence d'air ou en solution saturée en oxygène, la photolyse par éclairs de (I) conduit également à l'observation de deux bandes d'absorption transitoire situées à 352 et 425 nm. A la différence d'une solution dégazée, on constate une évolution parallèle des bandes d'absorption transitoire et des bandes d'absorption normale.
- b) Les solutions non dégazées de (V) présentent les mêmes bandes d'absorption transitoire que les solutions dégazées et avec une durée de vie du même ordre (> 1 ms).
- c) Pour (IX), au contraire, il n'y a plus aucune absorption transitoire.

4 - Interprétation

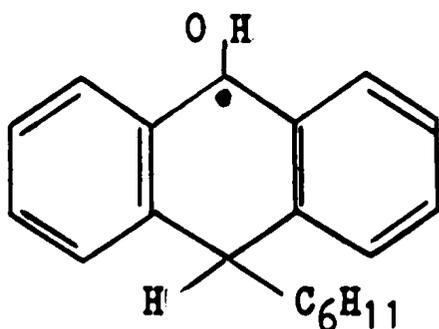
L'extrême similitude des spectres d'absorption transitoire observés avec (I) et (V) pourrait nous conduire à attribuer ces spectres au radical anthronyle (III) (21). Cependant, les mesures de durée de vie de l'absorption transitoire à 352 nm montrent que celle-ci est plus longue avec (V) qu'avec (I).

- En solution non dégazée (ou saturée en oxygène) de (I), il y a formation prépondérante d'anthraquinone (XVII) (jusqu'à 98 %) (12, 22). L'absorption transitoire est alors due au radical anthronyle (III).
- En solution dégazée ou non de (V), l'absorption transitoire est attribuée à un radical inconnu (IIIbis) de structure électronique très voisine de celle de (III) en raison de la similitude des bandes d'absorption transitoire, mais de durée différente.
- En solution soigneusement dégazée de (I), (V) se forme en quantité notable (9). L'absorption transitoire est alors due à (III) en début de photolyse $(I) \longrightarrow (II) \longrightarrow (III)$, puis à (IIIbis) en fin de photolyse $(V) \longrightarrow (IIIbis)$.

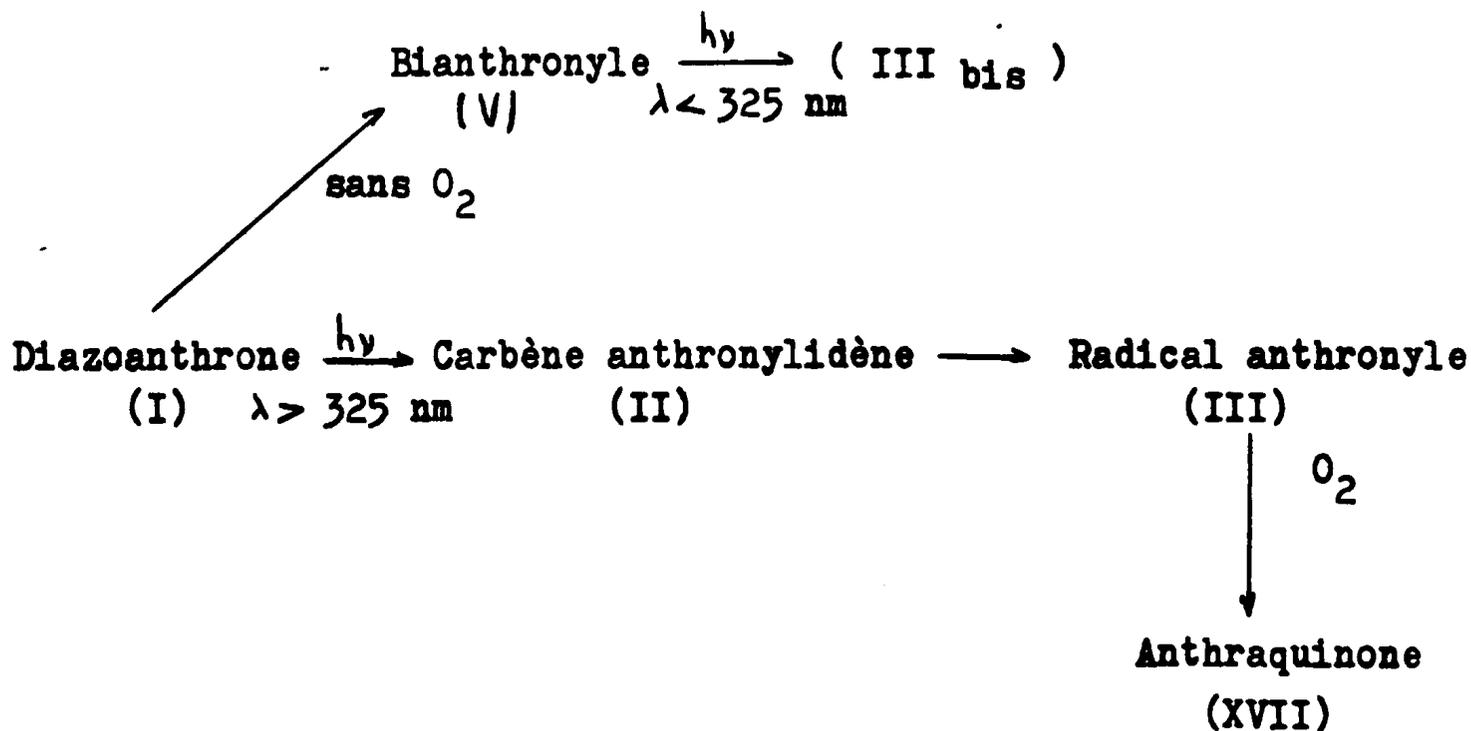
Ceci permet d'expliquer le maintien d'une absorption transitoire quand (I) a disparu $(V) \longrightarrow (IIIbis)$ et la disparition de cette même absorption transitoire quand on filtre la lumière.

Enfin, l'absorption transitoire obtenue dans les solutions dégazées de (IX) est très voisine de celles observées

à partir d'anthrone (23) ou de benzophénone (24). Par analogie, nous l'attribuons à un radical de type cétyle (XXII)



En conclusion, on pourrait proposer le schéma réactionnel suivant:



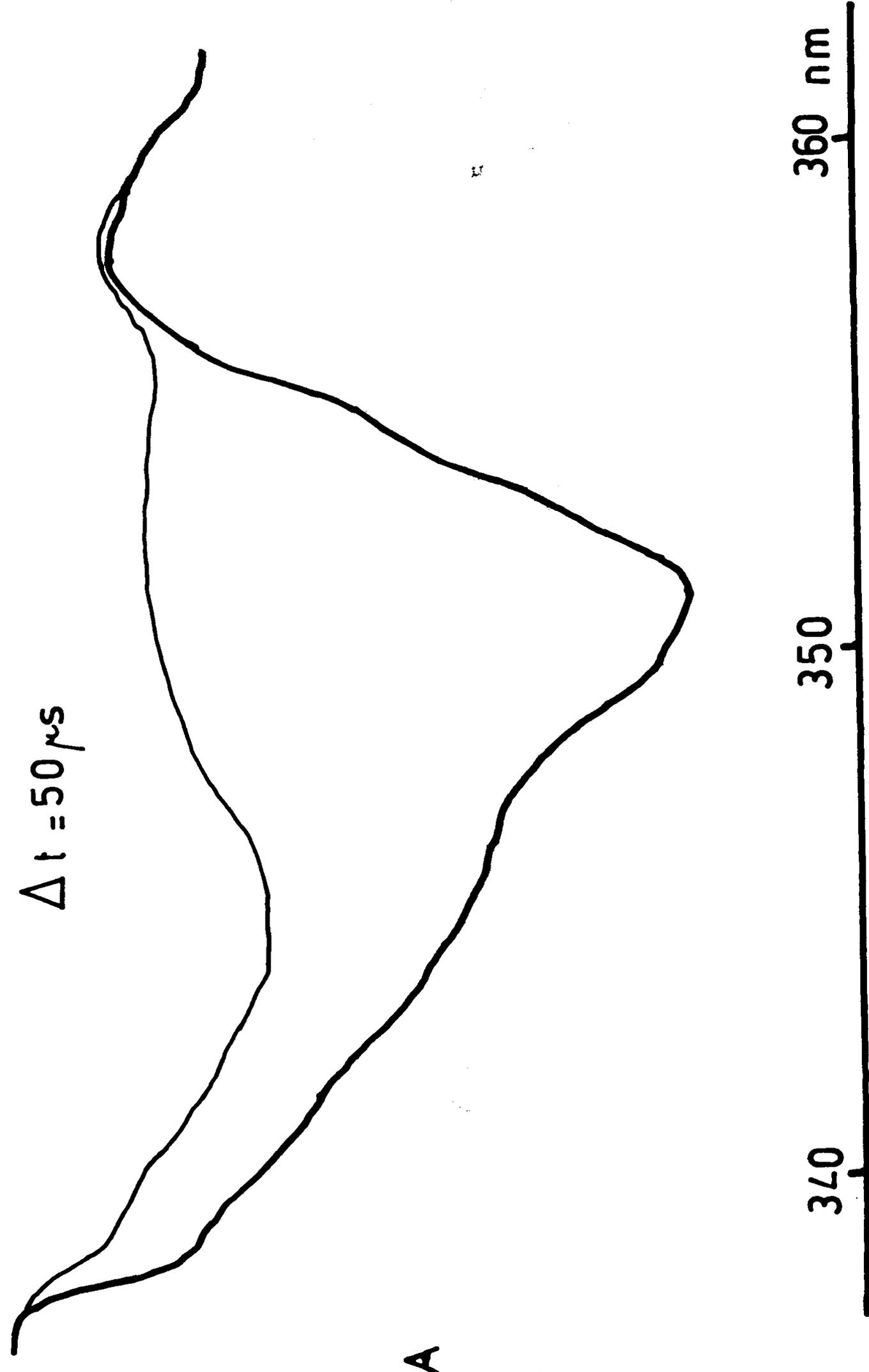
Afin de confirmer ce mécanisme, nous avons entrepris une étude parallèle sur le nitroanthracène (XVI).

Fig: 8- Nitroanthracène

—absorption normale

—absorption transitoire

$\Delta t = 50 \mu s$



B - NITROANTHRACENE (XVI)

Cette étude a été entreprise pour deux raisons :

- d'une part le radical anthronyle (III) a été postulé comme intermédiaire dans la photochimie de (XVI)(12)
- d'autre part, la plupart des photoproduits de (XVI) sont analogues à ceux de la diazoanthrone, en particulier le bianthronyle (V) et l'antraquinone (XVII)(9, 11, 25) [figure 2].

La photolyse par éclairs de solutions dégazées ou non de nitroanthracène dans le cyclohexane permet d'observer deux bandes d'absorption transitoire : l'une intense de maximum situé vers 352 nm ; l'autre de plus faible intensité aux environs de 420 nm [figure 8].

On peut suivre également la disparition progressive du nitroanthracène (XVI) en fonction du nombre d'éclairs reçus par la solution grâce à la disparition des bandes normales d'absorption (λ max 362 nm) ; on constate ainsi qu'après disparition totale de (XVI), les deux bandes d'absorption transitoire persistent si la solution est dégazée.

Ces résultats, en tous points parallèles à ceux obtenus dans le cas de la diazoanthrone (I), confirment bien l'attribution de l'absorption transitoire du radical anthronyle (III).

Nous pouvons donc proposer le schéma réactionnel suivant :

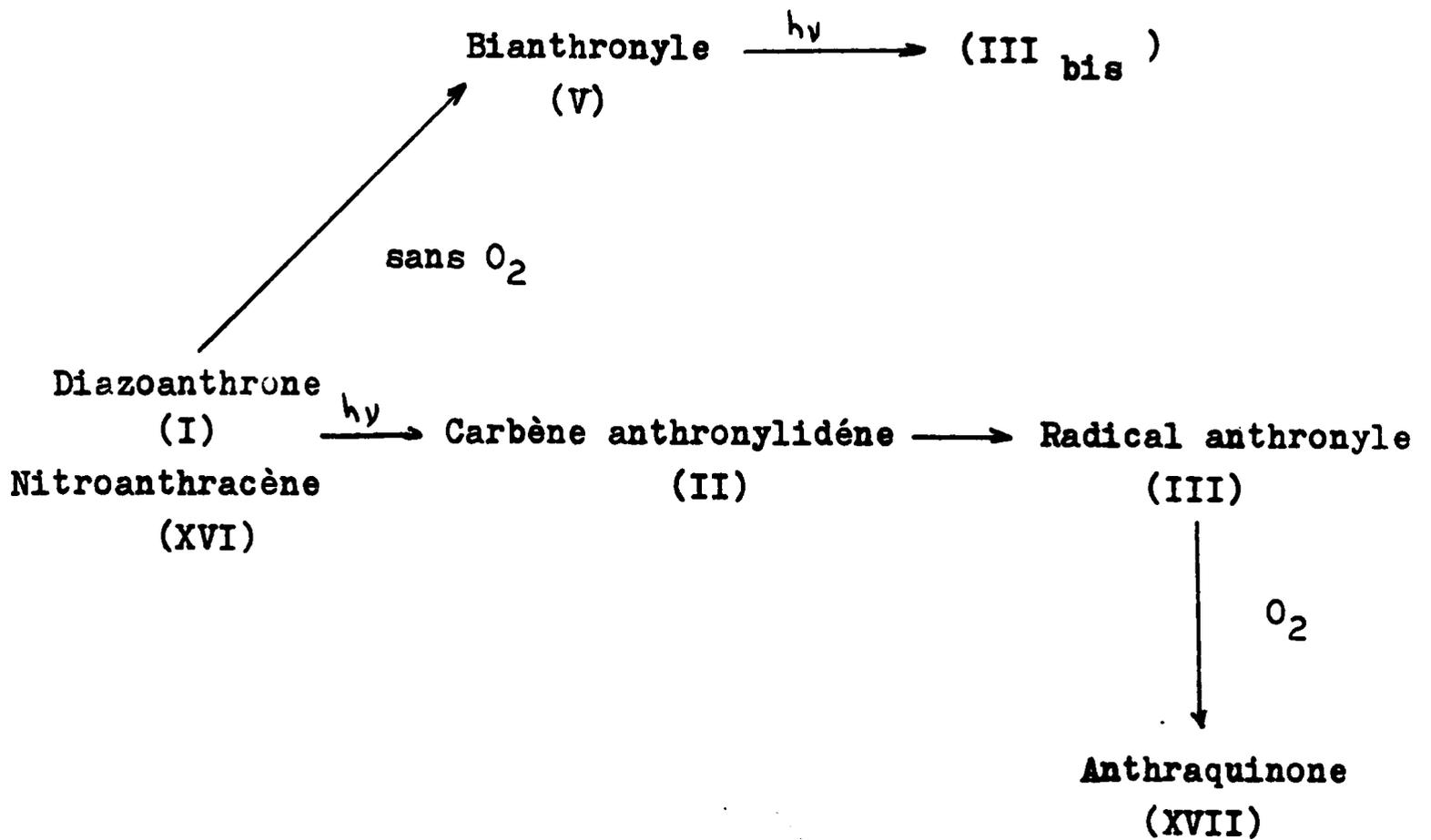


Fig 9

Spectre d'absorption des radicaux issus de :

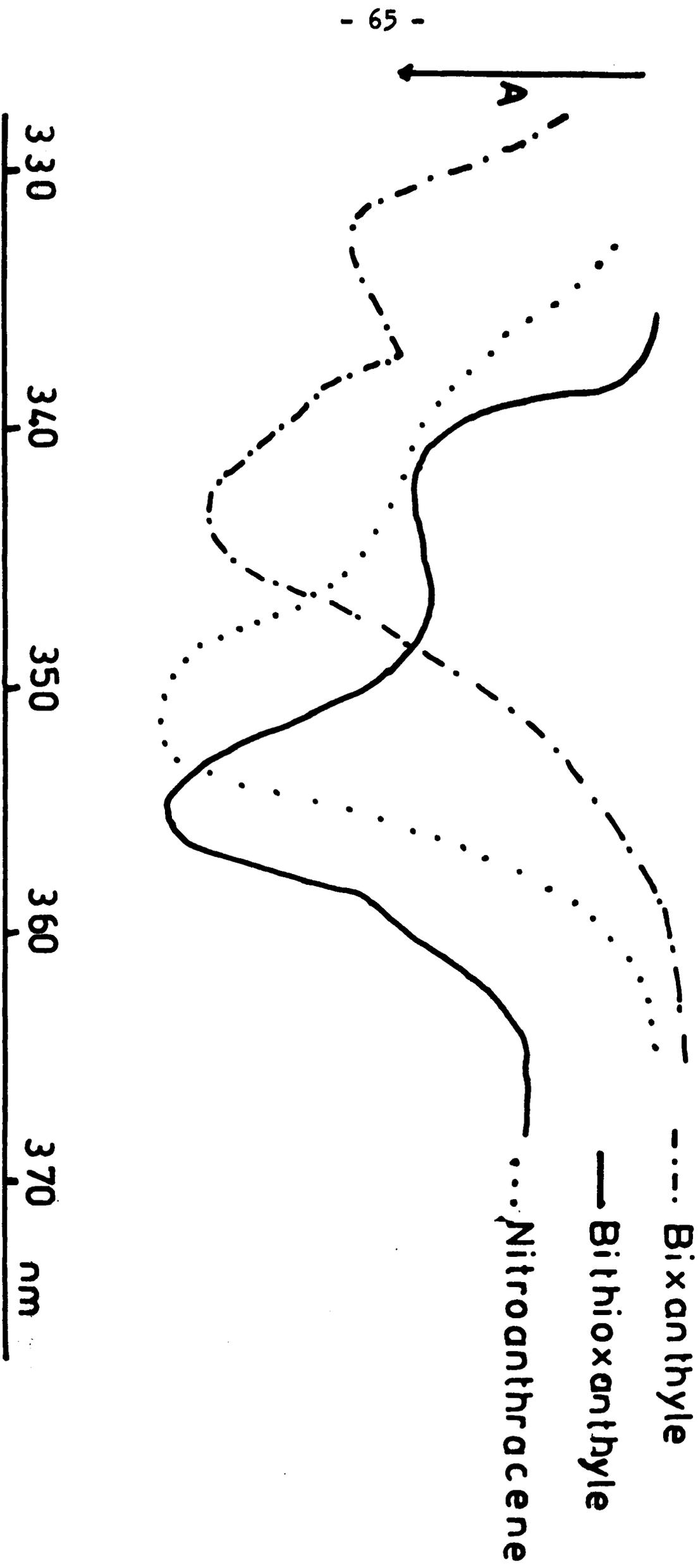
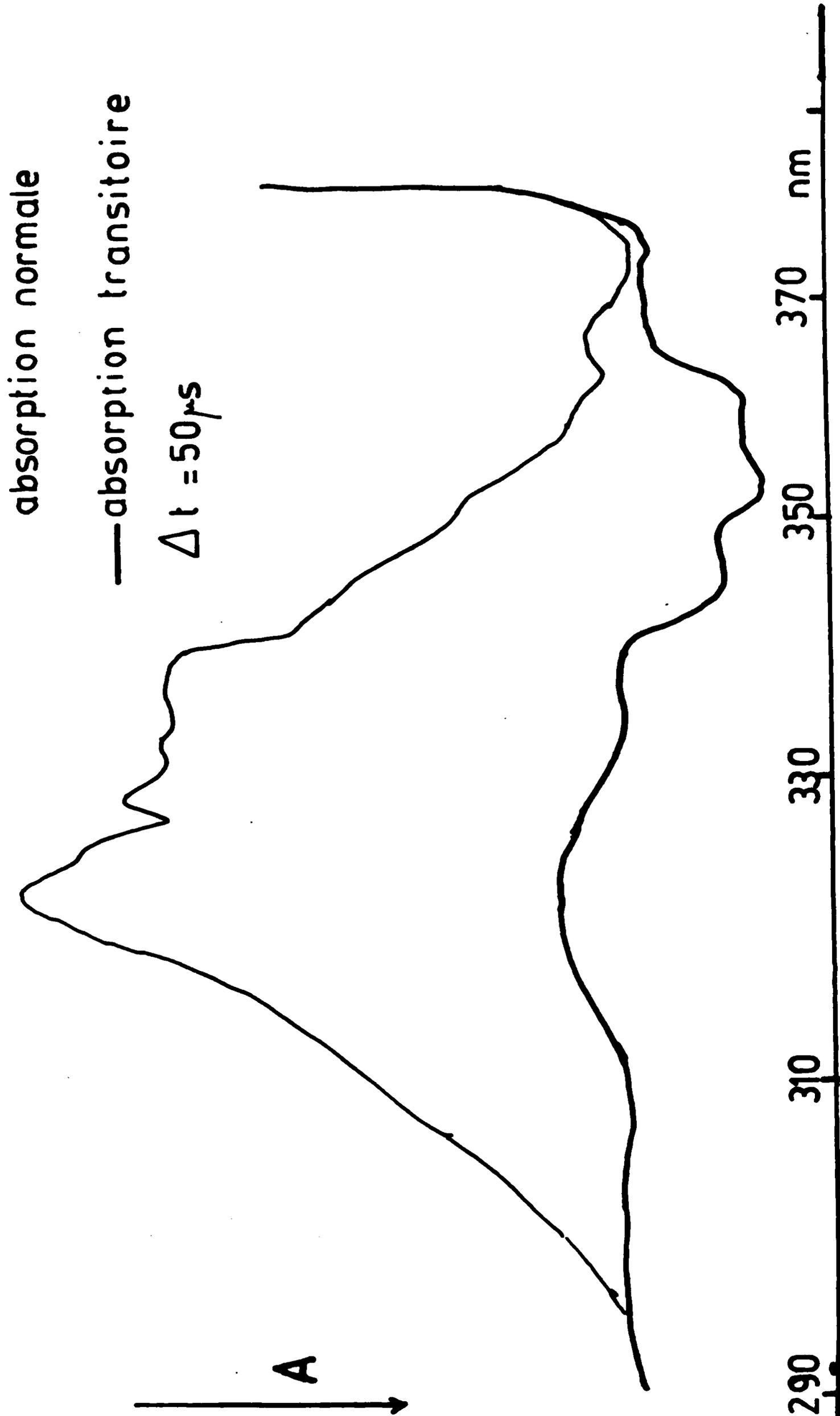


Fig 10 - Thioxanthone



C - ETUDE COMPARATIVE DES RADICAUX DE TYPE CETYLE ET DIPHENYL METHYL (26)

Ces deux études permettent de remarquer la grande différence de forme entre les bandes d'absorption transitoire de plus grande énergie du radical anthronyle issu de (I) ou (XVI) et du radical cétyle de l'anthrone issu de (IX). Une étude systématique a été entreprise à partir de composés ayant une structure analogue au bianthronyle (V) : bixanthyle (XIV), bithioxanthyle (XV) ou analogue à l'anthrone : phénylanthrone (XI), xanthone (XII), thioxanthone (XIII).

1 - Résultats expérimentaux

La photolyse par éclairs des solutions dégazées ou non dans le cyclohexane de (I), (V), (XIV), (XV), (XVI) permet d'observer dans chaque cas deux bandes d'absorption transitoire : l'une intense de maximum située vers 350 nm ; l'autre de plus faible intensité aux environs de 420 nm. La figure 9 représente la bande d'absorption de plus grande énergie des radicaux obtenus à partir de (XIV), (XV), (XVI).

Les solutions dégazées, dans le cyclohexane, de (XI), (XII), (XIII) permettent l'observation de deux bandes d'absorption transitoire : la plus intense de 300 à 370 nm environ, l'autre de 400 à 550 nm. La figure 10 représente à titre d'exemple la bande d'absorption transitoire obtenue à partir de (XIII).

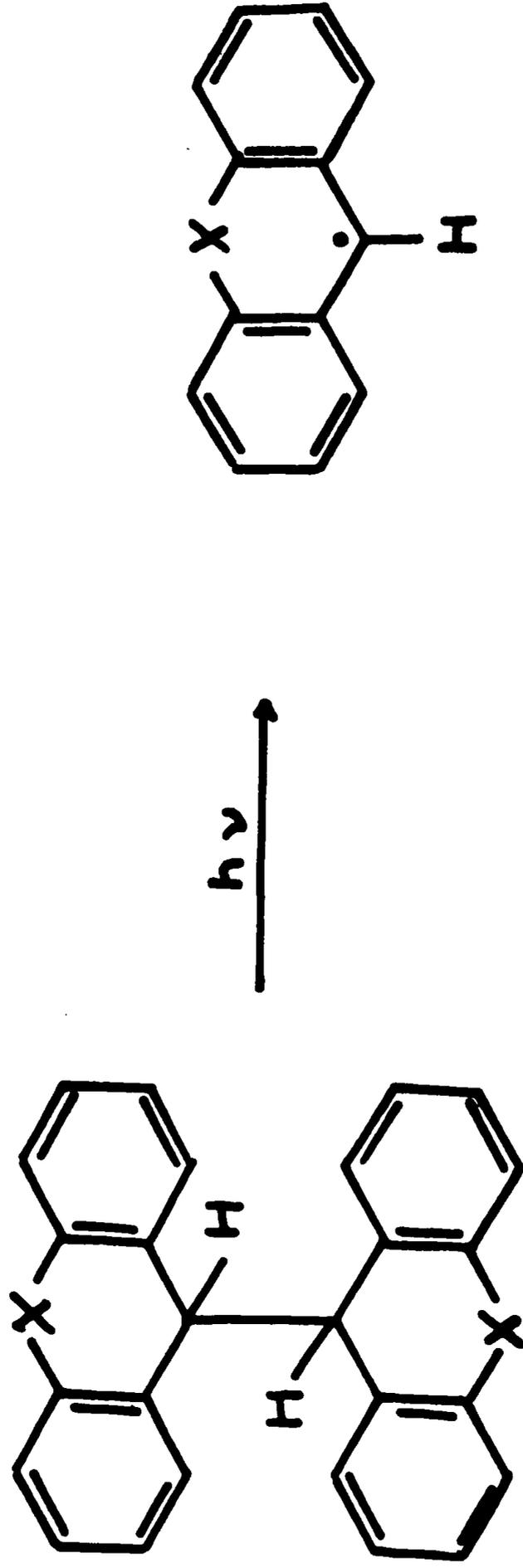
Composés soumis à la photolyse par éclairs	Bande d'absorption transitoire (λ_{inf} , λ_{max} , λ_{sup}) en nm.				
	Bande Intense			Bande Faible	
Nitroanthracène XVI	335	<u>352</u>	360	400	450
Bianthronyle V	335	<u>352</u>	360	400	550
Diazoanthrone I	335	<u>352</u>	360	400	450
Bixanthyle XIV	325	<u>345</u>	360		
Bithioxanthyle XV	335	<u>355</u>	365	390	460
Cyclohexyl-10 anthrone IX	310		360	470	550
Phénylanthrone XI	300		370	410	570
Xanthone XII	300		350	450	550
Thioxanthone XIII	300		370	390	510

T A B L E A U 1

Xanthyle $X = O$

Thioxanthyle $X = S$

Fig 11 - Radicaux :



Nous avons consigné dans le tableau I les résultats relatifs aux bandes d'absorption transitoire des composés étudiés dans ce travail.

2 - Interprétation

L'analyse de nos résultats permet de séparer en deux classes les neuf composés étudiés :

- d'une part, les espèces obtenues à partir de (I), (V), (XIV), (XV), (XVI), qui présentent une bande étroite vers 350 nm.
- d'autre part, les espèces dues à (IX), (XI), (XII), (XIII), dont la bande de plus courte longueur d'onde est très large.

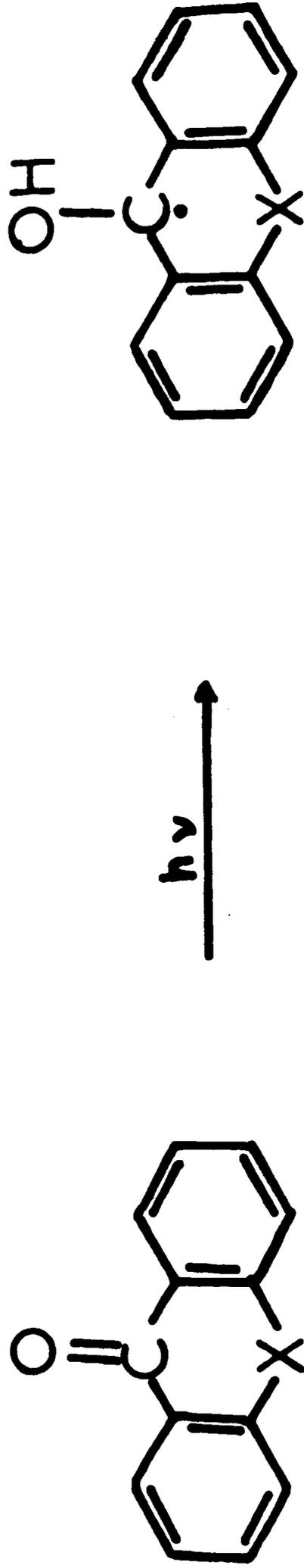
a) L'obtention des absorptions de (I), (V), (XIV), (XV) et (XVI) en solution désoxygénée ou non implique leur attribution à une espèce radicalaire (27).

Les radicaux de type benzyle (28, 29, 30, 31) et di ou tri-aryl méthyle (32, 33) permettent l'observation de deux bandes d'absorption qui présentent, comme pour nos radicaux, une bande située dans le visible et une bande plus intense dans l'ultraviolet. Tous ces radicaux appartiennent au type diphényl-méthyle [figure 11].

Nous attribuons au radical anthronyle (III) l'absorption transitoire obtenue à partir de (I), (V), (XVI) :

Fig 12 – Radicaux cétyles issus de Phénylanthrone $X=CH-C_6H_5$
Xanthone $X=O$

Thioxanthone $X=S$



- d'une part, dans le cas de (I) et (V) sur la base de nos travaux (20, 26).
- d'autre part, pour (XVI), en accord avec le mécanisme réactionnel proposé par ailleurs (12) [figure 2].

Par analogie, les radicaux résultant de (XIV), (XV) sont attribués respectivement aux radicaux xanthyle et thioxanthyle [figure 11].

L'observation par résonance paramagnétique électronique de ces mêmes radicaux par thermolyse de leurs dimères (XIV) et (XV) confirme cette attribution (34).

On peut remarquer pour ces deux radicaux un léger déplacement vers le rouge du maximum de la bande d'absorption la plus intense [figure 9]. Ceci est conforme à la participation croissante de l'hétéroatome considéré au système du radical (35).

b) Les absorptions transitoires obtenues en solution dégazée de (IX), (XI), (XII), et (XIII) différent de celles des radicaux de type diphenylméthyle ; elles sont par contre très voisines, en forme et en position, de celles observées à partir d'anthrone (23) ou de benzophénone (24). Par analogie, nous les attribuons à des radicaux de type cétyle [figure 12].

c) Il semble que dans les mêmes conditions (température, solvant), la forme de la bande d'absorption transitoire de plus courte longueur d'onde soit caractéristique du type de radical soit cétyle bande large, soit diphenylméthyle bande étroite et structurée.

Chapitre V

C H A P I T R E V

PHOTOLUMINESCENCES DE L'ANTHRONE

ET DE SES COMPOSES ANALOGUES

Au cours d'une étude par photolyse par éclairs de la diazoanthrone (I), P. BOURLET a signalé (21) l'apparition d'une photoluminescence "secondaire" après de nombreuses irradiations.

Cette étude préliminaire (21) a montré que :

- d'une part, cette photoluminescence est la superposition de deux fluorescences distinctes appelées A et B.
- d'autre part, que B possède les mêmes caractéristiques spectrales que la fluorescence bien connue de l'antranol (16).

Dans ce travail, nous avons complété l'étude de (I) et entrepris une étude analogue sur quelques photoproduits de (I), le bianthronyle (V), la phénylanthrone (XI), la cyclohexylanthrone (IX) et la cyclohexénylanthrone (X) afin de déterminer l'origine et de préciser la nature de ces photoluminescences secondaires. De même, nous avons étudié l'anthrone (VII).

Postérieurement à notre travail, au cours d'études systématiques portant sur les fluorescences produites par irradiation de l'anthrone (VII) et de l'antraquinone (XVII), D. M. HERCULES et S. A. CARLSON (18) ont observé une fluorescence analogue à la fluorescence A, qu'ils appellent "362 intermédiaire" du fait de la longueur d'onde de sa bande principale.

Etant donné l'extrême importance de l'effet de solvant sur ce type de fluorescences (18, 36) nous avons été amenés à adopter un solvant unique : le cyclohexane pour comparer les fluorescences de solutions de (VII) à celles issues de (I), (V), (XI), (IX) et (X). Un essai de quelques solvants : cyclohexane, benzène, éthanol, nous a montré que c'est dans le cyclohexane que les spectres d'excitation et de fluorescence de ces diverses photoluminescences sont le mieux résolues.

I - CONDITIONS EXPERIMENTALES

Sauf indication contraire, l'ensemble des expériences est réalisé en utilisant des solutions de 10^{-4} à 10^{-5} Mole/litre, dégazées à 10^{-5} torr dans le cyclohexane.

Un filtre optique, constitué par une plaque de verre de 6 mm, permet d'isoler les longueurs d'ondes supérieures à 325 nm du rayonnement d'une lampe au xénon OSRAM XBO 150.

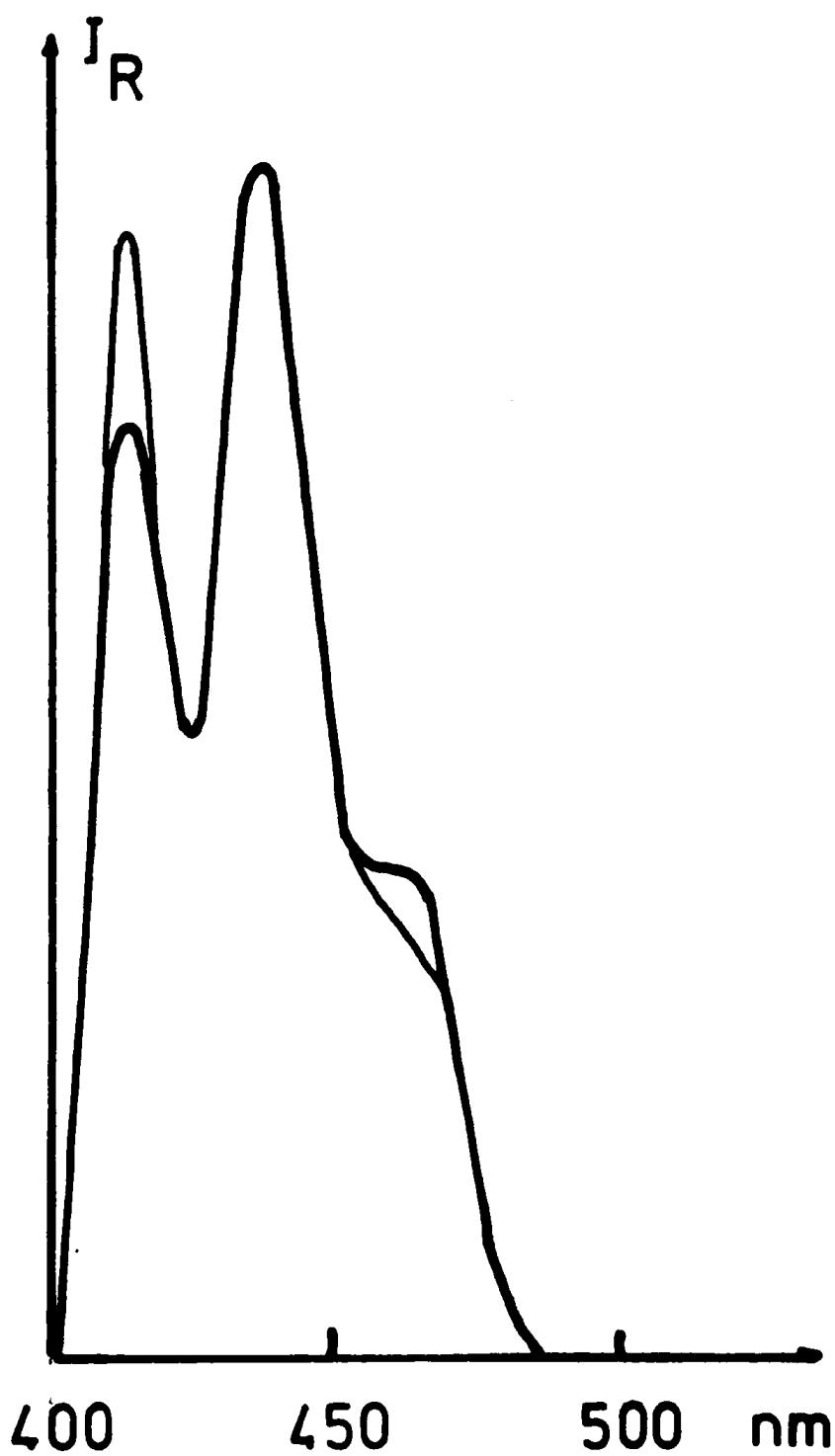
Les spectres d'excitation ou de fluorescence ont été enregistrés à l'aide, soit d'un appareil construit au laboratoire (annexe D), soit d'un spectrofluorimètre FOCIS MARK II.

Fig 13 — Anthrone (C_6H_{12})

Spectres fluorescence F_B

— λ_{exc} 255 nm

— λ_{exc} 380 nm



Fluorescence			Excitation			Observations
λ_{exc}	Type	λ_{obs}	Type	λ_{obs}	Type	
257	F _B	<u>412</u> <u>441</u> 462				Cyclohexane Photolyse filtrée (325 nm)
295	F _A	<u>362</u> <u>378</u> <u>398</u>	E _A	<u>292</u> 312		
385	F _B	<u>416</u> <u>432</u> 462	E _B	<u>257</u> <u>320</u> <u>369</u> 402		
<u>350</u> à 385	F _B	<u>441</u> 462				Benzène Photolyse non filtrée
				<u>351</u> <u>368</u> <u>383</u> 402		Spectre absorption après addition de Triéthylamine

Longueurs d'onde (en nm) des maximums relatifs, absolus, des épaulements des spectres issus de l'Anthrone.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

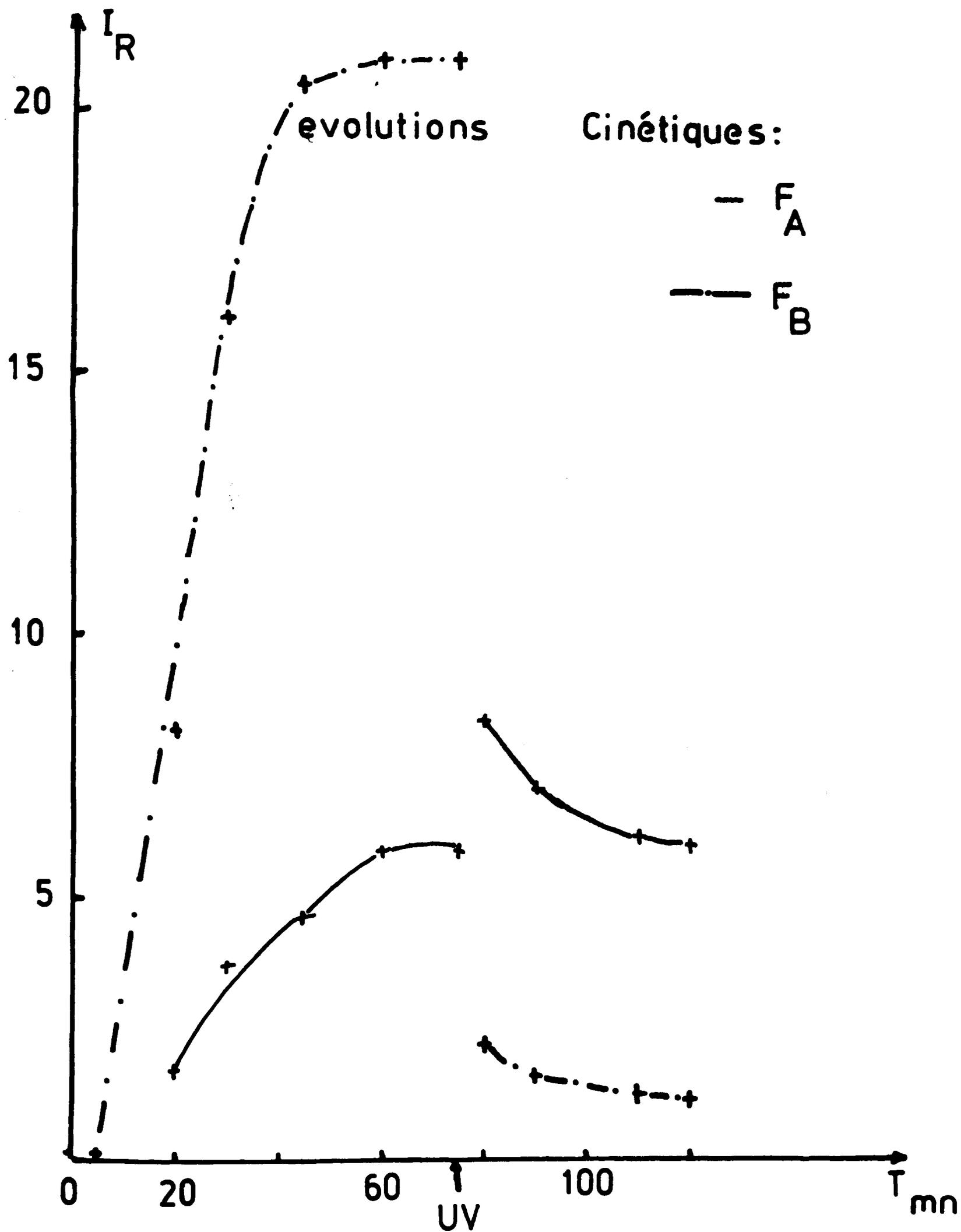
A - ANTHRONE (VII)

L'équilibre anthrone \rightleftharpoons anthranol a fait l'objet de nombreux travaux spectroscopiques ou cinétiques (15, 16). Récemment, il a été montré que par irradiation prolongée, la fluorescence de l'anthranol (VIII) (de type B) disparaît totalement, tandis qu'apparaît une autre fluorescence (de type A) appelée "362 intermédiaire" (18).

Afin de comparer fluorescences et excitations issues de (VII) à celles de (I), (V), (XI), (IX) et (X) ; il s'est avéré nécessaire de reprendre une partie des travaux concernant l'anthrone en se plaçant dans nos conditions expérimentales bien définies (solvant, concentration, appareillages). Les résultats globaux rassemblés dans le tableau 2, appellent quelques remarques :

- 1 - Le maximum du spectre d'excitation situé vers 257 nm, est en bon accord avec le spectre ultraviolet de (VIII) publié récemment (37).
- 2 - En solution concentrée ($\geq 10^{-3}$ M L⁻¹), il apparaît des modifications dans les intensités respectives des maximums.
 - de fluorescence selon que l'on excite à 255 - 265 nm ou 350 - 400 nm [figure 13].
 - d'excitation selon la longueur d'onde d'observation de 440 à 550 nm.

Fig 14 - Anthrone (C_6H_{12}) $10^{-4} M/L$



Fluorescence		Excitation			Observations
λ_{exc}	Type	λ_{obs}	Type		
255	(F _A)	<u>361</u>	<u>382</u>	<u>322</u>	Cyclohexane Photolyse filtrée ($\lambda > 325$ nm)
	F _B	<u>412</u>	<u>436</u>	<u>460</u>	
	F _A	<u>361</u>	<u>380</u>	<u>398</u> (430)	
355	F _B	<u>412</u>	(<u>383</u>)	(<u>398</u>)	Cyclohexane Photolyse non filtré
		<u>427</u>	<u>436</u>	<u>457</u>	
255			<u>373</u>	<u>379</u>	Méthanol Photolyse non filtré
			<u>385</u>	<u>394</u>	
			<u>401</u>	<u>417</u>	

Longueurs d'onde (en nm) des maximums relatifs, absolus, des épaulements des spectres issus de la Diazoanthrone.

+ (...) faible

Selon I. B. BERLMAN (36), de telles variations peuvent s'expliquer par des phénomènes d'autoabsorption par le composé fluorescent. Dans le cas présent, il s'y ajoute probablement des perturbations dues au spectre d'absorption ultraviolet de l'anthrone.

Ces remarques impliquent la nécessité d'indiquer les longueurs d'onde d'excitation ou d'observation lorsqu'il s'agit de comparer deux spectres.

- 3 - L'étude cinétique montre que par photolyse filtrée, A et B atteignent une intensité stationnaire en une heure environ [figure 14]. Dès suppression du filtre, B diminue très rapidement en quelques minutes, tandis que A augmente un peu, puis reste stationnaire.

B - DIAZOANTHRONE (I)

La photolyse "primaire" de (I) (c'est-à-dire jusqu'à disparition totale de (I)) a été longuement étudiée par G. CAUQUIS et G. REVERDY (9, 10). La photolyse "secondaire" d'une solution non dégazée de (I) ne donne lieu à aucune émission lumineuse. Au contraire, en solution soigneusement dégazée, l'irradiation par une lampe OSRAM XBO 150 conduit à l'apparition, puis à la progression d'une zone luminescente bleue. Cette photoluminescence secondaire est observée pour des solutions dans le méthanol, ou le cyclohexane [tableau 3].

Fig 15 — Diazoanthrone

Spectres de fluorescence

— F_A λ_{exc} 290 nm

— F_B λ_{exc} 250 nm

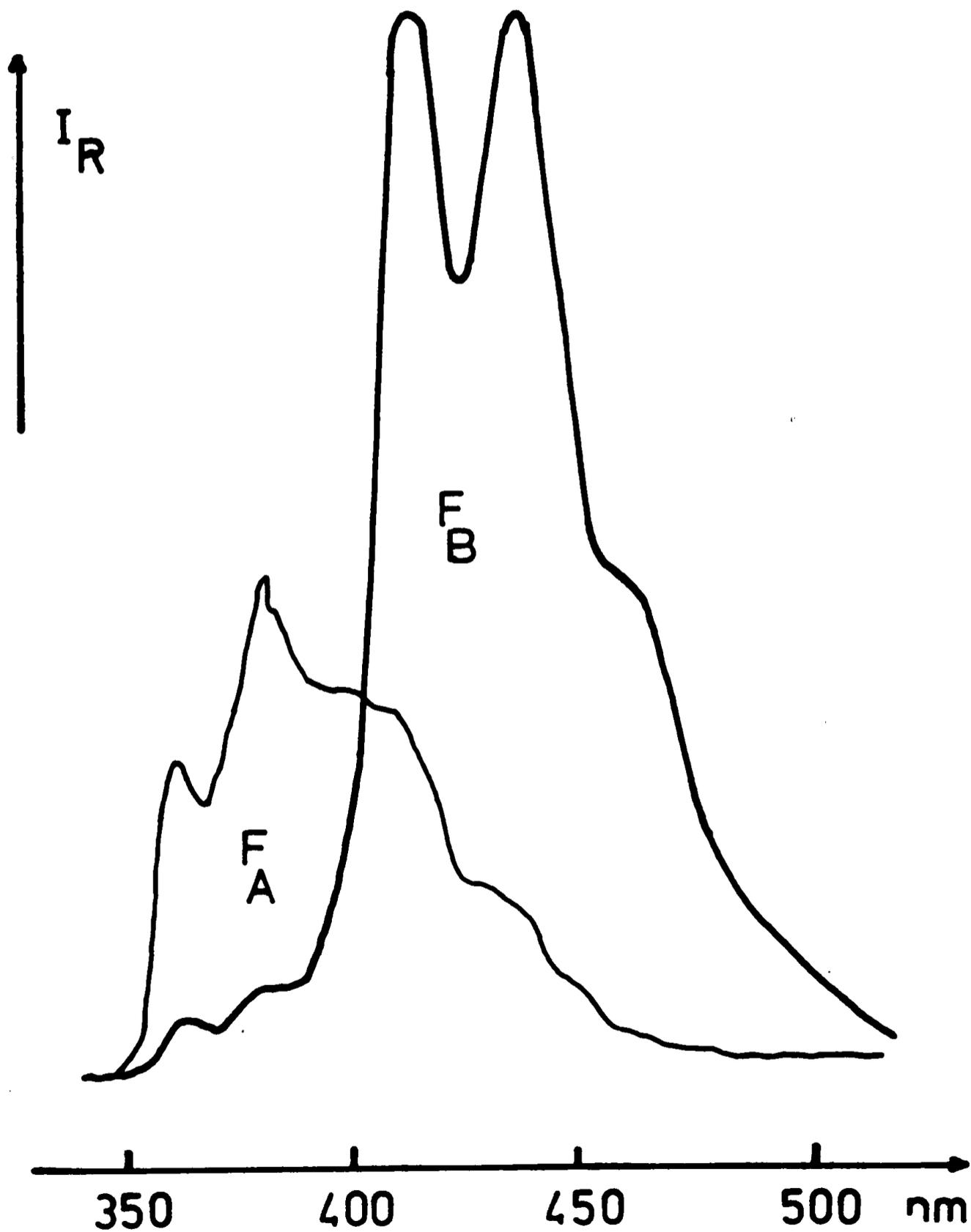


Fig 16 — Bianthronyle (C_6H_{12})

— fluorescence λ_{exc} 355 nm

Spectres

— excitation λ_{obs} 455 nm

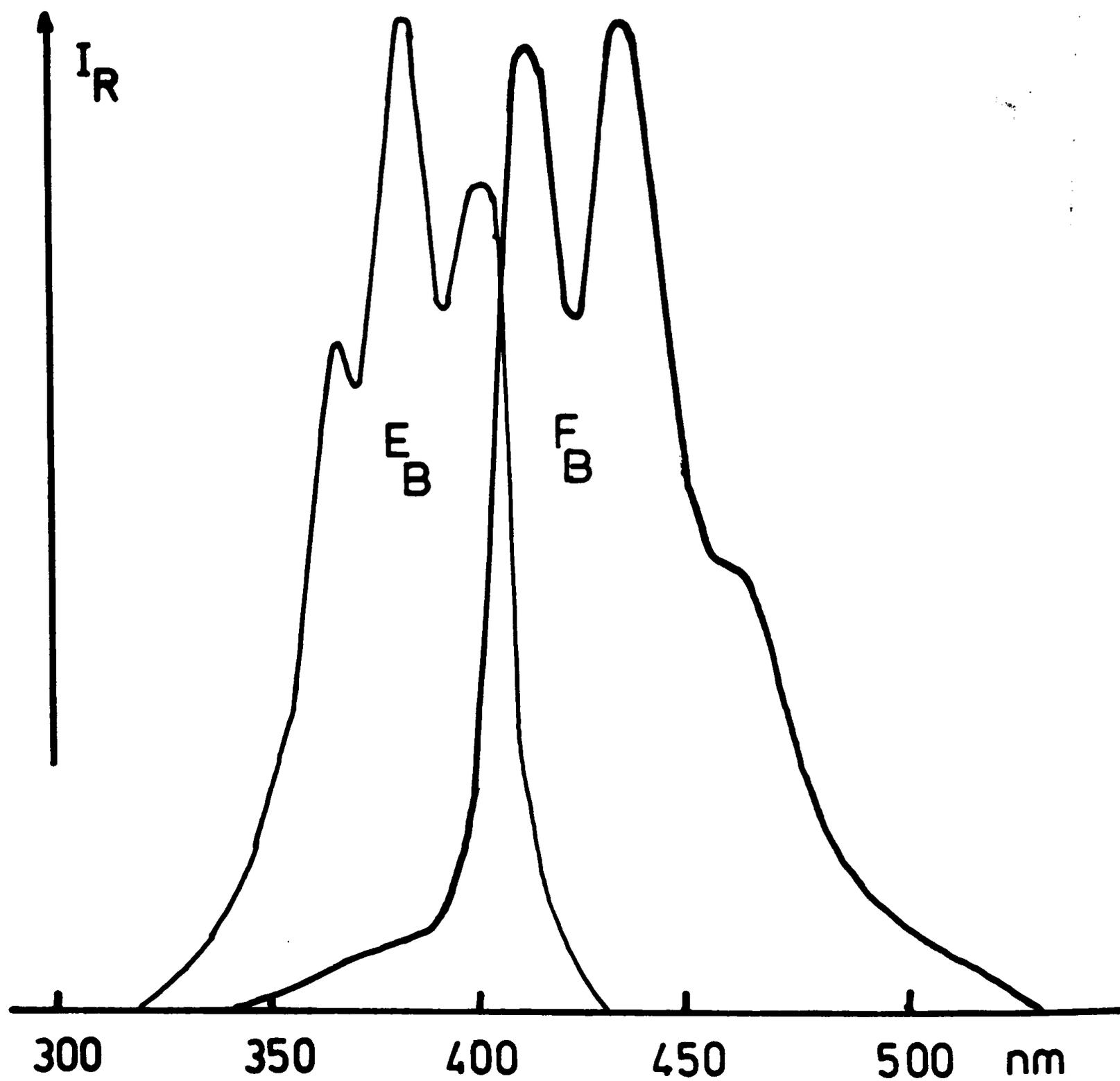
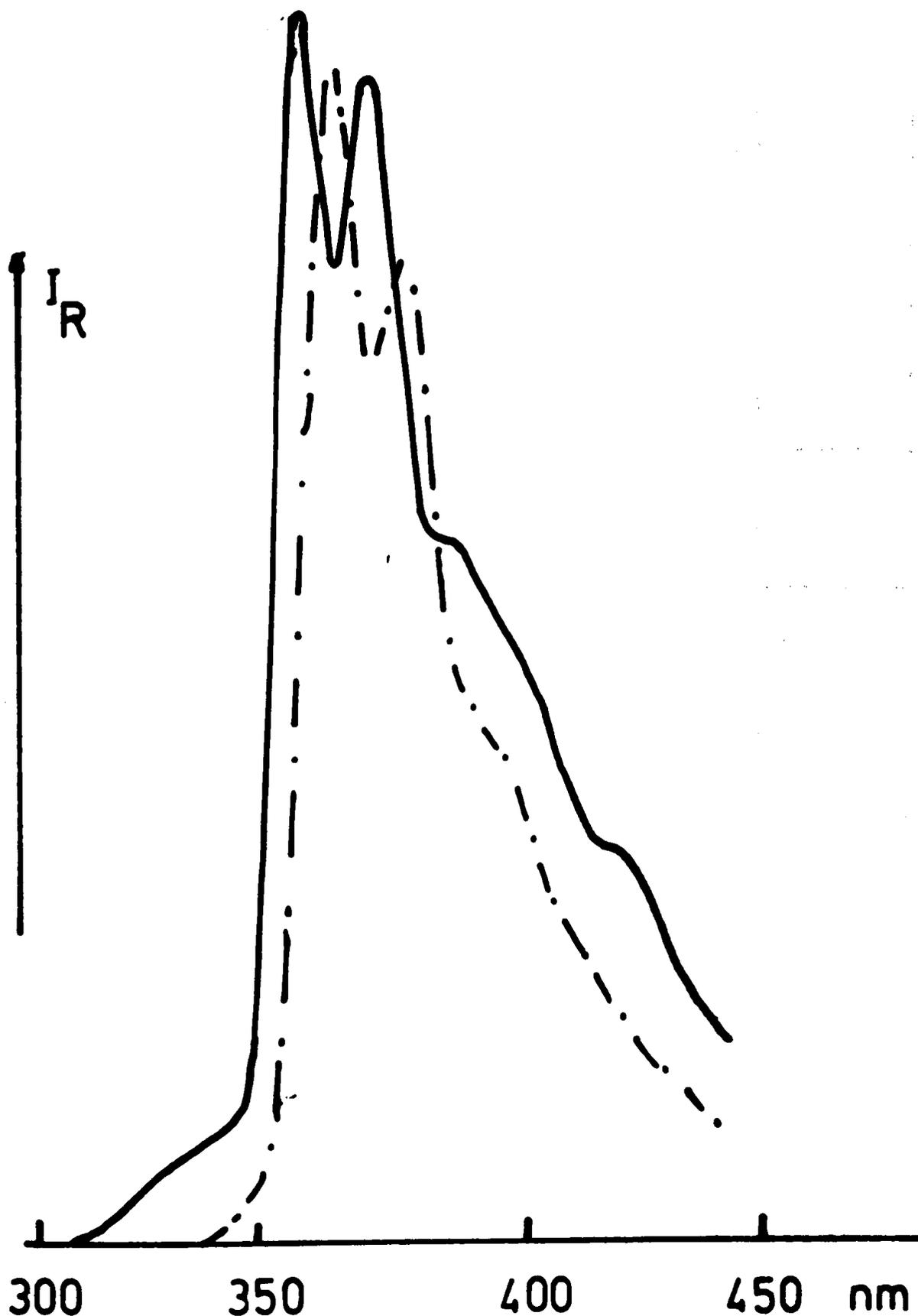


Fig 17—Comparaison des spectres de

fluorescence;
— F_A Anthrone λ_{exc} 295 nm

-.- F_A' Phénylanthrone λ_{exc} 300 nm



T A B L E A U 4

λ exc	Fluorescence			Excitation			Observations
	Type	λ	λ	λ	Type	λ	
255	(F _A)	<u>359</u>	<u>378</u>				Cyclohexane Photolyse filtrée (325 nm)
	F _B	<u>412</u>	<u>436</u>	452	E _B	<u>354</u> <u>368</u> <u>384</u> <u>403</u>	
295	F _A	<u>359</u>	<u>378</u>				Cyclohexane Photolyse non filtr
	(F _B)		<u>425</u>	<u>448</u>			
	F _B	<u>413</u>	<u>436</u>	452			
355	F _B	<u>428</u>	<u>446</u>		E _B	<u>366</u> <u>378</u> <u>384</u> <u>393</u> <u>401</u>	Méthanol Photolyse non filtr.

Longueurs d'ondes (en nm) des maximums relatifs, absolus, des épaulements des spectres issus du Bianthronyle.

+ (...) faible

Fig 18 – Comparaison des spectres de

fluorescence:
— F_B Anthrone λ_{exc} 400 nm

- - - F_B , Phénylanthrone λ_{exc} 395 nm

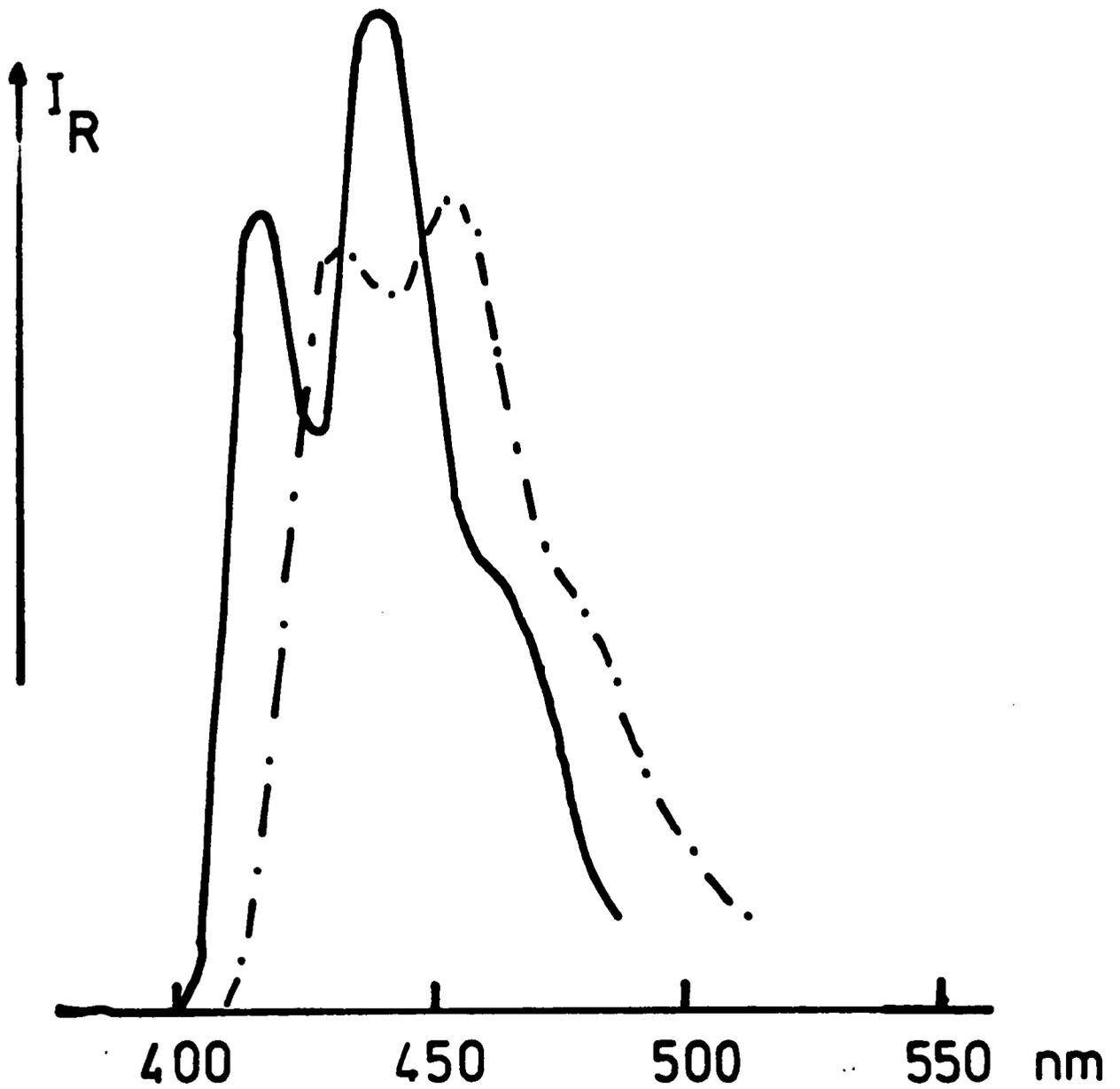


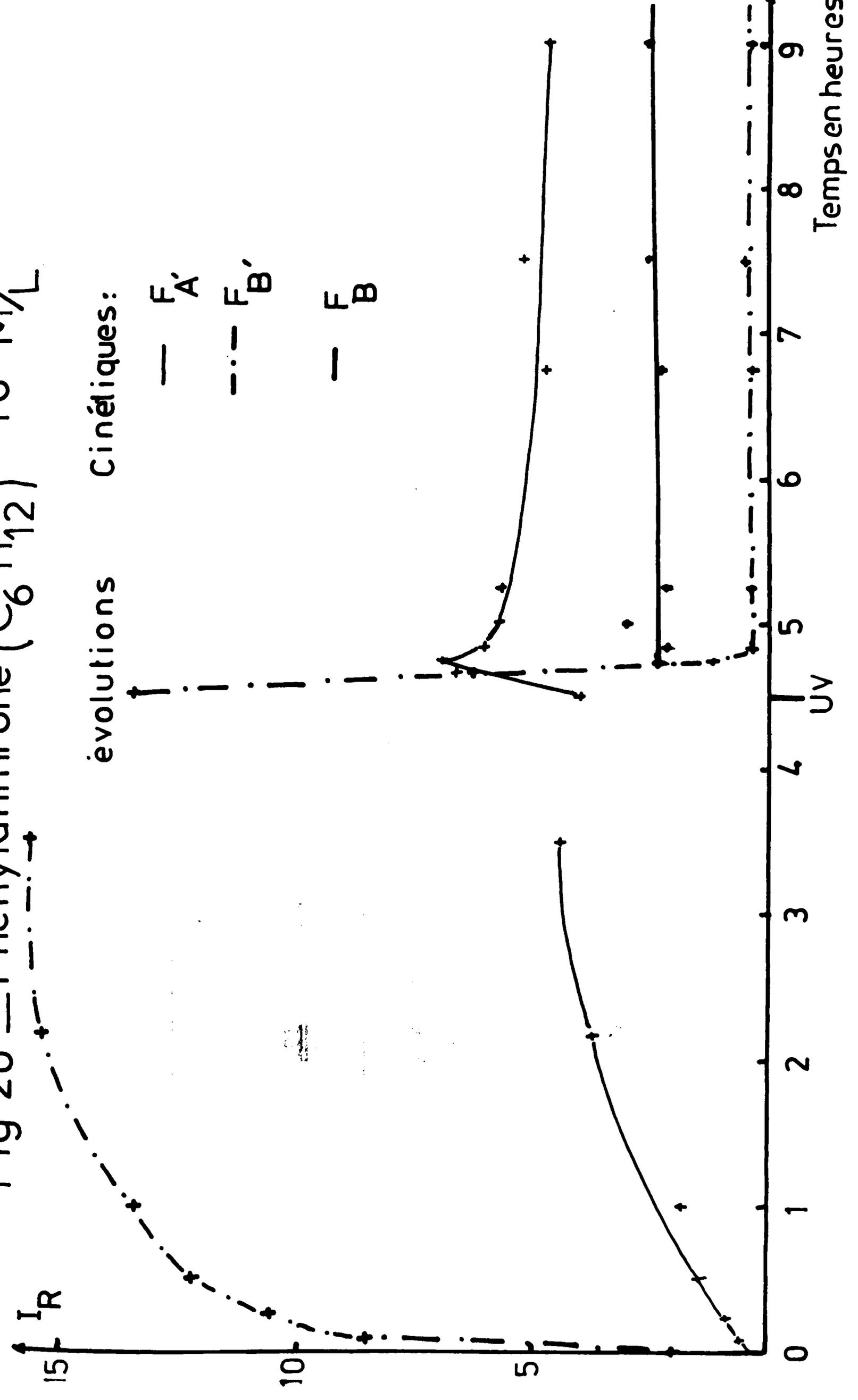
Fig19 — Comparaison des spectres

— E_B Anthrone λ_{obs} 520 nm
d'excitation:

-.- $E_{B'}$ Phénylanthrone λ_{obs} 520 nm



Fig 20 — Phénylanthrone ($C_6 H_{12}$) $10^{-4} M/L$



Fluorescence			Excitation				Observations	
λ exc	Type		λ obs	Type				
300	F _A	<u>369</u> 386 406	368	E _{A'}	<u>290</u> <u>311</u>	322	<u>393</u> 412	Cyclohexane Photolyse filtrée
	F _{B'}	431 <u>453</u> 475	455	E _{B'}				
365	F _B	395 422 <u>440</u>	430 à 455	E _B	362	<u>381</u> <u>400</u>		Cyclohexane Photolyse non filtrée
385	F _{B'}	434 <u>453</u> 475		E _{B'}	354	<u>374</u>	395 415	
						<u>324</u>	<u>393</u> <u>412</u>	Spectre d'absorption + Triéthylamine

Longueurs d'ondes (en nm) des maxima relatifs, absolus, des épaulements des spectres issus de la Phénylanthron

L'analyse spectroscopique de cette photoluminescence montre qu'elle est constituée de deux émissions distinctes A et B qu'il est possible de faire apparaître presque sélectivement selon la longueur d'onde d'excitation (21) [figure 15].

C - BIANTHRONYLE (V)

La photolyse d'une solution saturée de (V) conduit aux mêmes observations : il apparaît à nouveau deux émissions distinctes rigoureusement identiques à celles observées avec une solution diluée de (VII) [figure 16]. Cependant, lorsque la lumière photolytique est filtrée, seule l'émission B apparaît [tableau 4].

D - PHENYLANTHRONE (XI)

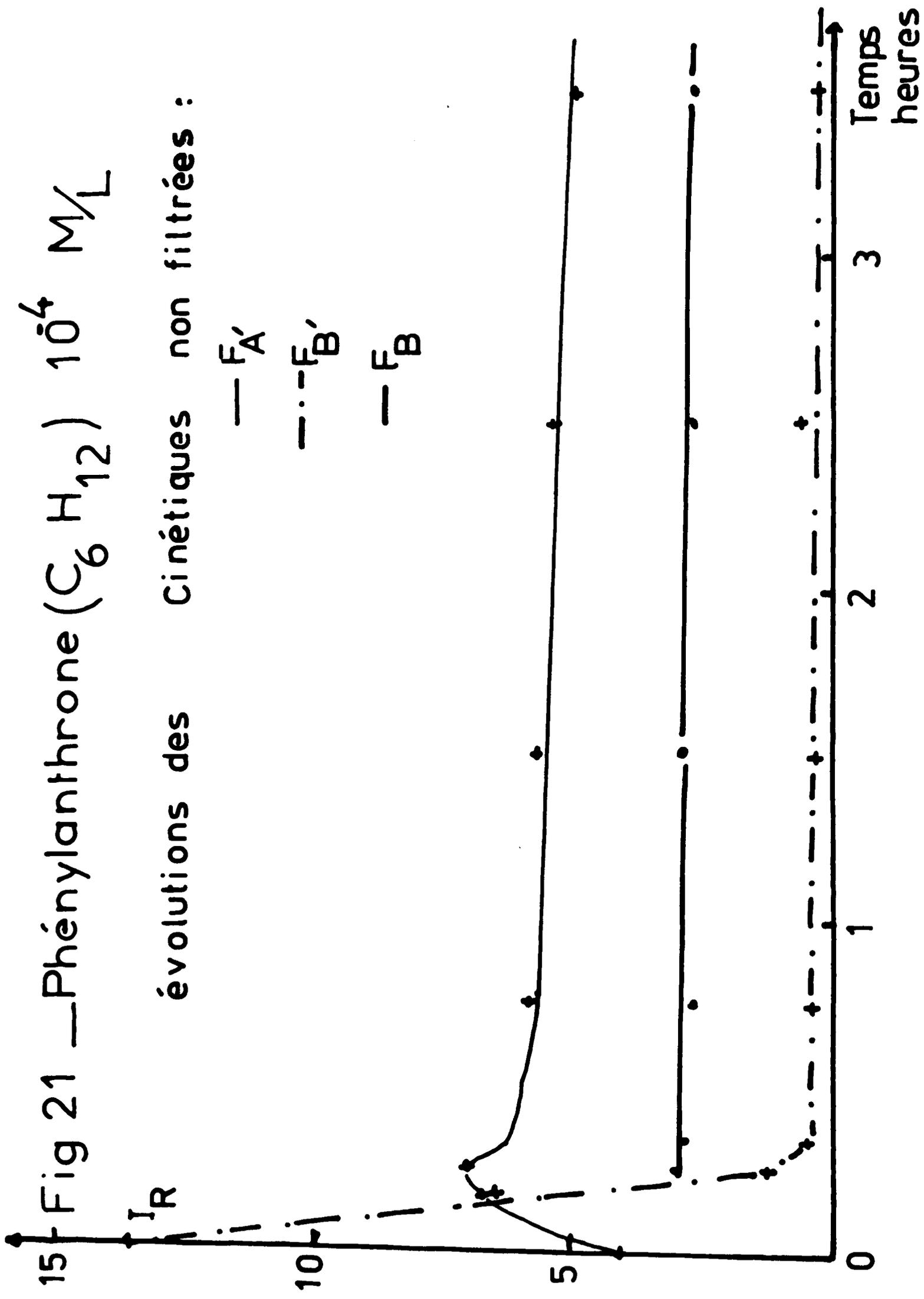
1 - Irradiation filtrée ($\lambda > 325$ nm)

Dès le début de l'irradiation filtrée, il apparaît deux fluorescences distinctes appelées A' et B' qui ne coïncident pas avec les émissions A et B, même en tenant compte des incertitudes expérimentales. Nous avons comparé ces spectres à ceux obtenus à partir de l'anthrone [figures 17, 18, 19]. Au fur et à mesure que l'irradiation filtrée se poursuit, B' disparaît lentement tandis que A' tend vers un état stationnaire [figure 20]. Nous avons consigné les résultats dans le tableau 5.

Fig 21 — Phénylanthrone (C_6H_{12}) $10^4 M/L$

évolutions des Cinétiques non filtrées :

— F_A'
- · - F_B'
— F_B



2 - Photolyse non filtrée

Si on poursuit l'irradiation sans filtre, la fluorescence B' disparaît très rapidement simultanément à l'apparition de la fluorescence B tandis qu'A' reste pratiquement inchangée (en particulier A n'apparaît pas) [figure 21].

E - CYCLOHEXYLANTHRONE (IX)

La photolyse non filtrée de (IX) permet, après un temps d'irradiation beaucoup plus long que pour (I), (V) ou (XI) d'observer une luminescence bleue dont la composante prépondérante est une fluorescence C non structurée ($\lambda_{\max} \sim 415 \text{ nm}$).

Il s'y superpose une fluorescence de type B : B'' identifiée par ses spectres de fluorescence et d'excitation.

Fluorescence			Excitation		
λ_{exc}	Type		λ_{obs}	Type	
405 à 415	F _{B''}	443 <u>460</u>	520	E _{B''}	<u>380</u> <u>401</u>

T A B L E A U 6

F - CYCLOHEXENYLANTHRONE (X)

La photolyse filtrée de (X) permet l'observation de deux émissions A et B dont les caractéristiques spectrales sont identiques à celles de (VII).

Fluorescence			Excitation		
exc	Type		obs	Type	
295	F _A	<u>364</u> <u>382</u> <u>400</u>			
385 à 410	F _B	<u>417</u> <u>438</u> <u>463</u>	435 à 520	E _B	<u>368</u> <u>384</u> <u>401</u> <u>420</u>

T A B L E A U 7

Nous avons consigné dans le tableau 8 l'ensemble de nos résultats expérimentaux.

III - INTERPRETATIONS et CONCLUSIONS

A - FLUORESCENCES B et B'

1 - Diazoanthrone (I)

La photolyse de la diazoanthrone (I) dans le cyclohexane conduit au bianthronyle (V)(44 %) et à la cyclohexyl-10 anthrone (IX)(10 %) (9, 10) qui tous deux sont susceptibles de donner une luminescence bleue après irradiation [figure I].

La photolyse de la diazoanthrone (I) dans d'autres solvants : benzène, méthanol donne également des luminescences absolument identiques à celles observées à partir de bianthronyle (V) dans le même solvant.

On doit donc attribuer les luminescences de la photolyse secondaire de la diazoanthrone (I) aux photoproduits du bianthronyle (V) issus de la photolyse primaire de (I).

2 - Bianthronyle (V)

La fluorescence F_B et son spectre d'excitation correspondant E_B présentent exactement les mêmes caractéristiques spectrales (forme de bandes, position des maximums) que la fluorescence bien connue attribuée à l'anthranol (VIII) (15, 16).

c) Les spectres UV et de fluorescence du phénanthrène et de quelques uns de ses dérivés en solution cyclohexaniques présentés par I. B. BERLMAN (36) (p 376 - 377 - 379) sont également très voisins des caractéristiques de l'émission A. Le léger déplacement vers le rouge des spectres UV et de fluorescence de l'émission A par rapport à ceux du phénanthrène ($\sim 1\ 050\ \text{cm}^{-1}$) pourrait donc s'expliquer par la substitution par un ou plusieurs groupes phényle faiblement conjugués avec le chromophore du phénanthrène :

2 phénylphénanthrène ((36) : $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$) ; 9, 10 diphénylphénanthrène ((18) : environ $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$).

Cependant, la situation est tout autre en ce qui concerne la comparaison de (XXV) avec le phénanthrène. En effet, le déplacement des spectres UV et de fluorescence prévisible dans ce cas est bien plus important en raison de la forte conjugaison des deux chromophores benzéniques avec le chromophore du phénanthrène.

Par exemple, le déplacement des spectres UV des benzfluorènes et du benzanthrène par rapport à celui du naphthalène est supérieur à $3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ (36) (p 314 - 315 - 316). En outre, les spectres de fluorescence du rubicène et du fluoranthène sont déplacés de plus de $7\ 000\ \text{cm}^{-1}$ par rapport aux spectres correspondants de l'anthracène et du naphthalène (36) (p 176 - 356 - 371 - 390).

De plus, si on transpose l'hypothèse de D. M. HERCULES (18) au cas de (XI), on doit alors attribuer la fluorescence A' au composé (XXVI), ce qui ne permet pas d'expliquer le déplacement de $520\ \text{cm}^{-1}$ de $F_{A'}$ par rapport à F_A .

Enfin, il se confirme que A doit être un photoproduit primaire de l'anthrone et non de l'anthranol puisque A n'apparaît pas sous irradiation prolongée du phénylanthranol.

Fig 25 a
anthrone

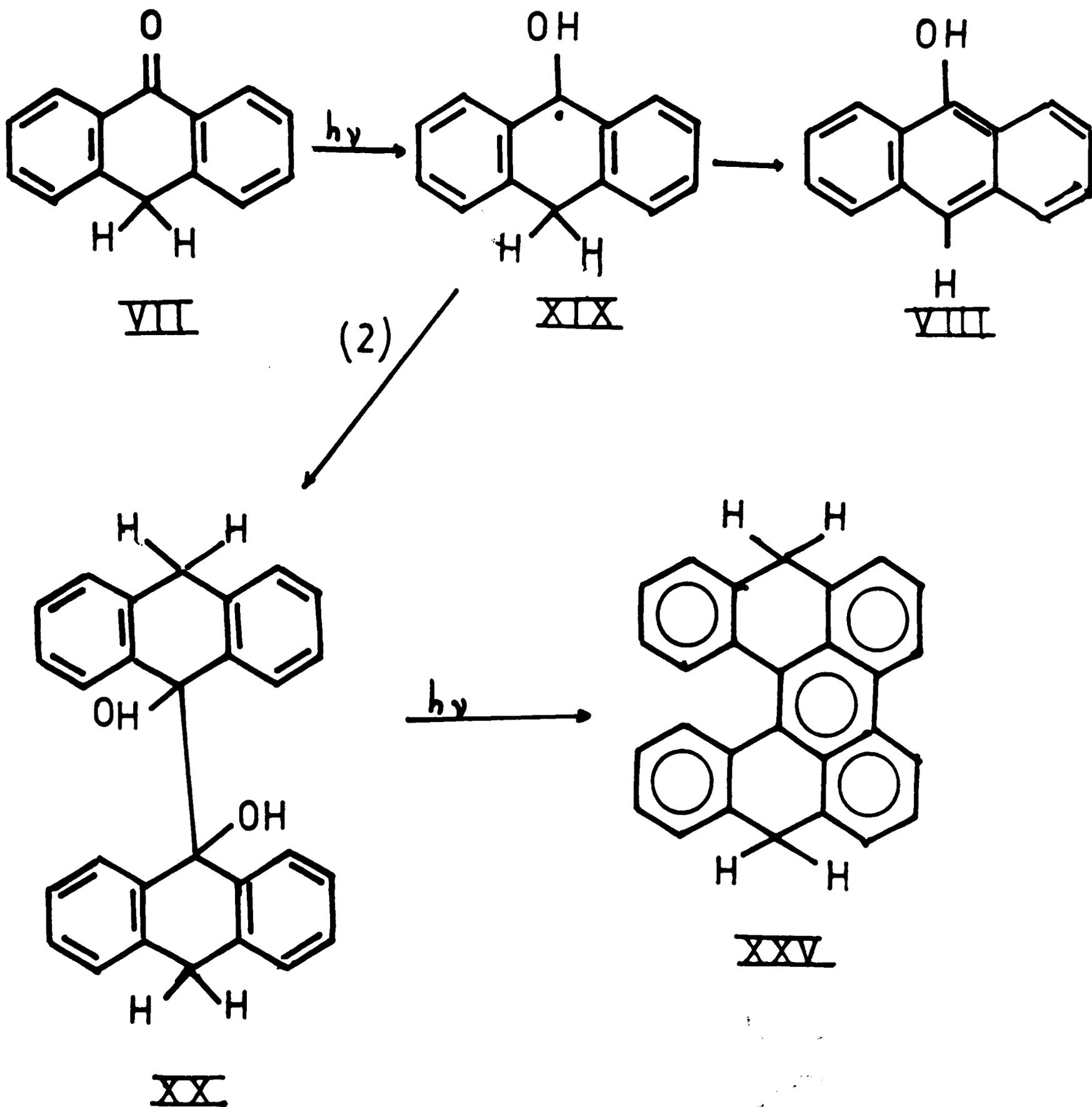
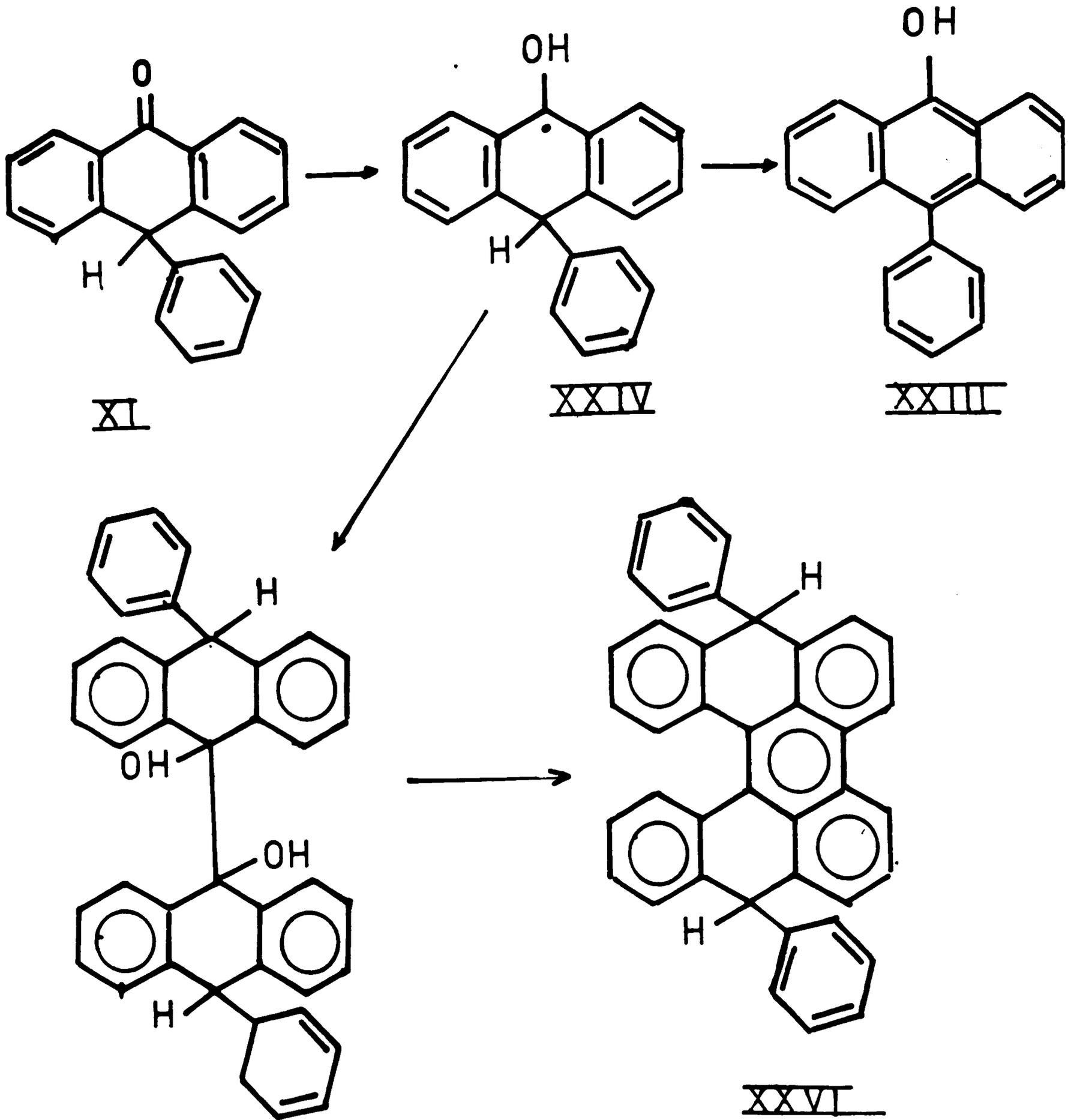
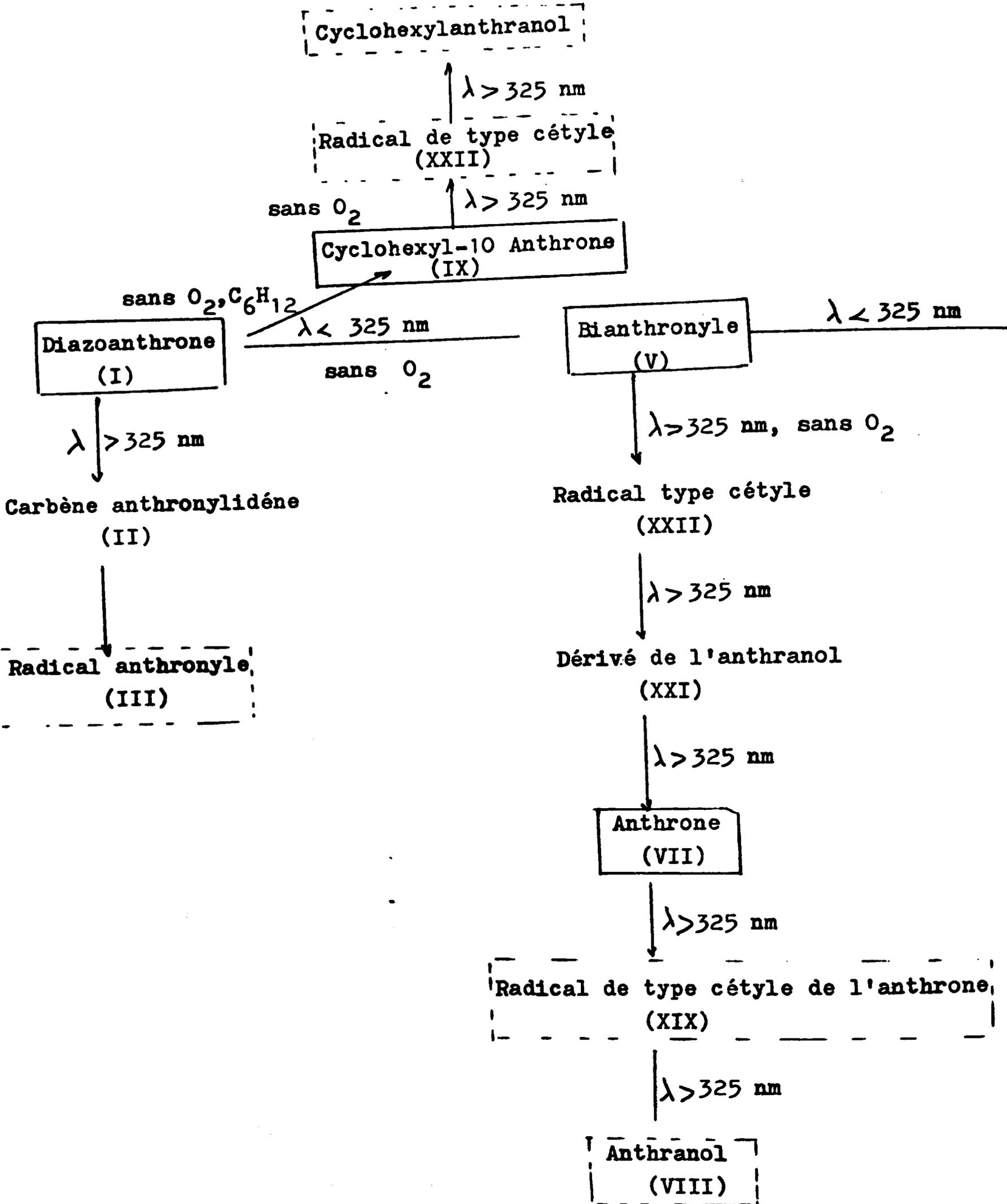


Fig 25 b
phénylanthrone



	Bianthrone (V)	Phénylanthrone (XI)
Spectres d'absorption du radical formé par photolyse par éclairs	type diphenylméthyle (anthronyle)	type cétyle (phénylanthrone)
Bande intense	335 <u>352</u> 360	300 360
Bande faible	400 550	410 570
Spectres de fluorescence et d'excitation type B et B'	Anthranol (type B)	Phénylanthranol (type B')
Spectres de fluorescence	exc 255 <u>412</u> <u>436</u> 452	exc 395 431 <u>452</u> 472
Spectres d'excitation	obs 450 <u>324</u> 368 <u>384</u> 402	obs 455 372 <u>392</u> 412
Spectres de fluorescence et d'excitation type A et A'	type A	type A'
Spectres de fluorescence	exc 295 <u>352</u> 378	exc 300 <u>362</u> <u>386</u> 406
Spectres d'excitation		obs 368 290 <u>311</u>

FLUORESCENCE B''



FLUORESCENCE B

FLUORESCENCE B'

Phénylanthranol
(XXIII)

$\lambda > 325 \text{ nm}$

Radical phénylanthronyle
(XXIV)

$\lambda < 325 \text{ nm}$

Dérivé substitué du
phénanthrène
(XXV)

$\lambda > 325 \text{ nm}$

Phénylanthrone
(XI)

FLUORESCENCE A'

Radical IIIbis

(identique au radical anthronyle mais de structure électronique différente)

$\lambda < 325 \text{ nm}$

Anthrapinacol
(XX)

Dérivé du phénanthrène
(XXV)

FLUORESCENCE A

FIGURE 26

produit étudié

radical ou émetteur
mis en évidence

Les mécanismes réactionnels sont représentés soit par la figure 25a pour l'anthrone, soit par la figure 25b pour la phénylanthrone.

Le tableau 11 nous donne la comparaison entre les radicaux de type cétyle et diphénylméthyle.

La figure 26 résume l'ensemble des résultats obtenu dans ce travail.

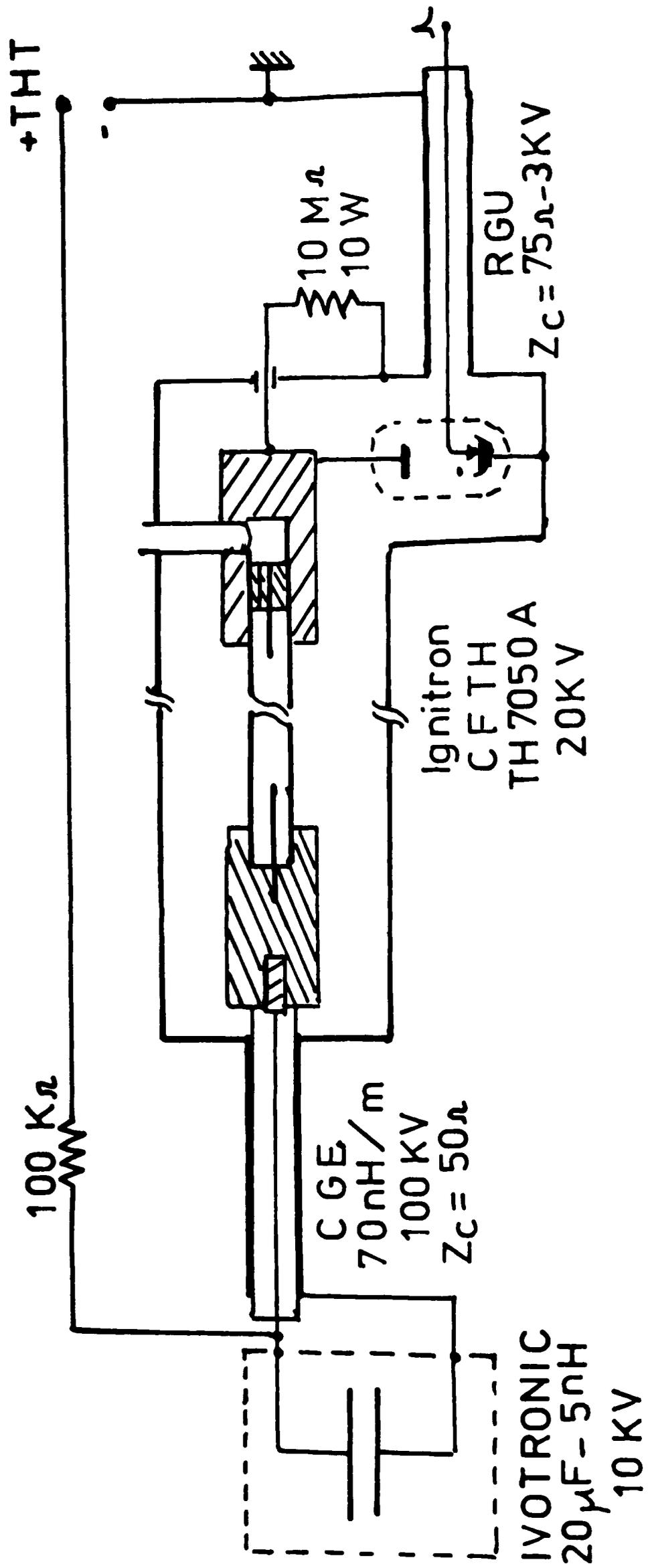


Fig C₁ - Structure coaxiale du tube photolytique

A N N E X E C

PHOTOLYSE PAR ECLAIRS

L'appareil de photolyse par éclairs a déjà été décrit antérieurement (19). Nous présenterons seulement les modifications que nous avons apportées à la structure du tube photolytique.

Afin de diminuer la durée de l'éclair, il nous a semblé nécessaire d'adopter pour le tube une structure coaxiale, seule capable de réduire la self du circuit de décharge.

Ceci est réalisé en déchargeant la capacité de 20 micro-Farads dans un circuit constitué :

- d'un câble coaxial de 50 cm de longueur,
- du tube photolytique entouré d'un réflecteur métallique,
- de l'ignitron situé dans une cage de blindage.

Le tube et l'ignitron constituent le conducteur central du circuit ; le réflecteur et le blindage de l'ignitron, le conducteur extérieur : celui-ci est relié à la tresse de masse du câble coaxial [figure C1].

La durée de l'éclair à $1/e$ est ainsi réduite à 25 micro-seconde pour une énergie de 1 000 Joules.

Fig C 2 – Photolyse par éclaircs
 D déclenchement
 LR ligne à retards
 S spectrographe à prisme HILGER WATTS E 528

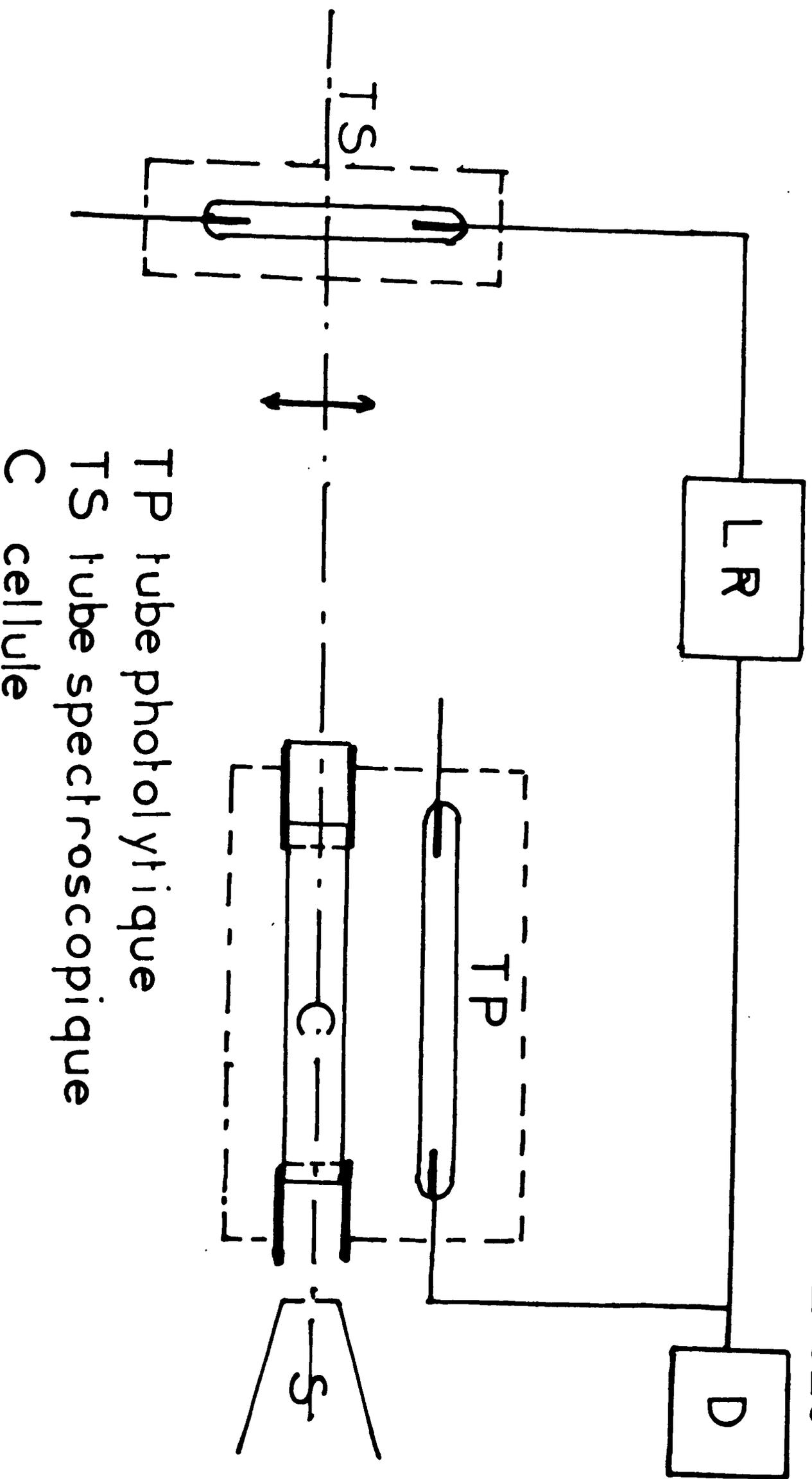
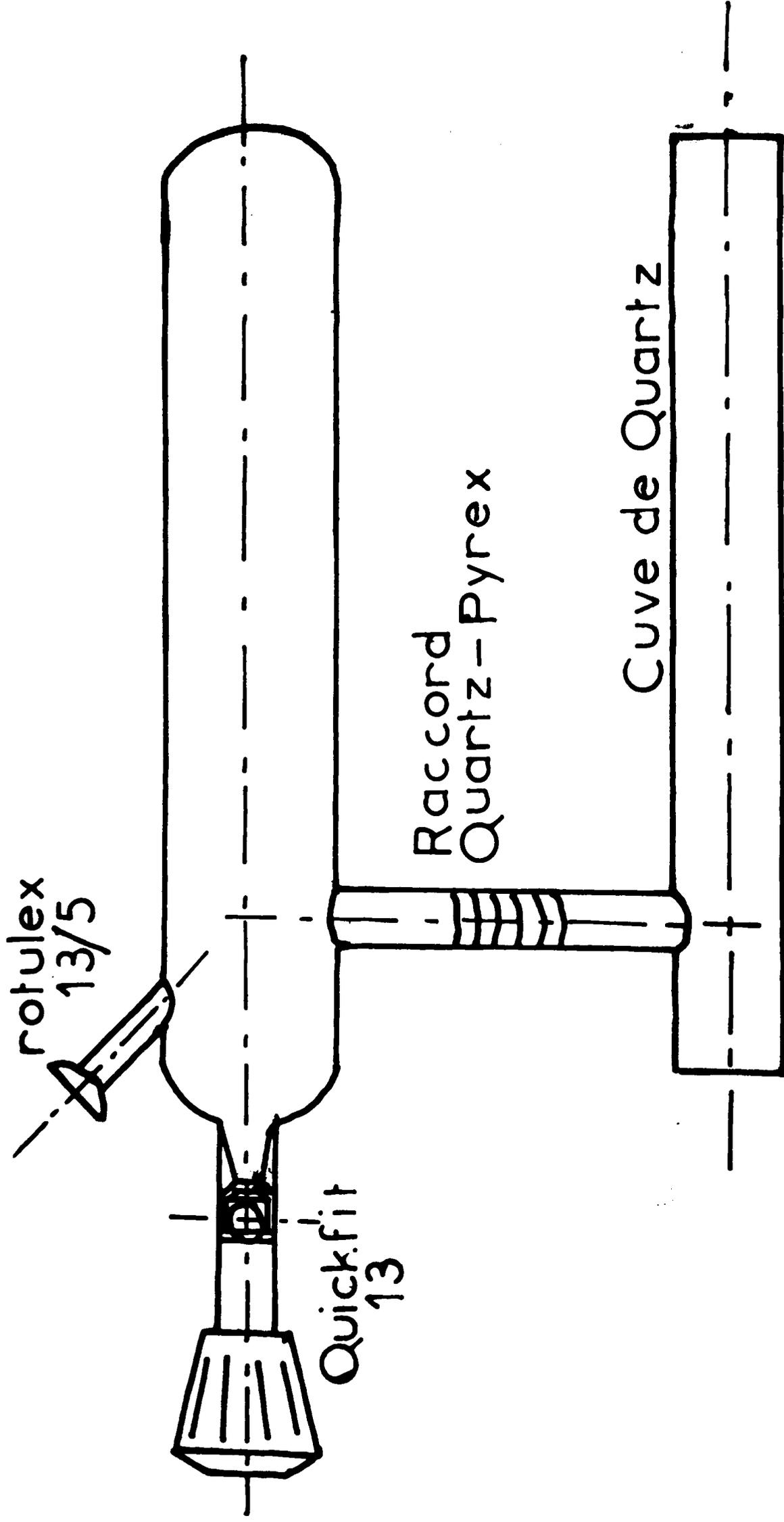


Fig C3—Cellule



Etude spectroscopique

Le tube photolytique et la cellule de mesure sont placés parallèlement dans une enceinte. Le tube spectroscopique se trouve dans l'axe de la cellule ; son faisceau est localisé sur la fente d'entrée d'un spectrographe à prisme HILGER MEDIUM QUARTZ E 528 ouvert à F/15 [figure C2].

Pour la plupart des expériences, l'énergie de l'éclair photolytique est de l'ordre de 400 J avec une durée à 1/e égale à 10 micro-seconde.

L'étalonnage des spectres est réalisé par superposition du spectre d'émission d'une lampe spectrale PHILIPS 93 145 E à vapeurs de mercure, cadmium et zinc.

Les spectres sont obtenus sur des films AGFA GEVAERT isopan record. Leurs enregistrements sont effectués à l'aide d'un microdensitomètre JOYCE.

Cellule de mesure

La cellule est constituée d'une cuve cylindrique en quartz fermée par deux faces planes soudées. Le trajet optique est de 18 cm. Parallèlement à la cuve se trouve une enceinte de pyrex qui est utilisée pour le dégazage des solutions [figure C3].

Dégazage des solutions

Les solutions sont dégazées à l'aide d'un groupe de pompage BEAUDOIN composé d'une pompe à palettes et d'une pompe à diffusion d'huile.

La pression est mesurée avec une jauge de PFENNING.

Le dégazage consiste à effectuer plusieurs fois le cycle d'opérations suivant :

- geler la solution à la température de l'azote liquide,
- faire le vide dans l'espace laissé libre au-dessus de la solution,
- fermer la cellule et réchauffer.

Nous considérons que les solutions sont correctement désaérées, après un minimum de quatre cycles consécutifs, la pression au-dessus de la solution gelée est inférieure ou égale à $3 \cdot 10^{-5}$ torr.

Produits chimiques

La diazoanthrone, le bianthronyle, la cyclohexyl-10 anthrone, le bithioxanthyle, le bixanthyle et la phénylanthrone nous ont été fournis par G. CAUQUIS et G. REVERDY du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble.

Les solvants employés sont de qualité "pour spectroscopie" d'origine

- MERCK pour le cyclohexane,
- PROLABO pour le benzène et le méthanol.

A N N E X E D

DISPOSITIF POUR L'ETUDE DES PHOTOLUMINESCENCES

Pré-irradiation

La pré-irradiation des solutions est effectuée à l'aide d'une lampe OSRAM XBO 150. L'émission peut être filtrée par une plaque de verre de 6 mm d'épaisseur laissant passer les radiations de longueur d'onde supérieure à 325 nm.

Spectres de fluorescence et d'excitation

Les spectres de fluorescence et d'excitation ont été enregistrés à l'aide, soit d'un spectrofluorimètre FOCIS MARK II, soit à l'aide d'un dispositif expérimental construit au laboratoire.

Ce dispositif est constitué d'éléments séparés qu'il est aisé d'intervertir.

Il comprend :

- une source lumineuse : lampe OSRAM XBO 150,
- un monochromateur BAUSCH et LOMB 3 694 UB pouvant être muni des réseaux BAUSCH et LOMB 4 562 AB (1 350 traits/mm) et 137 AD (2 700 traits/mm),

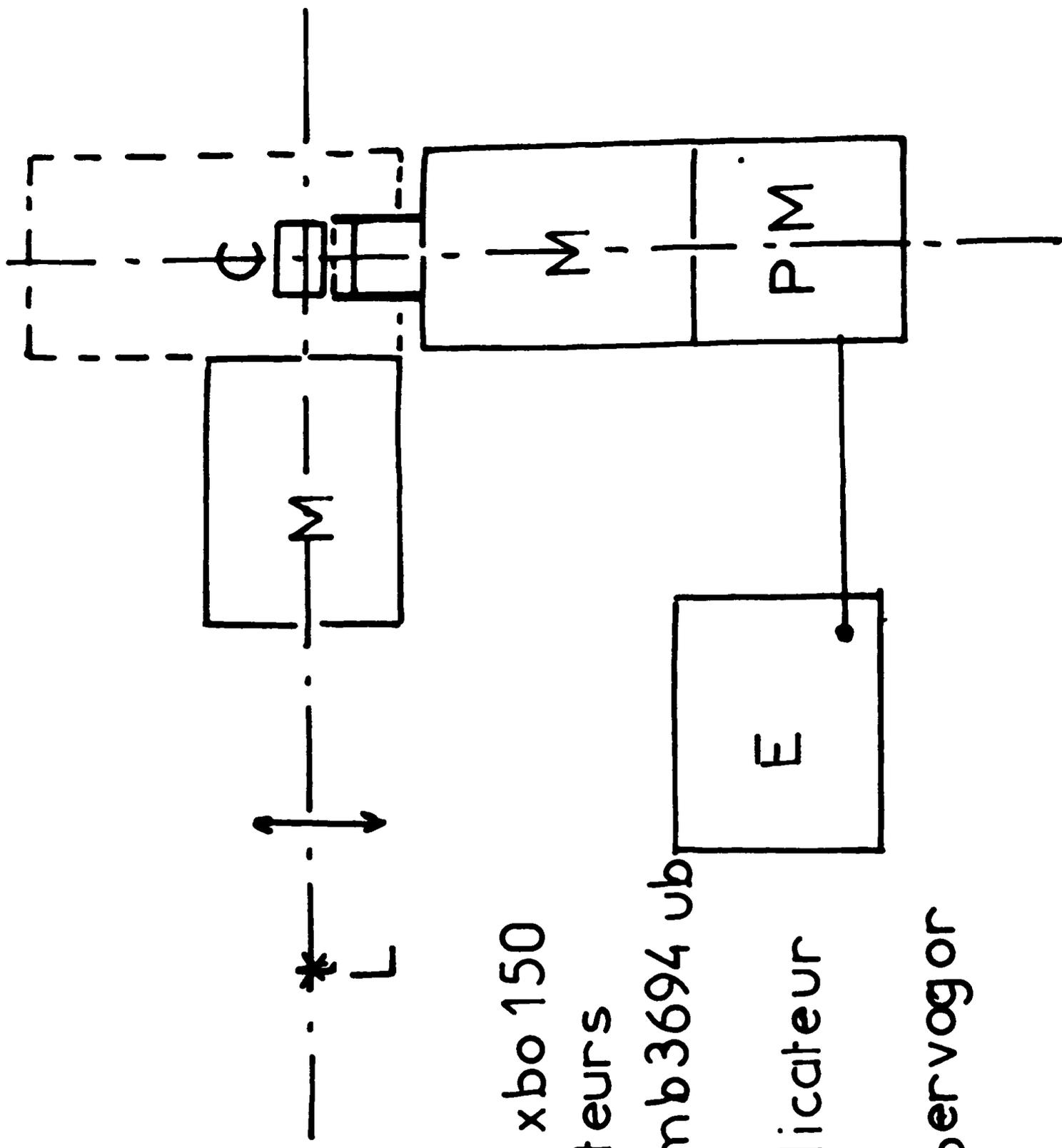


Fig D₁

L lampe Osram xbo 150

M monochromateurs

Bausch et Lomb 3694 ub

Coderg MSV

PM photomultiplicateur

RCA 1P 28

E enregistreur Servogor

C cellule

- un monochromateur CODERG MVS muni d'un réseau JOBIN et YVON (1 220 traits/mm),
- un photomultiplicateur RCA 1 P 21,
- un enregistreur SERVOTRACE.

Suivant que nous enregistrons un spectre de fluorescence ou d'excitation, le monochromateur CODERG est employé en analyseur ou en excitateur [figure D1].

Le défilement du monochromateur CODERG s'est avéré très sensible aux fluctuations de la tension du secteur ; il a fallu limiter ces dernières par l'adjonction d'un régulateur.

Produits chimiques

La diazoanthrone, le bianthronyle, la cyclohexyle-10 Anthrone, et la phénylanthrone nous ont été fournis par G. CAUQUIS et G. REVERDY.

L'anthrone MERCK est utilisée sans autre purification.

Les solvants employés sont de qualité "pour spectroscopie" d'origine

- MERCK pour le cyclohexane,
- PROLABO pour le benzène et le méthanol.

BIBLIOGRAPHIE 2^{ème} PARTIE

- 1 - Technique of organic chemistry, Interscience, vol 3, part II, 1963
- 2 - R. G. W. NORRISH, G. PORTER, Nature, (1949), 164, 658
- 3 - G. PORTER, Proc Roy Soc, (1950), 200, 284
- 4 - H. EIGEN, Disc. Faraday Soc, (1954), 17, 194
- 5 - a) G. HERZBERG, J. SHOOSMITH, Nature (London), (1959) 183, 1801
b) G. HERZBERG, Proc Roy Soc (London) Ser A, (1961), 262, 291
- 6 - A. M. TROZZOLO, W. A. GIBBONS, J. Amer. chem Soc, (1967), 89, 239
- 7 - I. MORITANI, S.I. MURAHASHI, H. ASHITAKA, K. KIMURA, H. TSUBOMURA, J. Amer chem Soc, (1968), 90 : 21, 5918
- 8 - Y. YAMAMOTO, I. MORITANI, Y. MAEDA, S. I. MURAHASHI, Tetrahedron (1970), 26, 251
- 9 - G. CAUQUIS, G. REVERDY, Tetrahedron Letters, (1967), 16, 1493
- 10 - G. REVERDY, Doctorat es Sciences Physiques, n° AO 8438, Grenoble 1970
- 11 - J. W. PAVLIK, These Washington D. C. 20 006 (1970)
- 12 - L. CHAPMAN, D. C. HECKERT, J. W. REASONER et S. P. THACKABERRY, J. Amer chem Soc, (1966), 88, 5550
- 13 - A. SCHONBERG, A. MUSTAFA, J. chem Soc, (1944), 67

- 14 - a) Y. BANSHO, K. NUKADA, Bull chem Soc Japan, (1960), 33, 579
b) K. NUKADA, Y. BANSHO, Ibid, (1953), 26, 454
- 15 - a) T. TAKEMURA, H. BABA, Tetrahedron, (1968), 24, 5311
b) H. BABA, T. TAKEMURA, Tetrahedron, (1968), 24, 4779
- 16 - a) G. LOEBER, Acta chim Hung, (1964), 40, 9
b) G. LOEBER, Z Wiss Photogr Photophysik Photochem, (1965), 59, 20
c) G. LOEBER, Z Physik chem Neue Folge, (1967), 54, 73
- 17 - N. KANAMARU, S. NAGAKURA, J. Amer chem Soc, (1968), 90 (25), 6905
- 18 - a) S. A. CARLSON, D. M. HERCULES, J. Am chem Soc, (1971), 93 (22), 5611
b) S. A. CARLSON, D. M. HERCULES, Photochem Photobiol, (1973), 17, 123
c) S. A. CARLSON, D. M. HERCULES, Anal chem, (1973), 45, 1794
d) D. M. HERCULES et S. A. CARLSON, Anal chem, (1974), 46, 674
- 19 - J. P. MARTEEL, These 3e cycle Lille 1970
- 20 - P. BOURLET, P. DEVOLDER, J. P. MARTEEL et P. GOUDMAND, CR Acad Sc Paris, (1973), 277, série C, 327
- 21 - P. BOURLET, P. DEVOLDER et P. GOUDMAND, CR Acad Sc Paris, (1972), 275, série C, 1161
- 22 - N. FILIPESCU et J. W. PAVLIK, J. chem Soc, (1970), C, 1851
- 23 - N. KANAMARU et S. NAGAKURA, Bull chem Soc Japan, (1966), 39, 1355
- 24 - G. PORTER et F. WILKINSON, Trans Faraday Soc, (1961), 57, 1686
- 25 - J. C. FLEMING, et H. SHECHTER, J. Org chem, (1969), 34, 1962
- 26 - J. P. MARTEEL, P. DECOCK, P. GOUDMAND et P. DEVOLDER, Bull Soc chim, (1975), n° 7, 8, 1767

- 27 - E. J. LAND, Progress in reaction kinetics, (1965), 3, 369
- 28 - G. PORTER et B. WARD, J chem Phys, (1964), 61, 1517
- 29 - L. GRAJEAR et S. LEACH, J chem Phys, (1963), 60, 1523
- 30 - J. BAUDET et G. BERTHIER, J chim Phys, (1963), 60, 1161
- 31 - C. BRAUCIARD-LARCHER, E. MIGIRDIAJAN et J. BAUDET, Chem Phys, (1973), 2, 95
- 32 - TING LI CHU et S. I. WEISSMAN, J chem Phys, (1954), 22, 21
- 33 - G. PORTER et E. STRACHAN, Trans Faraday Soc, (1958), 54, 1595
- 34 - P. DEVOLDER et P. GOUDMAND, CR Acad Sc Paris, (1974), 279, série C, 1001
- 35 - A. STREITWIESER, Molecular orbital theory for organic chemists, chap 5, John Wiley and Sons, (1961)
- 36 - I. B. BERLMAN, Handbook of fluorescence spectra, Academic Press, (1965)
- 37 - H. MAUSER et G. GAUGLITZ, Chem Ber, (1973), 106, 1985
- 38 - M. HOSKINO, K. KIMURA et M. IMAMURA, Chem Phys Letters, (1973), 20, 193
- 39 - N. KANAMARU et S. NAGAKURA, J. Am chem Soc, (1968), 90, 6905
- 40 - a) J. B. BIRKS, Photophysics of aromatic molecules, Wiley Interscience.
b) M. D. SEVILLA et G. WINCOW, J. Phys chem, (1968), 72, 3645

- 41 - H. H. JAFFE et M. ORCHIN, Theory and applications of ultraviolet spectroscopy, p 290 et 326, John Wiley and Sons, (1962)
- 42 - J. B. BIRKS et D. J. DYSON, Proc Roy Soc London, (1963), A 275, 143
- 43 - A. D. Mc LACHLAN, Mol Phys, (1960), 3, 233
- 44 - T. D. S. HAMILTON, Photochem Photobiol, (1964), 3, 153
- 45 - T. AZUMI et S. P. Mc GLYNN, J chem Phys, (1962), 37 (10), 2413

IIIème PARTIE

Chapitre VI

C H A P I T R E VI

RAPPEL DE QUELQUES NOTIONS THEORIQUES

SUR L'EMISSION DE LUMIERE DANS LES CRISTAUX

Des travaux récents accomplis ces dernières années (1) (2)(3) ont mis en évidence l'existence, dans certains cristaux, d'états excités qui correspondent à la création de paires électrons-trous liées : ce sont des excitons. Ces états peuvent se rencontrer dans diverses sortes de cristaux ioniques, moléculaires, covalents. J. FRENKEL qui le premier, a prévu la formation possible d'excitons et G. H. WANNIER ont développé chacun et sans base expérimentale un modèle qui s'applique à l'un ou l'autre de ces cristaux. G. H. WANNIER (4) traite le cas d'un exciton de rayon grand par rapport à la dimension de la cellule élémentaire. J. FRENKEL (5), au contraire, examine le cas où l'exciton est petit ou de l'ordre de grandeur de la cellule élémentaire. Les travaux théoriques plus récents de R. J. ELLIOT (6), H. HAKEN (7) et G. DRESSELHAUS (8) ont été confirmés par l'expérience (9).

Avant d'aborder la partie purement expérimentale de ce travail IIIe partie, chapitre VII, nous rappellerons quelques résultats de la théorie de l'exciton.

I - THEORIE DE L'EXCITON DELOCALISE

Il n'est pas nécessaire pour la suite de ce travail, de connaître de façon rigoureuse les développements récents de la théorie de l'exciton. Nous utiliserons donc le modèle simple de N. F. MOTT (10) : l'électron est soumis au potentiel $-e^2/\epsilon r$ où ϵ est la constante diélectrique et r la distance électron-trou. Il en résulte une équation de SCHRODINGER de la forme

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_e} \nabla^2 + \frac{e^2}{\epsilon r} \right) \Psi = E \Psi \quad (I - 1)$$

où Ψ est une fonction d'onde excitonique et μ_e la masse effective de l'exciton donnée par la relation

$$\mu_e = \frac{m_h m_e}{m_h + m_e} \quad (I - 2)$$

où m_h et m_e sont respectivement les masses effectives du trou et de l'électron.

Les états d'énergie quantifiés sont alors donnés par l'expression

$$E_b = E - E_c = - \frac{e^4 \mu_e}{2 \hbar^2} \frac{1}{n^2 \epsilon^2} \quad (I - 3)$$

où E_b est l'énergie de liaison de l'exciton ; E_c est l'énergie d'un électron au bas de la bande de conduction ; n est le nombre quantique excitonique.

Nous obtenons donc un spectre dit "hydrogénéoïde" et nous pouvons transformer la relation I - 3 sous la forme :

$$\frac{E}{Ch} = \frac{Ec}{Ch} - \frac{Re}{n^2} \quad (I - 4)$$

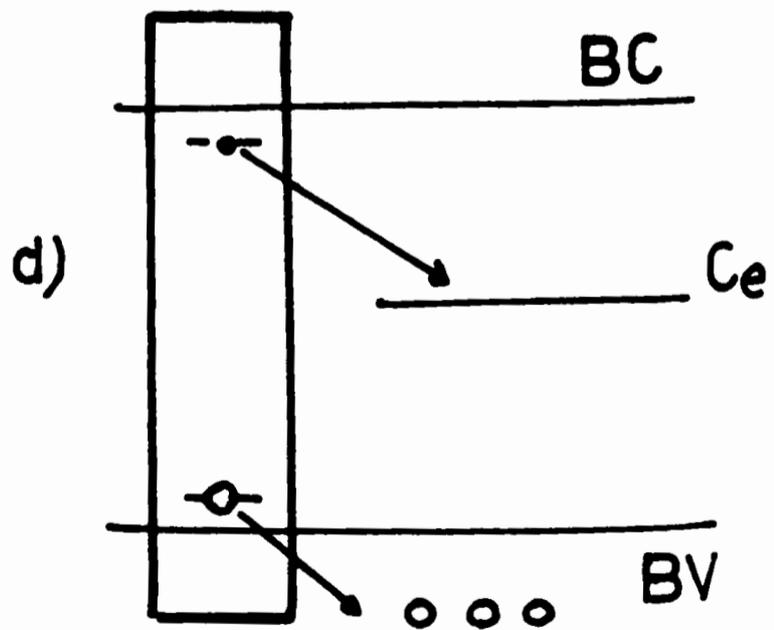
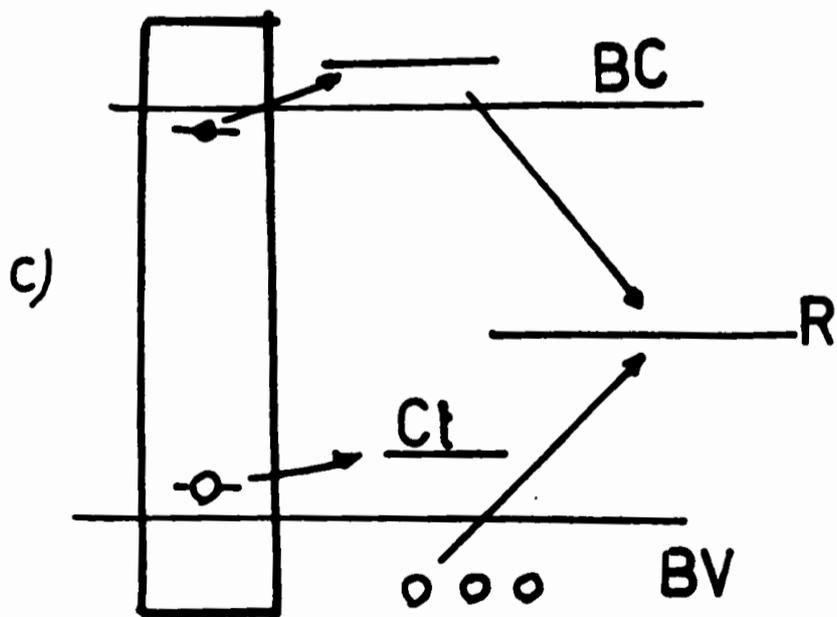
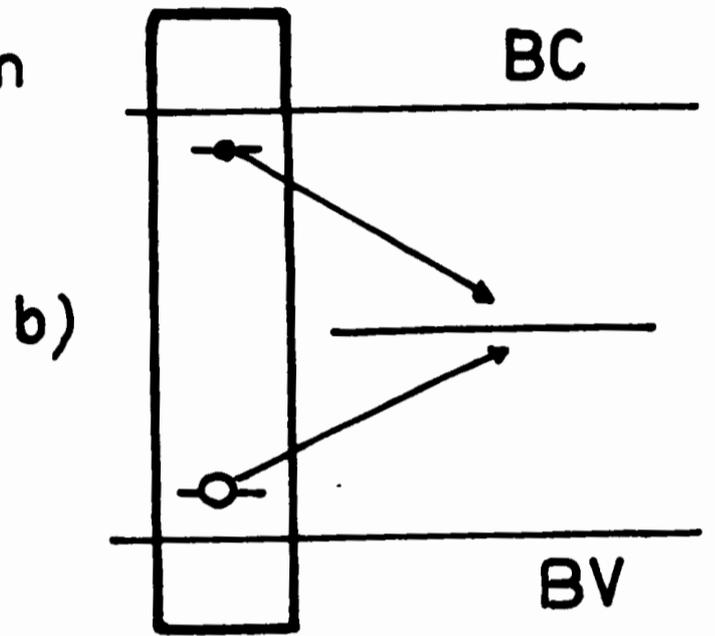
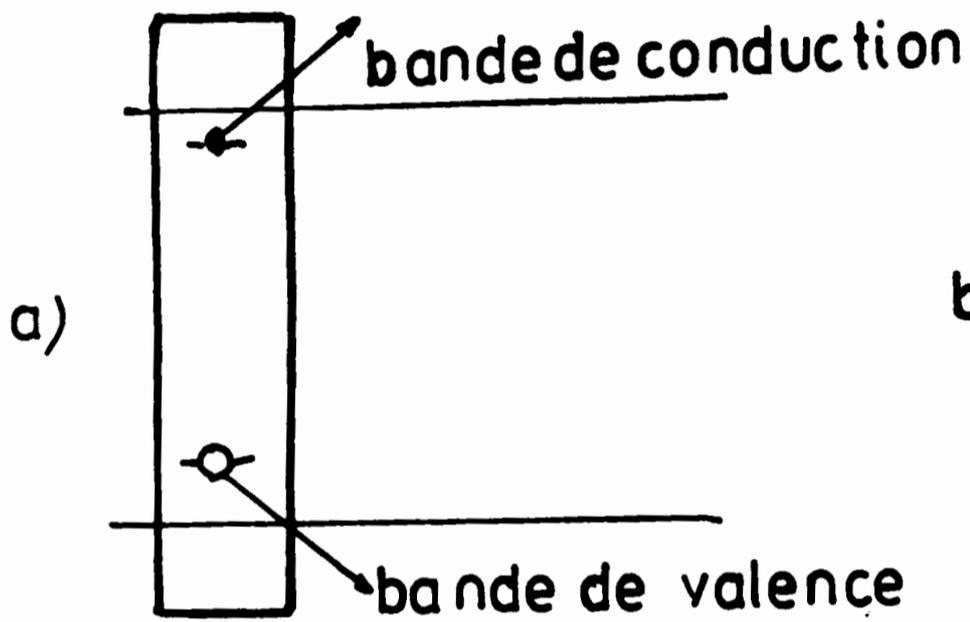
où Re est la constante de RYDBERG excitonique donnée par la relation :

$$Re = \frac{R \mu_e}{\epsilon^2 m_0} \quad (I - 5)$$

où R est la constante de RYDBERG atomique et m_0 la masse de l'électron dans le vide.

On obtient un spectre de raies dont les intensités d'oscillateur ont été calculées par H. HAKEN (7), R. J. ELLIOT (8) et G. DRESSELHAUS (9).

FIGURE 1



II - RECOMBINAISON ou DISSOCIATION DE L'EXCITON

Jusqu'à présent, aucune expérience n'a pu mettre en évidence d'une façon certaine une diffusion de l'exciton. Les expériences de M. BALKANSKI et I. BROSER (11), de G. DIEMER et W. HOOGENSTRAATEN (12) ne se sont pas révélées concluantes et leur interprétation a été contredite par J. W. ALLEN (13). Ce dernier donne une durée de vie de l'exciton de 10^{-9} seconde. S. NIKITINE (14), à partir de la largeur des raies excitoniques dans la cuprite, donne un temps de relaxation de 10^{-13} seconde.

Dans les différents mécanismes qui seront présentés, nous envisagerons cependant la possibilité d'une diffusion de l'exciton. Nous pouvons envisager quatre types possibles de destruction de l'exciton (15, 16) :

1) Une dissociation pure et simple avec apparition d'un trou libre et d'un électron libre (figure Ia).

2) Une recombinaison pure et simple (radiative ou non) de l'électron et du trou (figure Ib). L'exciton perd alors son énergie qui peut se transformer en énergie lumineuse (recombinaison radiative) ou thermique (émission de phonons) ou servir à ioniser un centre.

3) Une dissociation avec piègeage du porteur majoritaire
La (figure Ic) montre ce mécanisme dans le cas d'un semi-conducteur de type p : le trou est piégé en C_t et l'électron devenu libre se recombine avec un porteur majoritaire.

4) Une dissociation sur un centre C_e qui piège le porteur minoritaire (figure Id). La conséquence en est une augmentation des porteurs majoritaires.

Le deuxième mécanisme est assez simple à interpréter physiquement ; les trois autres le sont moins car il faut, pour qu'il y ait dissociation, un apport d'énergie dont il faut préciser la provenance. Nous distinguerons trois facteurs susceptibles de provoquer un apport d'énergie.

- 1 - Dissociation par les phonons

Seuls les phonons optiques peuvent dissocier les excitons ayant une faible énergie cinétique (13). Les phonons acoustiques ne peuvent alors dissocier que les excitons ayant une énergie cinétique plus grande que leur énergie de liaison. A. A. LIPNIK (17) et B. GOODMAN et O. S. OEN (18) ont calculé, dans le cas de l'interaction avec les phonons acoustiques que l'exciton à une durée de 10^{-11} seconde à température ordinaire.

- 2 - Dissociation par interaction des excitons (19, 20)

Dans les cristaux moléculaires, le processus de dissociation dans lequel un exciton cède son énergie à un autre exciton afin que celui-ci se dissocie, peut se produire. S. I. CHOI et S. A. RICE (19) ont trouvé que dans de l'antracène, la vitesse de dissociation de l'exciton est de la forme

$$\frac{dn}{dt} \sim - \frac{n^2}{Na^6} \times 10^{17} \text{ sec}^{-1} \quad (\text{I} - 6)$$

où n est le nombre d'excitons, N le nombre de cellules élémentaires du cristal et a la constante du réseau.

- 3 - Dissociation par les impuretés ou ionisation de celles-ci

D'après R. S. KNOX (21), une dissociation simple de l'exciton sur un centre d'impureté est peu probable. Si le choc est élastique, l'énergie cinétique de l'exciton, qui est faible, peut difficilement servir à la dissociation. Si le choc est inélastique, il faut imaginer que l'impureté à l'état excité donne son énergie à l'exciton. Il est plus normal de supposer que dans le cas où les impuretés sont présentes, celles-ci peuvent être ionisées grâce à l'énergie supplémentaire fournie par les excitons. De nombreuses études ont été faites dans ce domaine (22 à 26).

Chapitre VII

C H A P I T R E V I I

LUMINESCENCE DE COURTE DUREE DES SOLIDES

TRANSPARENTS VITREUX IRRADIES PAR UN LASER A RUBIS DECLENCHE

Dans les dernières années, on a accordé une attention particulière à l'étude de l'interaction entre les faisceaux lasers et les matériaux vitreux transparents (27 à 32). L'impact du faisceau laser intense sur la surface des verres provoque l'apparition d'une luminescence (31, 32).

Nous avons étudié la luminescence qui se produit dans certains matériaux vitreux transparents tels que le quartz, la silice de synthèse et le polystyrène (33, 34). Cette étude a été faite par deux méthodes soit cinétique, soit spectroscopique.

I - ETUDE CINETIQUE (33)

Les épreuves pour cette étude ont été confectionnées en silice de synthèse, quarts, "pyrex", plexiglas et polystyrène.

Le dispositif expérimental a été étudié dans l'annexe E. Nous avons travaillé soit à température ambiante, soit à basse température.

MATERIAU	Domaine Spectral B	Domaine Spectral C	Durée B nS	Durée B+C nS	I _B mV	I _C mV
Silice de synthèse	3500 - 8000	6700 - 7150	180	750	1000	236
Quartz	3500 - 8000	6800 - 7250	180	700	900	220
Verre	6750 - 7050	6850 - 7000	180	1200	100	6
Plexiglass	6450 - 7150	6850 - 7050	180	1250	100	25

RESULTATS EXPERIMENTAUX

FIGURE 3 - CINETIQUE DE LA LUMINESCENCE DU QUARTZ A 77 K

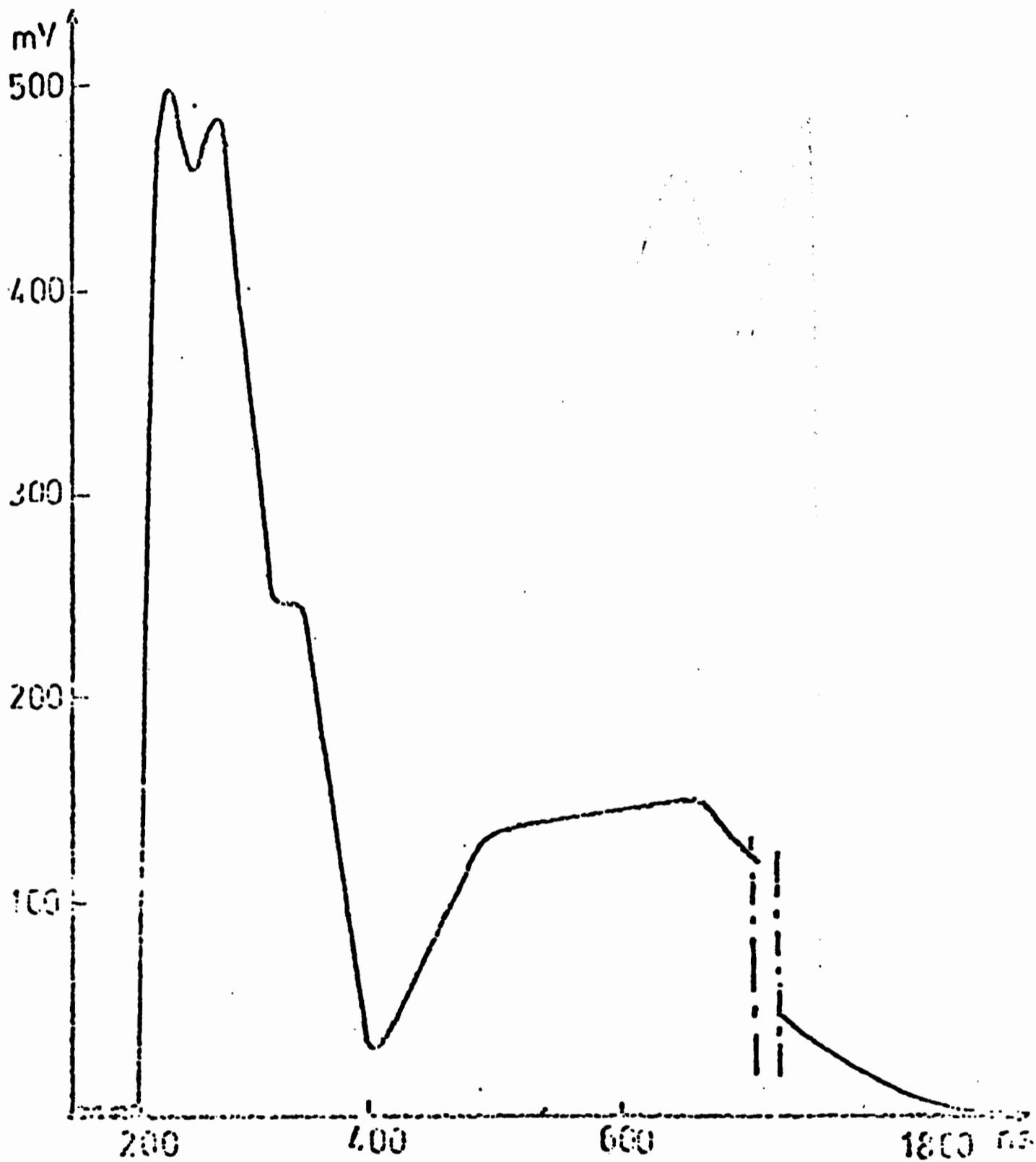
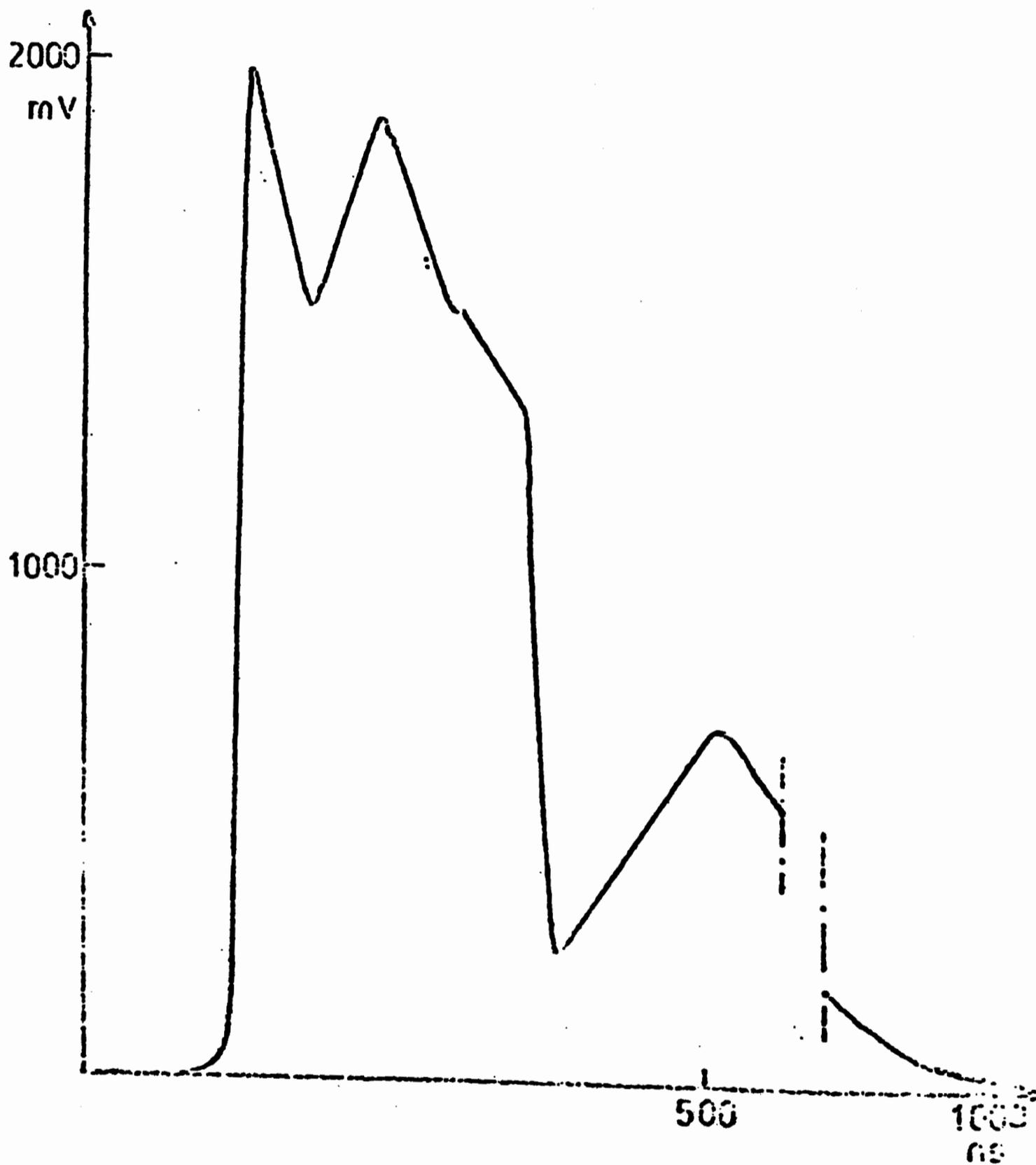


FIGURE 4 - CINETIQUE DE LA LUMINESCENCE DU POLYSTYRENE A 77 K



1) Résultats expérimentaux

a) A température ambiante

On observe, à température ambiante, dans tous les cas un phénomène d'allure identique, représenté par la figure 2 ,

- Après excitation par la raie à $6\ 943\ \text{Å}$, on observe une émission intense B apparaissant après une période d'induction (A) d'une durée de 120 ns en général. La durée de l'émission (B) varie de 140 à 180 ns et son intensité relative dans des proportions de 1 à 10 suivant les matériaux utilisés. A la suite de (B) apparaît une luminescence rémanente (C) d'une durée de vie de 500 à 1 200 ns, d'intensité relative beaucoup plus faible que (A) et variant dans des proportions de 1 à 50 avec la substance transparente utilisée.

- Les émissions sont diffusées dans un domaine de longueur d'onde très large autour de la raie excitative. Pour la fluorescence (B), la largeur du domaine spectral varie entre 3 500 et 8 000 Å pour la silice de synthèse et le quartz, de 6 750 à 7 050 Å pour le verre et de 6 450 à 7 150 Å pour le "plexi-glass". Le domaine d'émission de la fluorescence (C) suit les mêmes caractéristiques mais est plus étroit.

Un échantillon caractéristique de ces résultats est représenté sur le tableau 1.

b) A basse température

Nous avons étudié à basse température (77 K), deux matériaux, le quartz et le polystyrène. Les cinétiques sont données par les figures 3 et 4.

	cal. mV	cal. nS	Durée B nS	Durée B+C nS	Intensité B mV	Intensité C mV
Verre 57 cm	20	200	140	1400	120	40
Verre 95 cm	10	200	180	1200	100	
Verre 218 cm	10	200	180	1100	100	
Laser 218 cm	10	200	60			

ETUDE DE LA LUMINESCENCE DU VERRE A 6943 ° Å SUIVANT LA DISTANCE CIBLE - SOURCE

On observe un phénomène d'allure semblable à celui à température ambiante, excepté que le domaine (C) a une durée de vie plus longue.

2) Interprétation

Ces observations auraient pu être attribuées, a priori :

- a) La fluorescence (B) serait l'émission du laser observée après une période d'induction (A) due à la constante de temps de notre système d'analyse.
- b) La fluorescence (C) serait dans cette hypothèse due soit à la fluorescence du rubis, soit à la luminescence de la lampe à éclairs du laser.

Ces hypothèses peuvent être éliminées pour les raisons suivantes :

La constante de temps de notre système d'enregistrement est inférieur à 20 ns ; ce qui exclut l'hypothèse (a).

La largeur du signal observée avec le même système est de l'ordre de 50 ns (35).

Les hypothèses (b) peuvent être éliminées car, d'une part l'aspect du phénomène observé est indépendant de la distance cible-source [tableau 2] , et d'autre part, parce que les caractéristiques cinétiques de la fluorescence du rubis et de la lumière émise par la lampe éclair sont supérieures à la milliseconde.

En général, les fluorescences observées dans les milieux vitreux sont dues à l'excitation d'un atome, impureté de la substance transparente (36) et les caractéristiques de l'émission sont fonction de ces centres et non de la lumière excitatrice. Il n'en est pas de même dans les expériences décrites ci-dessus. On peut étayer cette hypothèse, par le fait que des matériaux de composition totalement différente donnent des fluorescences analogues dont les intensités sont d'autant plus importantes que la substance transparente est pure.

II - ETUDE SPECTROSCOPIQUE (34)

Nous avons travaillé à la température de l'azote liquide soit 77 K. Les éprouves étudiées ont été confectionnées soit en quartz, soit en polystyrène.

1) Résultats expérimentaux

L'émission lumineuse a été enregistrée soit avec un spectrographe HILGER WATTS MEDIUM QUARTZ E 528 ouvert à f/15, soit avec un appareil plus dispersif, le spectrographe JARREL ASH CZERNEY TURNER équipé d'un réseau plan de 1 180 traits/mm.

a) Etude avec le spectrographe HILGER WATTS.

Nous avons obtenu deux séries de raies disposées de part et d'autre de la raie excitative à 6 943 Å.

FIG5- Spectre d'émission
Quartz à 77 K

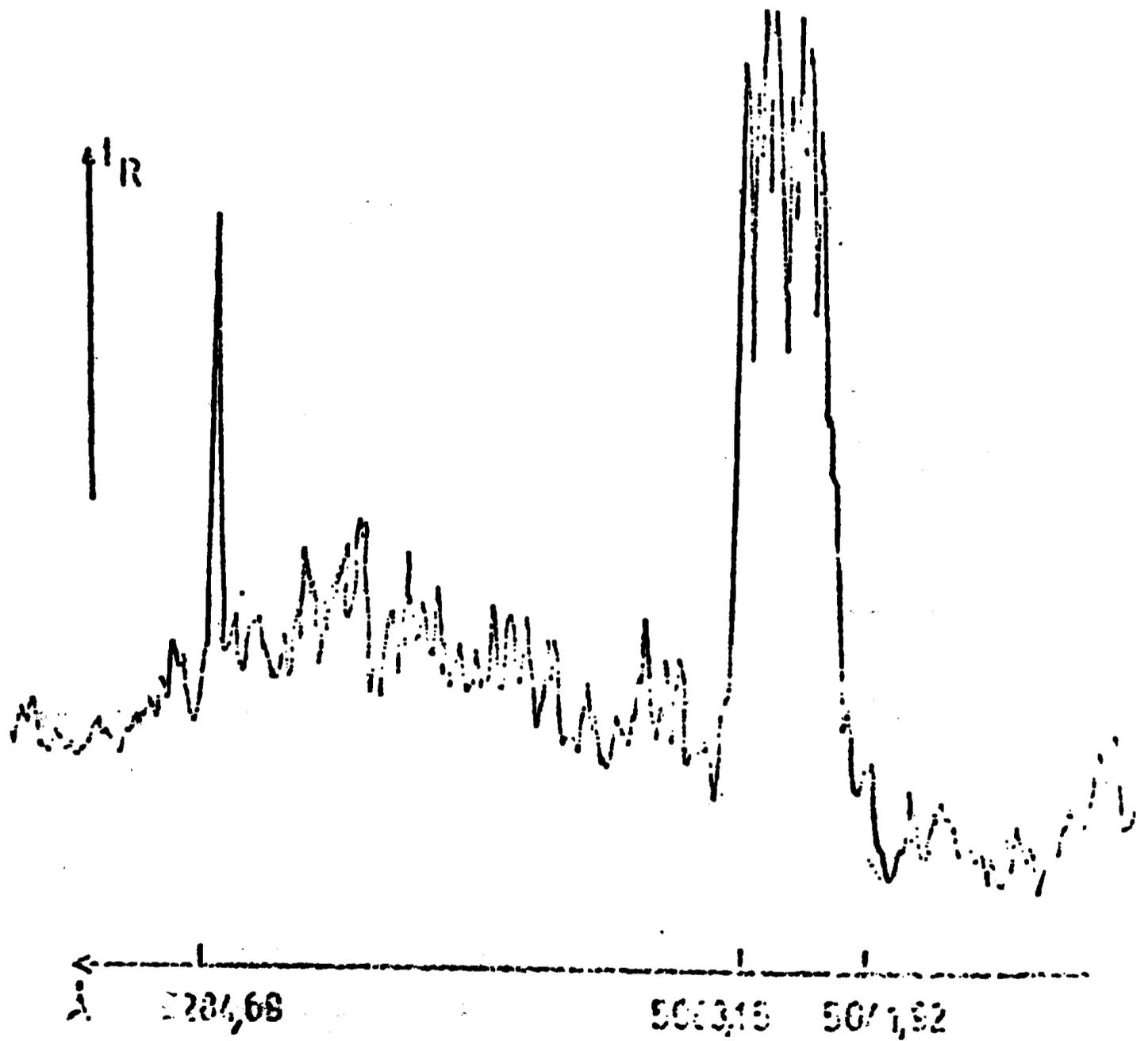
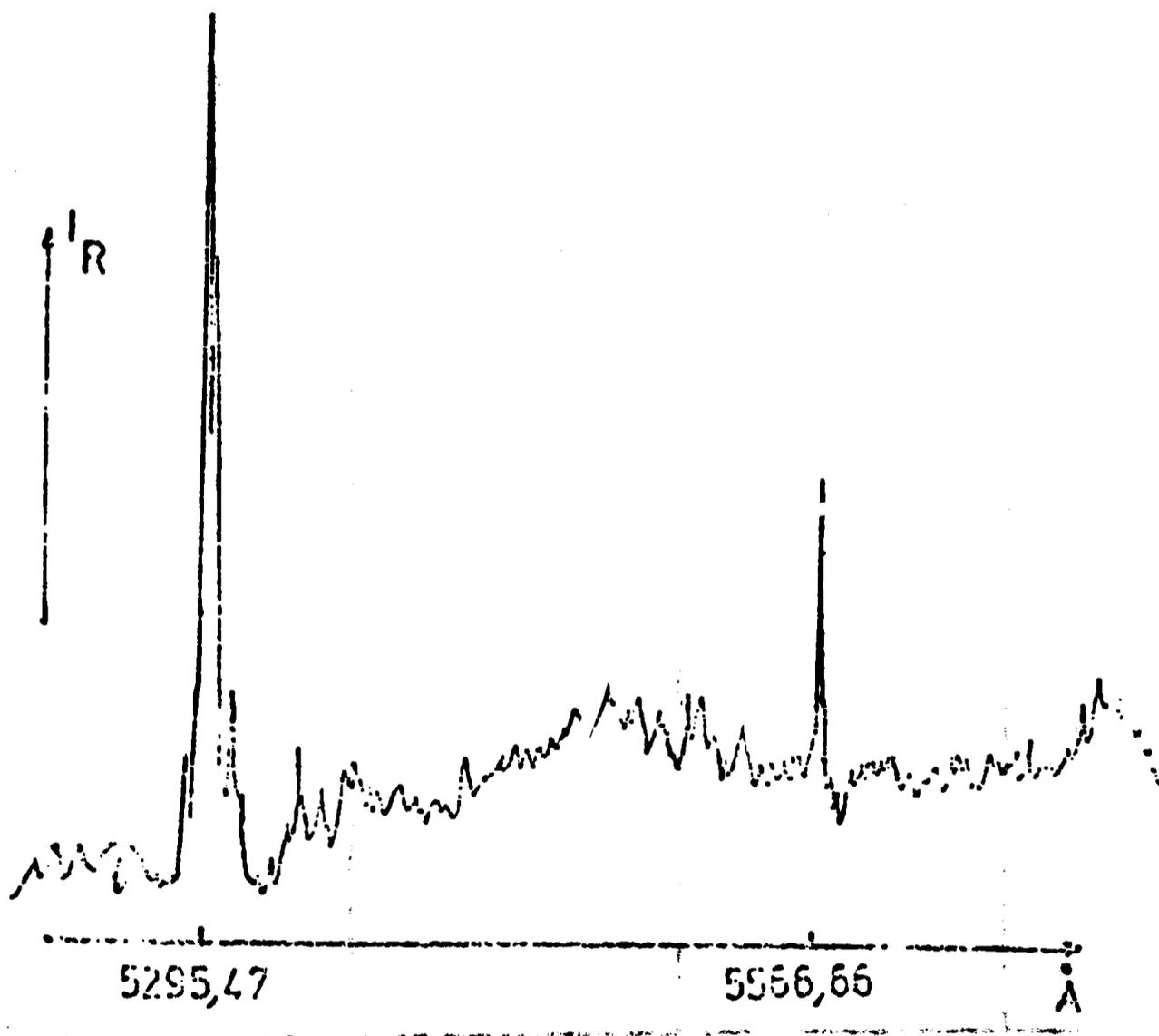


FIG 6 - Spectre d'émission
Polystyrène à 77 K



QUARTZ	POLYSTYRENE	QUARTZ	POLYSTYRENE
4298,11		5953,80	5954,68
4393,56		6268,87	
4398,95		6273,44	
4400,61	4406,11	6285,99	6283,71
4408,08	4414,28	6290,45	6287,78
4411,88		6306,22	6297,76
		6312,03	6305,10
5041,92		6318,26	6315,10
5048,19			6321,10
5051,88			6327,43
5055,03		6552,31	
5059,76	5061,49		
5063,81	5067,13	6611,24	
5066,40	5069,95		
5069,72	5078,82	6789,69	
5072,46	5083,34		
5075,12		7600,91	
5080,51		7608,03	
5088,15		7612,59	
		7629,78	
5284,69	5295,47	7635,42	
		7647,62	
5547,61	5566,66	7651,60	
5751,90		7977,74	

RAIES D'EMISSION EN Å DU QUARTZ ET DU POLYSTYRENE A 77 K

b) Etude avec le spectrographe JARREL ASH.

On observe un nombre très important de raies dont certaines ont une forte intensité relative [figures 5 et 6].

Les enregistrements microdensitométriques, effectués au microdensitomètre JOYCE sont représentés, soit par la figure 5 pour le quartz, soit par la figure 6 pour le polystyrène.

Le tableau 3 donne les valeurs comparatives des longueurs d'ondes des raies d'émission de ces deux matériaux transparents.

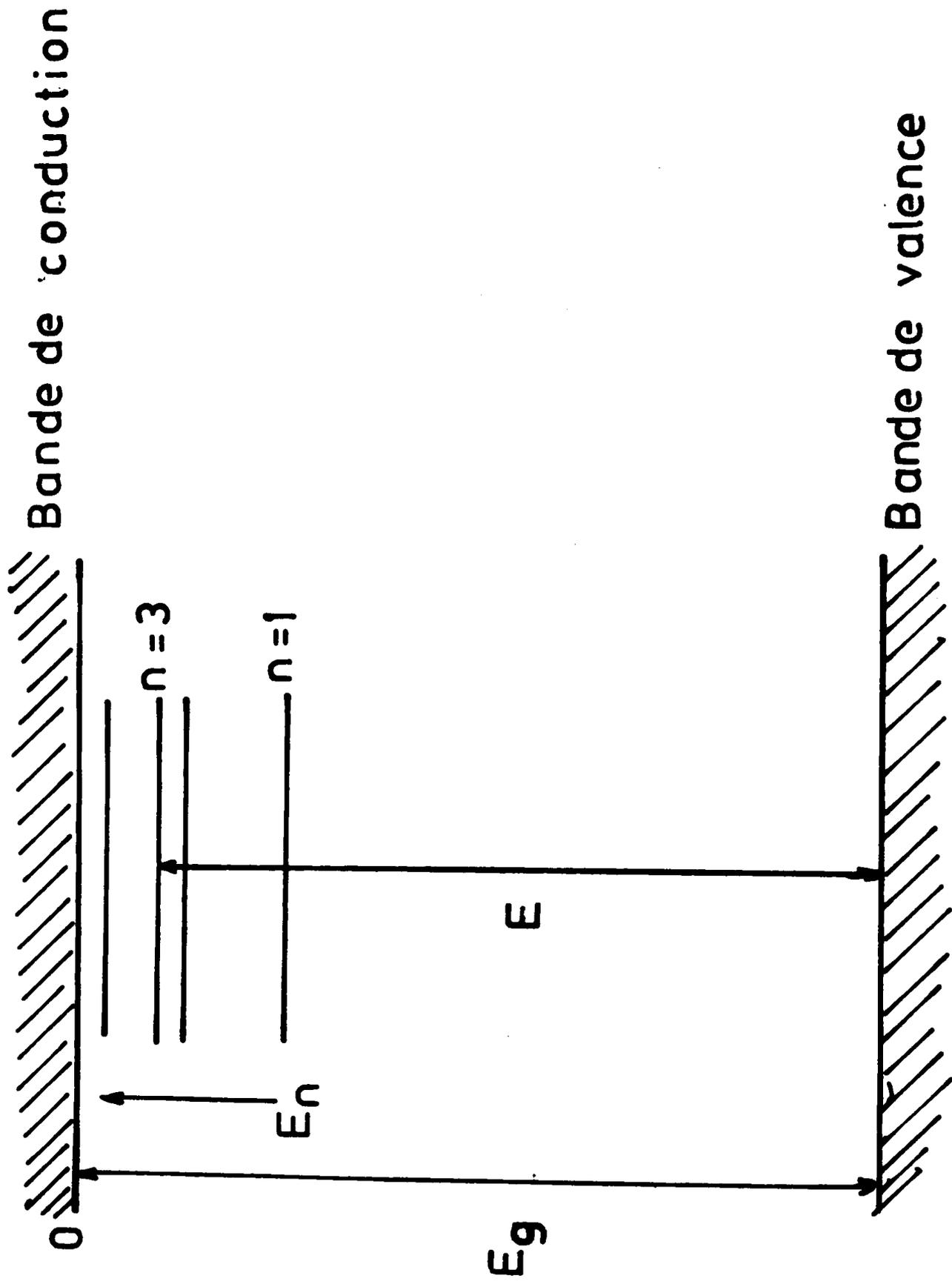
2) Interprétation

Un solide transparent vitreux, pour des photons de fréquence de faible intensité, peut absorber simultanément un ou plusieurs photons dont la somme des énergies est supérieure à l'énergie d'activation E_g , lorsque la densité de photons est très forte (37, 38, 10).

Une telle absorption a déjà été étudiée par plusieurs auteurs (39, 40, 41, 42, 43). S. NIKITINE (41) a étudié la luminescence de CuCl à 4,2 K excité par un laser à rubis déclenché. Cette luminescence a été attribuée à une absorption simultanée de deux photons et à une modification du réseau cristallin pendant le passage de l'éclair.

D'autre part, nous savons qu'une paire électron-trou prend naissance lors de l'absorption d'un ou de plusieurs photons d'énergie supérieure à l'énergie d'activation E_g (44, 45, 46).

FIG 7 – Schéma énergétique excitonique



La paire formée par un trou et un électron lié est connu sous le nom d'exciton. J. FRENKEL (47, 48) a proposé pour l'exciton le schéma énergétique représenté par la [figure 7], soit un électron de la bande de conduction d'un cristal et un trou de sa bande de valence. Ils sont attirés l'un vers l'autre par un champ coulombien de potentiel $V = - e^2/\epsilon r$, où r est la distance entre les deux particules et ϵ , une constante diélectrique. Si ϵ est indépendant de r , ce potentiel est exactement le potentiel coulombien divisé par la constante diélectrique ; et l'exciton possède des états liés, d'énergie totale inférieure à celle de la limite supérieure de la bande de conduction. Ce problème est analogue à celui de l'atome d'hydrogène et à celui des niveaux donneurs et accepteurs. Les niveaux d'énergie correspondants, rapportés à la limite inférieure de la bande de conduction, sont donnés par la formule de RYDBERG

$$E_n = - \frac{2\pi^2 m_r e^4}{\epsilon^2 h^2} \times \frac{1}{n^2}$$

m_r : masse réduite de l'électron

Il est difficile de produire des concentrations d'excitons assez importantes pour qu'on puisse observer directement les transitions entre leurs différents niveaux, mais il est possible d'observer les transitions entre le niveau supérieur de la bande de valence et un niveau donné d'exciton.

L'énergie correspondante est de la forme $h\nu = E_g + E_n$, où E_g est l'énergie d'activation, et E_n l'énergie de l'exciton rapportée à la limite inférieure de la bande de conduction.

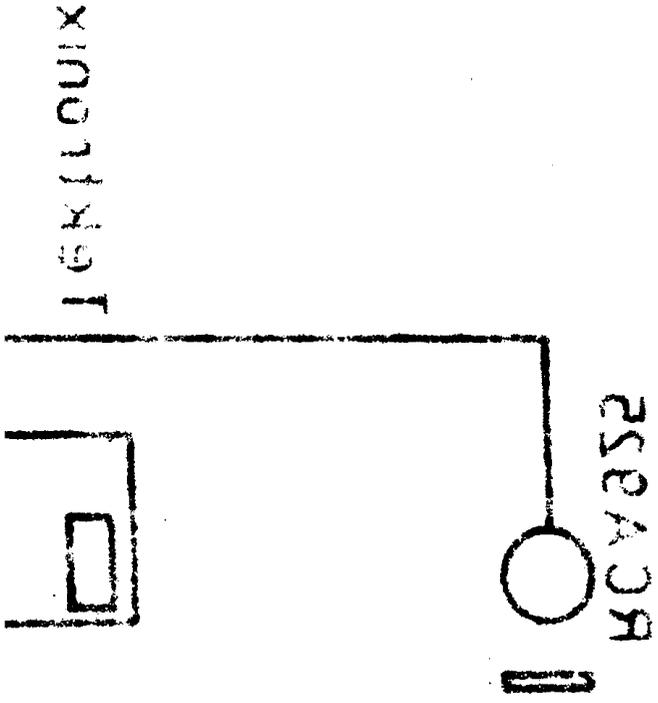
On connaît un cristal dont le spectre d'excitons satisfait à cette relation ; c'est l'oxyde de Cuivre Cu_2O , à basse température, avec lequel E. F. GROSS (49) et ses collaborateurs ont obtenu des raies d'absorption optique dont les positions s'accordent d'une manière étonnante avec la formule de RYDBERG.

La destruction d'un exciton, c'est-à-dire la recombinaison d'un trou et d'un électron lié, peut libérer une énergie $E = E_g + E_n$. De plus sous l'effet du rayonnement laser, nous avons un déplacement des atomes dans le réseau et création d'un réseau d'ordre supérieur. Le réarrangement des atomes et du réseau va libérer une certaine énergie.

On peut attribuer la structure du spectre étendue de raies à la libération d'énergie due au déplacement des atomes et les raies les plus importantes à l'énergie due aux excitons. Nous pouvons alors interpréter les spectres par le modèle suivant :

- a) absorption multiphonique d'où création d'excitons et déplacement d'atomes.
- b) destruction des excitons et réarrangement du réseau, d'où libération d'énergie (réarrangement dans le sens désordre \rightarrow ordre).

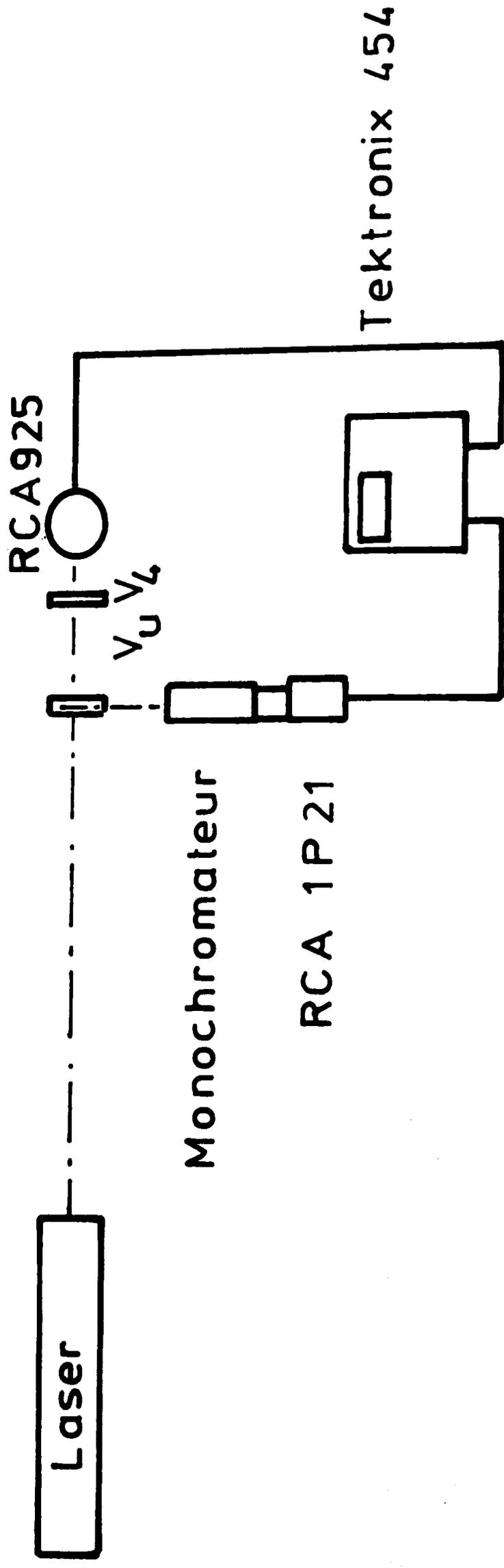
1	2	3	4
Absorption multiphotonique	Création d'excitons	Destruction des excitons	Structure vibrationnelle raies prédominantes
	Déplacement d'atomes	Réarrangement du réseau	Structure vibrationnelle du spectre étendue de raies



Annexe et Bibliographie

1926

FIG E 1 -



A N N E X E E

DISPOSITIFS PERMETTANT L'ETUDE DES EMISSIONS

LUMINEUSES PRODUITES PAR UN LASER A RUBIS

Etude cinétique

- 1 - Etude à température ambiante

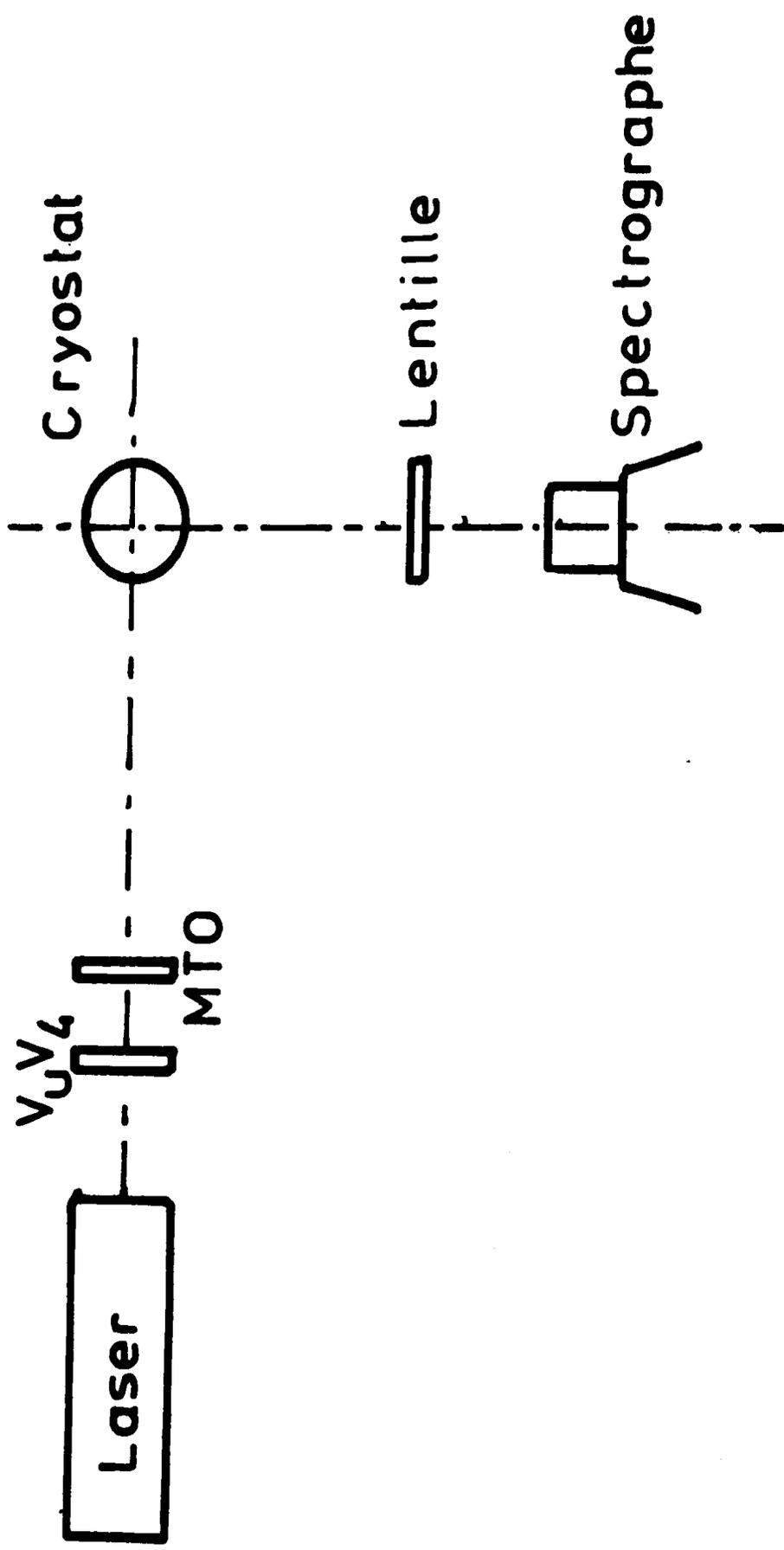
Le laser à rubis fournit une impulsion lumineuse dont l'énergie maximale est de 800 mJ et la durée de l'ordre de 20 ns. La [figure E1] représente le schéma expérimental.

L'émission de l'échantillon est étudiée normalement à la direction du faisceau laser ; elle est enregistrée grâce à un monochromateur "BAUSCH et LOMB" et à un photomultiplicateur RCA 1 P 21. Le signal transmis est étudié sur un oscilloscope TEKTRONIX 454. Ce dernier est déclenché par le signal laser, atténué par un filtre SOVIREL VUV4 de 2 cm d'épaisseur et transformé par un phototube RCA 925.

- 2 - Etude à 77 K

Le schéma expérimental est identique à celui de la [figure E1], excepté que l'échantillon est placé dans un cryostat sous azote liquide.

FIG E 2 -



Etude spectroscopique [figure E2]

Le laser à rubis irradie l'échantillon placé dans un cryostat à 77 K. L'émission de l'échantillon est étudiée normalement à la direction du faisceau laser. Elle est enregistrée soit par un spectrographe HILGER WATTS MEDIUM QUARTZ E 528 ouvert à $f/15$, soit par un spectrographe JARREL ASH CZERNEY TURNER équipé d'un réseau plan de 1 180 traits/mm.

Ces appareils sont munis de plaques KODAK 1 F pour le domaine de 4 200 à 6 900 Å, de plaques KODAK 1 N de 6 900 à 8 000 Å.

Le signal laser est atténué par un filtre SOVIREL VUV4 et par un filtre interférentiel MTO à 6 943 Å.

Echantillons

Les échantillons utilisés ont été confectionnés en silice de synthèse, quartz, "pyrex", plexiglass et polystyrène.

Le polystyrène a été préparé sous tube scellé à partir du monomère fraîchement distillé afin d'éviter toute impureté.

Ce dernier exempt de tout catalyseur de polymérisation a été placé pendant plusieurs semaines à l'abri de la lumière et à 30° C dans une étuve.

BIBLIOGRAPHIE 3ème PARTIE

- 1 - M. HAYASHI et K. KATSUKI, J. Phys Soc Japan, (1950), 2, 380 ;
(1952), 7, 599
- 2 - E. F. GROSS et N. A. KARRYEV, Dokl Akad Nauk SSS R, (1952), 84,
261 ; (1952), 84, 471
- 3 - S. NIKITINE, G. PERNY et M. SIESKIND, J. Phys, (1954), 15 (8),
185 ; CR Acad Sci (1954), 238, 67
- 4 - G. H. WANNIER, Phys Rev, (1937), 52, 191
- 5 - J. FRENKEL, Phys Rev, (1931), 37, 17
- 6 - a) R. J. ELLIOTT, Phys Rev, (1957), 108, 1402
b) R. J. ELLIOTT et R. LONDON, J. Phys chem Solids, (1959), 8, 382
- 7 - H. HAKEN, Fortschr Phys (1958), 38, 271 ; Halbleiter probleme,
Vol II, W. SCHOTTKY, éd. Vieweg, Berlin, (1955) ; J. Phys chem
Solids, (1959), 8, 166 ; Z Phys, (1959), 155, 223
- 8 - G. DRESSELHAUS, J. Phys chem Solids, (1955), 1, 14
- 9 - S. NIKITINE, Progress in Semiconductors, (1962), 6, 233
- 10 - N. F. MOTT, Trans Faraday Soc, (1938), 34, 500
- 11 - M. BALANSKI et I. BROSER, International Congress in Semiconduct
and Phosphors, Garmish-Partenkirchen (1956)

- 12 - G. DIEMER et W. HOOGENSTRAATEN, J. Phys chem Solids, (1957), 2, 119
- 13 - J. W. ALLEN, Proceedings on the Intern Conf on Semiconductors Physics, 435, Prague (1960)
- 14 - S. NIKITINE, J. B. GRUN et M. SIESKIND, Proceedings on the Intern Conf on Semiconductors Physics, 414, Prague (1960)
- 15 - A. CORET et S. NIKITINE, J. Phys, (1963), 24, 588
- 16 - A. CORET, Thèse Strasbourg (1965)
- 17 - A. A. LIPNIK, Soviet Phys Solid State (Engl Transl), (1962), 3, 1683
- 18 - B. GOODMAN et O. S. OEN, Phys chem Solids, (1959), 8, 291
- 19 - D. C. NORTHRUP et O. SIMPSON, Proc Roy Soc (London), (1958), 224, 377
- 20 - S. I. CHOI et S. A. RICE, Phys Rev Letters, (1962), 8, 410 ;
J. chem Phys, (1963), 38, 366
- 21 - R. S. KNOX, Theory of excitons, Solid State Physics, suppl, (1963), 5
- 22 - L. APKER et E. TAFT, Phys Rev, (1951), 81, 678
- 23 - M. H. HEBB, Phys Rev, (1951), 81, 702
- 24 - D. L. DEXTER et N. R. HELLER, Phys Rev, (1951), 84, 377
- 25 - Y. TOYOZAWA, Progr Theoret Phys (Kyoto), (1954), 12, 421
- 26 - M. TRILIFAJ, Czech J. Phys, (1959), 2, 446
- 27 - R. A. MILLER et N. F. BORELLI, Applied Optics, (1967), 6, 164

- 28 - N. V. VOLKOVA, Mekl Polim, (1970), 6 (5), 944
- 29 - O. ANANIIN, I. BYKOOSKII, M. MINAKOV et A. PERTOVSKII, Fiz Tverd Tela (Leningrad), (1971), 13 (11), 3465
- 30 - L. I. MIRKIN, Dokl Akad Nauk URSS, (1971), 201 (6), 1335
- 31 - J. C. YAMANAKA, T. SASAKI, M. HONGYO et Y. NAGUO, Nat Bur Stand (US) Spec Pub, (1971), 356, 104
- 32 - E. C. BOPONAI, Zh Prikl Spectrosk, (1971), 14 (3), 534
- 33 - J. P. MARTEEL, B. VIDAL et P. GOUDMAND, CR Acad Sc Paris, (1969), 268, 1188
- 34 - J. P. MARTEEL, B. VIDAL et P. GOUDMAND, CR Acad Sc Paris, (1970), 270, 457
- 35 - J. P. MARTEEL, D. E. A. Lille (1968)
- 36 - G. E. RINDONE, Luminescence in the glassy state, Luminescence of organic solids, (1966), Ed P. Golberg, Publ Académic Press, New York
- 37 - J. FRENKEL, Phys Rev, (1931), 37, 1276
- 38 - R. PEIERLS, Ann Phys, (1932), 13, 905
- 39 - R. BRAINSTEIN et N. OCKMAN, Phys Rev, (1964), 134, 1499
- 40 - J. J. HOPFIELD et J. M. WORLOCK, Phys Rev, (1965), 137, 1455
- 41 - S. NIKITINE, A. MYSYROWICZ, J. B. GRUN et R. HEIMBURGER, CR Acad Sc Paris, (1965), 261, 94

- 42 - R. LEVY, Doctorat es Sciences, Strasbourg, (1973)
- 43 - A. MYSYROWICZ, Doctorat es Sciences, Strasbourg, (1968)
- 44 - J. C. SLATER et W. SHOCKLEY, Phys Rev, (1936), 50, 705
- 45 - W. R. HELLER et A. MARCUS, Phys Rev, (1951), 84, 908
- 46 - D. L. DEXTER et W. R. HELLER, Phys Rev, (1951), 84, 337
- 47 - J. FRENKEL, Phys Rev, (1961), 37, 17
- 48 - J. FRENKEL, Phys Rev, (1961), 37, 1276
- 49 - E. F. GROSS et B. P. ZAKHARCENENYA, Doklady Akad Nauk URSS, (1953), 92, 265

CONCLUSION GENERALE

C O N C L U S I O N

G E N E R A L E

Les principaux résultats expérimentaux acquis dans ce travail peuvent se résumer de la façon suivante :

I) Les chimiluminescences observées dans la réaction de l'hydrogène atomique $H(^2S)$ sur les dérivés halogénés du tellure permettent l'observation de plusieurs systèmes de bandes.

Deux d'entre eux, $AO_u^+ - XO_g^+$ et $BO_u^+ - XO_g^+$ proviennent de l'émetteur Te_2 dont plusieurs nouvelles bandes ont été mises en évidence et classées. Les autres sont issues soit de $TeCl_2$, soit de $TeBr_2$ molécules triatomiques observées qu'en absorption jusqu'à nos jours. Dans le cas de la molécule triatomique $TeBr_2$ nous avons mis en évidence certaines fréquences de vibration ($\nu_a = 260 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_b = 193 \text{ cm}^{-1}$) et montré que la transition mise en jeu est ${}^1B_1 - {}^1A_1$.

II) L'étude de l'émission blanc-violet observée lors de la réaction de l'azote actif sur le tétrachlorure de tellure a permis l'observation suivant les conditions expérimentales :

1) du système $B^2\Sigma - X^2\Sigma$ et des bandes de queue de CN. L'analyse rotationnelle des bandes [1-1, 2-2, 3-3, 4-4] du système violet de CN est donnée.

2) d'une inversion partielle de population dans certaines raies des branches P des bandes [1-1, 2-2, 3-3, 4-4] du système $B^2\Sigma - X^2\Sigma$ de CN.

Une interprétation de la réaction est donnée :

- Il y aurait formation de CO dans son état $X^1 \Sigma$ à partir d'impuretés de CO_2 .
- La molécule NTe, serait formée dans son premier état quartet, par un phénomène de préassociation avec un état quartet instable formé à partir d'atomes dans leurs états fondamentaux.
- Cette molécule réagirait avec CO suivant la réaction, satisfaisant aux règles de WIGNER - WITNER.



- La molécule TeO, formée ainsi dans son état fondamental, ne donne aucune émission.

III) L'étude comparative des photoluminescences émises par la diazoanthrone et de ses photoproduits : bianthronyle, cyclohexyl-10 anthrone à celles émises à partir d'anthrone et de ses analogues, en particulier la phénylanthrone, a permis à l'aide des spectres d'absorption des espèces transitoires formées par photolyse par éclairs, d'attribuer soit à l'anthranol la fluorescence issue à partir de l'anthrone, de la diazoanthrone et du bianthronyle, soit au phénylanthranol celle issue de la phénylanthrone.

Les mécanismes réactionnels de formation de ces émetteurs faisant intervenir soit des radicaux de type diphenylméthyle (bande étroite et structurée), soit de type cétyle (bande large) sont discutés ainsi que la géométrie du phénylanthranol.

IV) L'étude des émissions lumineuses à caractère de fluorescence, émises par les matériaux vitreux transparents constituant les cellules d'analyse irradiées par un laser à rubis déclenché ont permis de mettre en évidence des absorptions multiphotoniques et la création d'excitons. L'intensité du phénomène est d'autant plus important que la substance irradiée est pure.

TABLE des MATIERES

T A B L E

D E S

M A T I E R E S

	Page
INTRODUCTION GENERALE	1
PREMIERE PARTIE	
CHAPITRE I - Etudes spectroscopiques de la chimiluminescence observée par action de l'hydrogène atomique H(2S) sur les dérivés halogénés du tellure.	6
CHAPITRE II - Réaction de l'azote activé sur le tétrachlorure de tellure.	24
ANNEXES et BIBLIOGRAPHIE	35
DEUXIEME PARTIE	
CHAPITRE III - Travaux antérieurs et rappels théoriques.	48
CHAPITRE IV - Etude spectroscopique des radicaux libres produits lors de la décomposition photochimique de la diazoanthrone et de ses dérivés apparents.	55

CHAPITRE	V - Photoluminescences de l'anthrone et de ses composés analogues.	71
----------	---	----

ANNEXES et BIBLIOGRAPHIE		96
--------------------------	--	----

TROISIEME PARTIE

CHAPITRE	VI - Rappel de quelques notions théo- riques sur l'émission de lumière dans les cristaux.	109
----------	---	-----

CHAPITRE	VII - Luminescence de courte durée des solides transparents vitreux irradiés par un laser à rubis déclenché.	116
----------	---	-----

ANNEXE et BIBLIOGRAPHIE		126
-------------------------	--	-----

CONCLUSION GENERALE		134
---------------------	--	-----